

**“PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL  
IMPURIFICADAS CON LITIO Y SU APLICACIÓN COMO  
SENSORES DE OXÍGENO E HIDRÓGENO”**

TÉSIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. ISMAEL ARTURO GARDUÑO WILCHES

TUTOR

Dr. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN  
Dr. ARMANDO ORTIZ REBOLLO<sup>†</sup>



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Resumen

Dada la importancia que los sensores tienen en nuestras vidas, así como la necesidad de mejorar los ya existentes o producirlos de maneras más económicas, esta tesis tiene como objetivo el de llevar a cabo depósitos de óxido de níquel por medio de la técnica de rocío pirolítico y llevar a cabo la impurificación de los mismos con átomos de litio, para posteriormente utilizarlos con el fin de sensar oxígeno en aire, e hidrógeno en una mezcla de aire e hidrógeno. Para ello muestra el camino seguido para obtener los depósitos deseados sobre sustratos de alúmina (los cuales son de gran importancia en la producción de sensores de gas), así como para llevar a cabo la impurificación con litio de los mismos. Una vez obtenidos los parámetros de depósito, se hace un estudio de algunas de las propiedades de las películas obtenidas en función de la concentración de litio utilizada, tales como su estructura, ancho de la brecha prohibida y composición química, así como algunas de sus propiedades eléctricas tales como la conductividad eléctrica y la energía de activación de la misma, dentro de otras. Como resultado de estas pruebas se encuentra que la estructura interna de las películas obtenidas es la del NiO (cúbica centrada en las caras) y que el tamaño de grano promedio no cambia al aumentar la concentración de litio (~80nm). Así mismo el ancho de la brecha prohibida no presenta ninguna dependencia con la concentración de litio, manteniéndose en ~3.6eV, en tanto que la transmisión óptica disminuye con el litio debido a la absorción por cargas libres. La composición química indicó concentraciones de litio de 0%, 5.6%, 10.8% y 14.1% al utilizar concentraciones en la solución de partida de 0%, 20%, 40% y 60%, respectivamente; no se encontraron rastros de litio metálico ni de óxido de litio, así como de otros compuestos posibles que pueden llegar a formar los elementos Ni, O y Li. La caracterización eléctrica muestra una disminución de la resistividad debida a la incorporación del litio; también muestra, a temperaturas por encima de los 400K para las muestras sin litio y de los 200K para las muestras impurificadas, una energía de activación de la conductividad eléctrica de 1.06eV y 0.2eV, respectivamente, mostrando la conveniencia de utilizar litio con el fin de promover la conducción eléctrica a una menor temperatura. Por debajo de la temperatura de 200K se tiene un fenómeno de conducción distinto relacionado con la activación de la movilidad de los portadores de carga, cuyas energías de activación son del orden de 0.01eV. Posteriormente se deposita platino en la superficie, con el fin de que funcione como catalizador; se determina su concentración mediante EDS. Una vez caracterizado el material, éste es utilizado para producir sensores de gas que son expuestos, en distintas pruebas, a una atmósfera de aire seco y a una atmósfera en la que se tiene una mezcla de aire e hidrógeno. En estas pruebas se espera que el contacto con los distintos gases modifique la resistencia eléctrica de los sensores, cuyo cambio es utilizado como señal de salida. De éstas se observa la disminución de la resistencia eléctrica de los sensores en presencia de aire, y un aumento en la misma cuando hay hidrógeno presente en la atmósfera, probando que la conductividad de las películas es llevada a cabo por portadores de carga positivos. También se estudian los efectos del uso de litio en la respuesta de los sensores, de donde se determina que el uso de concentraciones menores al 15% permite mejorar la respuesta, en tanto que el uso de concentraciones superiores se vuelve perjudicial, debido al incremento de la

porosidad del material sensible, que afecta directamente la sensibilidad y el tiempo de reacción al producir un efecto de difusión activado. El hecho de utilizar platino como catalizador no mejoró la sensibilidad en el momento de sensar oxígeno, pero sí permitió reducir los tiempos de respuesta; en contraste, al sensar hidrógeno las sensibilidades se vieron sustancialmente mejoradas, logrando también tener mayores sensibilidades con menores temperaturas de trabajo, lo cual hace más rentable el uso de estos sensores, pues el consumo de energía para calentarlo es menor. Por último se establecen las relaciones entre la concentración a la que se encuentra el hidrógeno en la mezcla y la sensibilidad del material, obteniéndose relaciones lineales para el sensor sin litio y para aquel con depósito de platino, que van de acuerdo con la teoría de Langmuir. En este último caso el sensor impurificado sin platino mostró una relación potencial debida a la influencia de la difusión activada en los poros de la película. Este trabajo presenta como una de sus principales contribuciones el determinar e indicar las condiciones de depósito necesarias para crecer óxido de níquel, tanto puro como impurificado con litio, sobre sustratos de alúmina. En ocasiones anteriores se han producido sensores de óxido de níquel utilizando el rocío pirolítico, sin embargo en ninguno se han utilizado sustratos de alúmina; a su vez, mediante depósito por láser pulsado se han producido sensores de hidrógeno basados en NiO, mas estos utilizan sustratos de silicio y no impurifican las películas con litio, comparando nuestros resultados con los de este trabajo las mejoras en el tiempo de reacción y la sensibilidad son importantes. De aquí que nuestro trabajo presente como novedades el producir sensores basados en NiO y Li:NiO, algunos de ellos con platino depositado en la superficie como catalizador, utilizando la técnica de rocío pirolítico y sustratos de alúmina, que son capaces de sensar oxígeno presente en aire e hidrógeno en una mezcla de aire e hidrógeno en un intervalo que va de las 4000 ppm a las 35000 ppm; haciéndolos adecuados para su uso en casos tales como una fuga de hidrógeno dentro de laboratorios.

Dedico este trabajo a todos aquellos que estuvieron a mi lado a lo largo de todo este tiempo, particularmente a los que ya no están.

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1: Sensores químicos de gas</b>	<b>5</b>
1.1 Sensores	5
1.2 Sensores químicos basados en semiconductores	6
1.2.1 Teoría de bandas y estados superficiales	7
1.2.2 Doblamiento de bandas	9
1.2.3 Fenómenos de adsorción: fisisorción y quimisorción	11
1.2.4 Isoterma de Langmuir	13
1.2.5 Porosidad	17
1.3 Caracterización de sensores: sensibilidad y velocidad de reacción	18
1.4 Catalizadores	22
1.5 Resumen	24
<b>Capítulo 2: Óxido de níquel y depósito de películas delgadas mediante rocío pirolítico</b>	<b>25</b>
2.1 Óxido de níquel	26
2.2 Rocío pirolítico neumático	30
2.3 Resumen	34
<b>Capítulo 3: Obtención de NiO mediante rocío pirolítico y caracterización del material</b>	<b>37</b>
3.1 Obtención de NiO y Li:NiO	38
3.1.1 Primeros parámetros de depósito: crecimiento de películas de NiO sobre sustratos de vidrio Pyrex	38
3.1.2 Crecimiento de películas de NiO sobre sustratos de alúmina y su caracterización por difracción de rayos-x	42
3.2 Impurificación con litio de las películas de óxido de níquel: estudios mediante difracción de rayos-x y microscopía electrónica de alta resolución	44
3.3 Composición química y caracterización eléctrica y óptica	49
3.3.1 Pruebas de ERDA-RBS y XPS	49
3.3.2 Caracterización óptica: transmitancia y gap óptico	54
3.3.3 Caracterización eléctrica: resistencia eléctrica como función de la concentración de litio y obtención de la energía de activación de la conductividad eléctrica	57
3.4 Depósito de platino	63
Resumen	63
<b>Capítulo 4: Depósito y caracterización de sensores</b>	<b>65</b>
4.1 Depósito de sensores	65
4.2 Caracterización de sensores: método dinámico	66
4.3 Resultados y análisis: primera prueba a distintas concentraciones de litio y distintas temperaturas de trabajo	68
4.4 Resultados y análisis: segunda prueba a distintas concentraciones de litio y distintas temperaturas de trabajo	74
4.5 Resultados de las primeras dos pruebas para los sensores con depósito de platino como catalizador	78
4.6 Resultados y análisis: tercera prueba a distintas tasas de flujo de hidrógeno	81
Resumen	84
<b>Conclusiones</b>	<b>86</b>

<b>Apéndices</b>	<b>88</b>
<b>Apéndice 1: Generación de bandas de estados electrónicos en cristales iónicos</b>	<b>88</b>
<b>Apéndice 2: Isoterma BET</b>	<b>92</b>
<b>Apéndice 3: Presentaciones en congresos y publicaciones</b>	<b>94</b>
<b>Referencias</b>	<b>101</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>105</b>

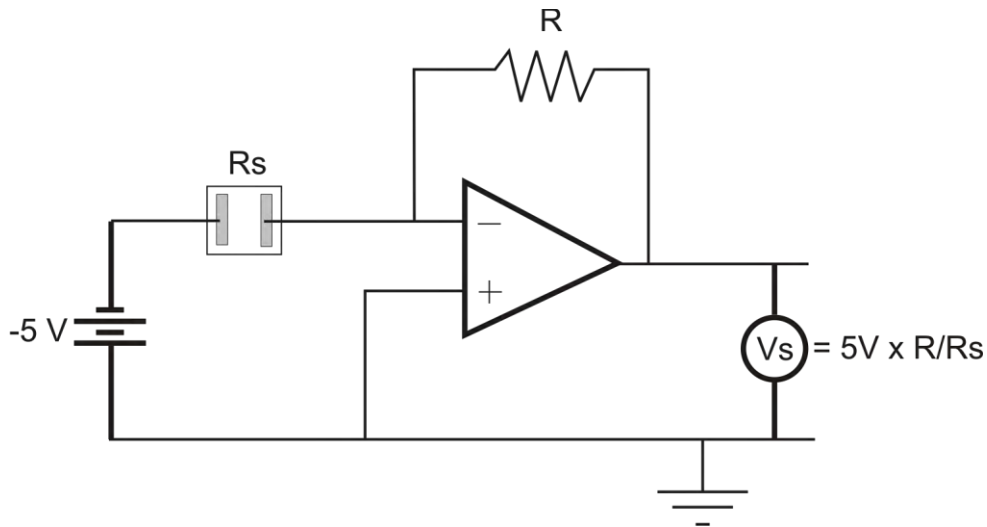
## Introducción

Dadas las limitantes físicas que los seres humanos tenemos para poder conocer el ambiente que nos rodea, nos hemos visto en la necesidad de crear herramientas que nos permitan superarlas y poder conocer así todo aquello que queda fuera de nuestra percepción. Estas herramientas son las que conocemos como sensores y, como su nombre lo indica, son herramientas que nos permiten sentir o hacer perceptible ese mundo que no podemos percibir con nuestros sentidos. De modo que ahora contamos con herramientas mediante las cuales podemos “ver” otras longitudes de onda, podemos diferenciar qué superficie es más rugosa que otra o en qué frecuencia sonora se comunican los delfines, o los perros. Sin embargo, con el uso de las nuevas tecnologías que nos permiten procesar y analizar las señales provenientes de estos sensores, también hemos sido capaces de llevar el uso de estos a otros niveles pues les hemos dado aplicación en prácticamente todos los aspectos de nuestra vida, desde lo más común como lo es el encender la televisión sin necesidad de levantarnos de la cama, hasta aplicaciones médicas o industriales que nos permiten detectar arritmias en los latidos del corazón o detectar la fuga de un gas venenoso producto de un proceso de manufactura.

Dentro de la gran variedad de sensores que existen, se tienen aquellos que son utilizados para detectar gases, los cuales son utilizados también en varios aspectos. Algunos ejemplos de sus usos se dan en los motores de los autos, que cuentan con sensores de oxígeno y monóxido de carbono, y que con base en sus lecturas la computadora del auto regula la entrada de gasolina y aire, o los detectores de humo que en los edificios y en las residencias son utilizados para prevenir incendios. En la industria los sensores de gas son utilizados para detectar fugas o controlar la concentración de un determinado gas durante un proceso de producción. Existen diversas técnicas para sensar gases, tales como el uso de sensores catalíticos, que utilizan un catalizador para promover la combustión de los gases a detectar, la energía liberada en esta reacción eleva la temperatura de un resistor de platino, modificando su resistencia eléctrica, la cual funciona como señal de salida del sensor; los de absorción en infrarrojo, que utilizan un haz dicromático que se hace incidir sobre una muestra del gas, una de las longitudes de onda es tal, que se encuentra dentro del espectro de absorción del gas deseado, de modo que la diferencia de intensidades antes y después de atravesar el gas es proporcional a la concentración del gas que se desea detectar; los electroquímicos, que tienen dos electrodos sumergidos en un electrolito, uno de los cuales está expuesto a los distintos gases, de modo que al reaccionar con ellos cambia su carga neta y provoca el transporte de iones dentro del electrolito, esta corriente es registrada y correlacionada con la concentración del gas, y los de estado sólido, que cambian su conductividad eléctrica cuando intercambian cargas al reaccionar con los distintos gases de la atmósfera que los rodea. Estas técnicas, dentro de otras, son producidas de manera comercial por empresas como Honeywell y SIEMENS INC. [1,2]. Dentro de los distintos tipos de sensores de gas los sensores de estado sólido basados en semiconductores se han convertido en algunos de los más populares debido a su tiempo de vida, que puede extenderse hasta diez años, y por los bajos costos de producción, pues los métodos utilizados suelen ser los mismos que aquellos utilizados en la elaboración de circuitos integrados, y



requieren de relativamente pocos componentes externos al sensor para procesar la señal: uno de los circuitos mas sencillos utilizados para procesar la señal del sensor es el de la figura 1.



**Figura 1:** Circuito utilizado para detectar y amplificar la señal de salida de un sensor. El voltaje de salida  $V_s$  es igual al voltaje de entrada amplificado por un factor que depende de la resistencia  $R_s$  del sensor.

Uno de los sensores de estado sólido más populares, y el que impulsó el uso de estos en la década de 1980, es el llamado *Taguchi Gas Sensor (TGS)*, que fue producido y comercializado por primera vez por la empresa FIGARO ENGINEERING INC. [3], y actualmente por otras empresas como FIS INC. y Applied Sensor [4,5], dentro de otras. Este sensor utiliza como material activo al óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y ha mostrado ser capaz de detectar concentraciones pequeñas de distintos gases tales como el  $\text{NO}_2$ , y el CO [6,7].

Tal como lo plantea Barsan[8] un sensor de estado sólido se compone de una película sensible, depositada sobre un sustrato provisto de electrodos para la medición de la propiedad eléctrica; el dispositivo debe de contar con un calentador propio, separado de la película activa y de los electrodos. Lo anterior implica una serie de pormenores que deben de ser resueltos con el fin de obtener un sensor adecuado, pues suele ser necesario utilizar sustratos químicamente estables tales como el silicio, el óxido de silicio o la alúmina, con el fin de evitar que se descompongan o alteren la medición, y encontrar los electrodos adecuados, ya que en ocasiones los contactos metal semiconductor pueden provocar efectos rectificadores que alteren el comportamiento de los sensores. Todo lo anterior, aunado a que este tipo de sensores también poseen algunas limitantes, conlleva a seguir investigando sobre nuevas formas de producir sensores cada vez más eficientes y económicos. Dentro de las principales limitantes que tienen los sensores de estado sólido se encuentra la selectividad, que es la capacidad de discernir con qué gas de todos los presentes en la atmósfera está interactuando, lo anterior se debe a que dos gases pueden tener el mismo efecto en el sensor, incapacitándonos a la hora de querer reconocer cuál de los dos fue el responsable del cambio. Otra de las limitantes es la de tener tiempos de respuesta y recuperación prolongados, así como una pobre reproducibilidad de las mediciones, las cuales se deben principalmente a la

porosidad de las películas, lo anterior los incapacita para ser utilizados de forma continua, y hace que requieran de una constante calibración. De todo lo anterior se tiene que otros materiales tales como el óxido de zinc [9] o el óxido de titanio [10], así como el óxido de níquel, hayan sido estudiados también en sus propiedades como sensores de gas. Dentro de estos materiales, el óxido de níquel ha mostrado ser un buen candidato como película activa, tanto por la buena respuesta que tiene ante distintos gases oxidantes y reductores tales como CO, H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y formaldehído[11–14], como por su alta estabilidad química, bajos costos de producción y la capacidad de modificar algunas de sus propiedades eléctricas mediante la impurificación con elementos tales como el litio[15,16].

Dada la necesidad de desarrollar nuevas formas de sensar gases, así como de mejorar las ya existentes, en este trabajo planteamos como hipótesis, y objetivo principal, el producir un sensor de óxido de níquel impurificado con litio, utilizando la técnica de rocío pirolítico, que sea capaz de detectar oxígeno en aire, e hidrógeno en una mezcla de aire y oxígeno. Con esto se espera aprovechar la técnica de rocío pirolítico para producir sensores de gas con un menor costo, debido a que no se utilizan sistemas de vacío, y un menor tiempo de producción, pues no se requieren de tiempos prolongados de secado y puede no requerir de tratamientos térmicos posteriores al depósito. A su vez esperamos que la impurificación con litio permita mejorar tanto los tiempos de respuesta de los sensores obtenidos como su sensibilidad.

Para cumplir este objetivo fue necesario plantear una serie de objetivos particulares. El primero de ellos, y el más importante, es el de crecer películas de óxido de níquel sobre sustratos de alúmina. Esto se debe a que el producir un sensor requiere de crecer las películas activas sobre sustratos estables, con el fin de que estos últimos no se degraden al ser expuestos a las altas temperaturas de trabajo (200°C – 500°C) y a los distintos gases, que suelen ser reactivos. La alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el sustrato más utilizado en sensores de gas pues es un compuesto químicamente muy estable, capaz de soportar altas temperaturas y muy difícil de degradarse en contacto con otras especies. De aquí que se vuelva primordial el depósito sobre este tipo de sustratos.

El siguiente objetivo particular es el de impurificar el óxido de níquel con átomos de litio, con lo que buscaremos modificar algunas de las propiedades del material tales como su conductividad eléctrica y la energía de activación de la misma, esperando que nos ayude a mejorar las propiedades de los sensores producidos.

Cuando se haya impurificado el material buscaremos estudiar el cambio en algunas de las propiedades del óxido de níquel como función de la cantidad de litio incorporado. Tal es el caso de la composición química, que nos permitirá tener control sobre la cantidad de litio que se incorpora en las películas; los cambios en el tamaño de grano promedio de los cristales, del gap óptico del material y de la transmisión óptica; así como estudiar la energía de activación de la conductividad eléctrica del material impurificado y sin impurificar, y los cambios en la propia conductividad eléctrica como función de la concentración de litio. Como objetivo extra se añade el

depósito de platino en la superficie de las películas, utilizando la misma técnica de depósito, y buscando utilizarlo posteriormente como catalizador para mejorar la respuesta de los sensores.

Una vez conocidas algunas de las propiedades de las películas obtenidas el siguiente objetivo será el de producir sensores que, al caracterizarlos exponiéndolos primero a una atmósfera de aire y después a una atmósfera que sea una mezcla de aire e hidrógeno, nos permitan conocer el comportamiento de algunas de sus propiedades como función de la temperatura de trabajo y de la cantidad de litio incorporada, para por último buscar establecer una relación entre el cambio en la propiedad del sensor y el cambio en la constitución de la atmósfera que lo rodea, lo cual dará a conocer la forma de una curva de calibración.

Con base en todo lo anterior es que enfocamos el primer capítulo de esta tesis a describir el funcionamiento de los sensores con los que habremos de estar trabajando, definiendo los conceptos y variables involucradas, y explicando cómo es que estas afectan el comportamiento de los sensores. El segundo capítulo busca exponer, en su primera mitad, las propiedades generales del óxido de níquel y de cómo se espera que el litio las modifique; en la segunda mitad éste hablará de la técnica de depósito, de sus propiedades y de la forma en la que estas se relacionan e influyen en el crecimiento de las películas. En el tercer capítulo habremos de mostrar el camino seguido para obtener los depósitos de óxido de níquel sobre los substratos de alúmina, así como los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones que habrán de permitirnos estudiar el cambio en sus propiedades como función de la cantidad de litio incorporada en ellos. En el cuarto capítulo hablaremos de cómo fueron producidos y caracterizados los sensores, así como de los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones llevadas a cabo en ellos. Y, por último, damos a conocer en la última sección las conclusiones a las cuales llegamos a lo largo del trabajo realizado.

## **Capítulo 1: Sensores químicos de gas**

El cuerpo humano posee la capacidad de percibir e interactuar con su entorno por medio de lo que llamamos sentidos: oído, olfato, vista, gusto y tacto; sin embargo estos sentidos tienen sus limitaciones, ya que solo nos es posible ver las longitudes de onda de una pequeña parte de la región del espectro electromagnético, escuchar solo un intervalo de frecuencias sonoras, o determinar, hasta cierto punto, si una superficie es más o menos rugosa que otra, esto quiere decir que no podemos afirmar si la superficie de un vidrio es más rugosa que la de un cuarzo, pues de acuerdo a nuestro sentido del tacto ambas son lisas, y sin embargo pueden ser superficies muy distintas. Estas limitaciones nos han llevado a crear nuevas formas de percibir, o sentir, el mundo que nos rodea, esto lo llevamos a cabo mediante el uso de materiales o dispositivos que cambian alguna de sus propiedades al ser expuestos a distintas condiciones. Por ejemplo, si aplicamos un voltaje a un cristal de cuarzo, éste comienza a vibrar con una frecuencia determinada o, si aplicamos calor a la punta de una unión de dos metales distintos, podemos obtener una diferencia de potencial en el otro extremo. Utilizando estos dos fenómenos se puede determinar el espesor de una película delgada, o la temperatura de un sistema. A los dispositivos utilizados para percibir el mundo les llamamos sensores, y serán su clasificación y funcionamiento, en particular el de los sensores químicos de gas, los puntos a tratar en este capítulo.

### **1.1 Sensores**

Un sensor es definido como aquél material o dispositivo que cambia alguna de sus propiedades como respuesta a un estímulo, que a su vez se debe a un cambio del entorno en el que se encuentra. Al cambio en el entorno se le llama señal de entrada, y es la propiedad que queremos medir o hacer perceptible (mesurando); así mismo, al cambio en la propiedad del sensor se le llama señal de salida (medición), y es el valor que será perceptible a nuestros sentidos, ya sea medido directamente o procesado de alguna forma.

El mesurando puede ser clasificado dentro de nueve grupos principales: acústico, biológico, químico, eléctrico, magnético, mecánico, óptico, de radiación, y térmico. Y es con base en el tipo de mesurando que se clasifica o da nombre a cada sensor: sensor óptico, sensor químico, sensor térmico, etc. Cada uno de estos grupos está relacionado directamente con los tipos de estímulos antes mencionados, pero aun los mismos grupos pueden tener subdivisiones pues, por ejemplo, un sensor óptico puede ser capaz de detectar cambios en la intensidad de la luz o cambios en la frecuencia de la misma. Dentro de la gran gama de sensores que es posible obtener haciendo uso de los distintos fenómenos que se conocen, nosotros habremos de centrar nuestra atención en los sensores químicos de gases y, dentro de éstos, en aquellos que utilizan semiconductores como material sensible.

## 1.2 Sensores químicos basados en semiconductores.

Un sensor químico, como su nombre lo indica, utiliza señales químicas como estímulo para modificar alguna de sus propiedades. Estas señales son producidas al llevar a cabo una reacción química entre el material sensible y el material a sensar (en nuestro caso el gas que se desea medir), reacción que por sí misma implica un intercambio de electrones entre ambos materiales. Entonces, como por cada partícula del gas que reacciona se tiene un cierto número de cargas intercambiadas, y se conoce cómo alteran estas cargas la propiedad del material sensible, entonces es posible establecer una relación directa entre el cambio de la propiedad alterada y la cantidad o tipo de partícula con la que se llevó a cabo el intercambio de carga.

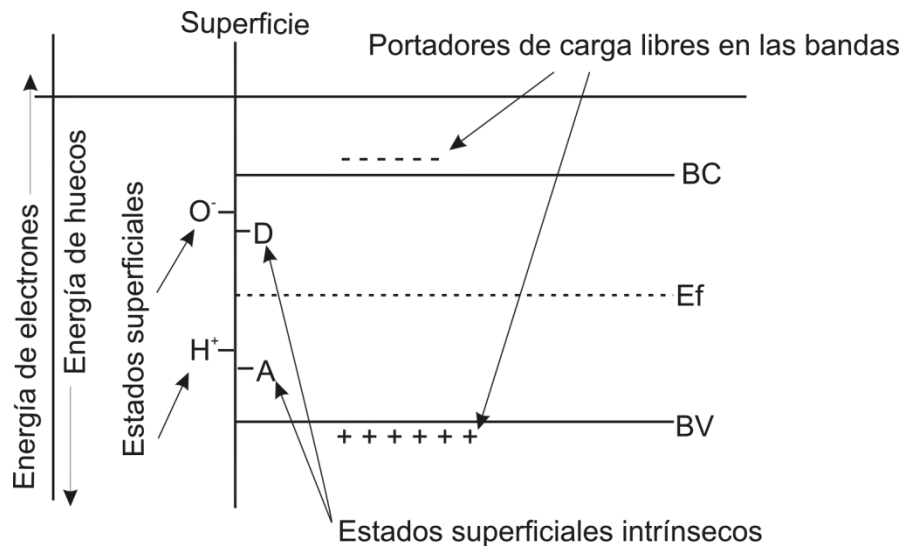
Los intercambios de carga en un sensor químico se dan directamente en las superficies que están expuestas al gas, lo cual se debe a que los átomos en la misma, al no tener todos sus enlaces saturados debido a la ausencia de uno o más vecinos, son susceptibles a reaccionar con las partículas que componen el gas, con el fin de satisfacer todos sus enlaces.

Como consecuencia, la propiedad que se ve alterada al realizarse el intercambio de carga es la conductividad eléctrica, pues ésta depende directamente del número de portadores de carga que se encuentren en la película sensible, de modo que se verá aumentada o disminuida dependiendo de si ésta cedió o recibió una carga al realizar el enlace. Aún cuando este fenómeno ocurre en todos los materiales, en algunos de ellos el cambio en la resistencia eléctrica es despreciable, tal es el caso de los metales, en donde la cantidad de electrones atrapados o entregados por las partículas del gas es muy pequeño comparado con el número de electrones libres dentro del material; también, en algunos materiales no es fácil alterar la conductividad, como es el caso de los aislantes, donde la dificultad para excitar electrones a la banda de conducción implica una cantidad muy pequeña de portadores de carga libres, lo cual hace que la resistencia eléctrica tenga valores grandes y que sus cambios sean difíciles de medir. En el caso de los semiconductores, la relativa facilidad con la que se promueven los electrones a la banda de conducción permite mantener dentro de ésta un número de portadores de carga que, al intercambiarse con el gas, la diferencia entre el número inicial y final de estos portadores respecto del número inicial es de un valor que podemos considerar medible. Entonces es por la facilidad con la que se puede modificar la conductividad de un semiconductor, y por la capacidad de detectar los cambios en la misma, que estos materiales son los más utilizados como película activa en sensores de gas, ayudándonos en la detección de la presencia de algún elemento o molécula dentro de una mezcla de gases, e incluso en la determinación de la concentración a la que éste se encuentra dentro de la misma.

Para poder determinar la relación existente entre el cambio en las propiedades del material, que en nuestro caso será la conductividad o resistividad eléctrica, y la cantidad de partículas presentes en el gas, es necesario saber con más detalle lo que ocurre en la superficie, esto es, los fenómenos que provocan el cambio en la conductividad, y los fenómenos que gobiernan en la interfaz entre el sólido y el gas, llamados de adsorción. De todo esto es de lo que hablaremos en las secciones siguientes.

## 1.2.1 Teoría de bandas y estados superficiales

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para el caso de un cristal infinito, la periodicidad de la energía potencial permite determinar la energía de los estados electrónicos de los átomos que componen un cristal. Como parte del resultado es posible observar la generación de bandas de energías permitidas que pueden traslaparse, o pueden estar separadas unas de otras por brechas prohibidas de energía. De lo anterior es posible determinar si el material es un conductor o un aislante pues, suponiendo una temperatura absoluta del sistema igual a cero, y sabiendo que los electrones ocupan estas bandas buscando tener la menor energía, se tiene que si la última banda no se encuentra completamente llena de electrones, el material se comporta como un conductor eléctrico, y a esta banda se le llama de conducción; en tanto que, si la última banda ocupada por electrones se encuentra completamente llena, el material se comporta como un aislante eléctrico, o un semiconductor, dependiendo del tamaño de la brecha de energía prohibida que separa a ésta de la siguiente banda de energía permitida, en este caso a esta banda de energías permitidas se le llama de valencia y a la siguiente banda de estados permitidos se le llama de conducción. Cabe mencionar que existen distintos tipos de semiconductores tales como elementales (Si, Ge), compuestos (AsGa), óxidos metálicos, etc., y que todos estos se encuentran agrupados en dos categorías que distinguen el tipo de conductividad eléctrica en *tipo n*: que depende de que ésta sea llevada a cabo por electrones, que se consideran libres al estar en la banda de conducción, y *tipo p*: que implica que la conductividad es llevada a cabo por huecos, que son estados electrónicos disponibles en la banda de valencia y se comportan como portadores de carga positivos (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Bandas de energías prohibidas y permitidas, y posición de algunos de los estados superficiales respecto de los bordes de las bandas de valencia y conducción.

En los distintos materiales la conductividad eléctrica queda determinada por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = qn\mu \quad (1.1)$$

$$\sigma = q(p\mu_p + n\mu_n) \quad (1.2)$$

Donde la primera es utilizada cuando la conductividad es llevada a cabo por un solo tipo de portador de carga, siendo  $q$  la carga del portador,  $\mu$  su movilidad y  $n$  su concentración. Y la segunda es utilizada cuando ambos tipos de portadores de carga contribuyen a la conductividad eléctrica, en este caso ambos portadores tienen cargas iguales pero de signo opuesto, y movilidades y concentraciones distintas, de modo que la conductividad puede ser alterada al modificar la concentración de los portadores de carga libres. En el caso de aislantes y semiconductores la ecuación (1.2) suele ser la más conveniente debido a que pueden existir ambos tipos de portador, sin embargo, en casos como el del óxido de níquel, y más aún en el caso de ser impurificado con litio, como habremos de ver más adelante, la cantidad de portadores de carga positivos es muy superior a la de los negativos, haciendo que la contribución de las cargas negativas a la conductividad eléctrica sea prácticamente despreciable, y la ecuación acaba reduciéndose a la (1.1), que será la que utilizaremos en nuestro análisis.

La formación de las bandas de energía depende del tipo de aislante o semiconductor, ya que los enlaces entre los átomos que los forman pueden ser del tipo covalente (como en el caso del Si o Ge) o iónico (como en el caso del NaCl). En el caso del óxido de níquel, que es un óxido metálico cuyos enlaces son del tipo iónico. La formación de las bandas de estados electrónicos se describe por la teoría desarrollada por Seitz, Mott y Gurney, de la cual hablamos con algún detalle en el apéndice 1, y de la cual nos es de gran interés la obtención de los llamados estados superficiales, que pueden ser obtenidos de dos formas: la primera de ellas es intrínseca, esto es, que son estados generados por la mera ruptura de la simetría del material en la superficie, a estos estados habremos de llamarles por ello intrínsecos; la segunda se debe a la presencia de estados electrónicos pertenecientes a átomos o moléculas ajenos al material (figura 1.1), y que en nuestro caso pertenecen a los distintos gases que componen la atmósfera que rodea al material. A estos últimos estados bien podríamos llamarles extrínsecos, sin embargo, dado que las partículas a las que pertenecen son aquellas a las que deseamos sensar, y dada su importancia en la modificación de la conductividad eléctrica del material, habremos de referirnos a ellos únicamente como estados superficiales.

Como ya se ha mencionado, los estados superficiales son importantes porque están directamente relacionados con las partículas que querríamos sensar, sin embargo, los estados superficiales intrínsecos aún tienen un papel que cumplir, pues éstos son los que habrán de determinar los centros de adsorción de las partículas del gas. El hecho de que se encuentren en la superficie implica que tienen uno o varios enlaces no saturados, esto es, en el caso de que se encuentren en una cara será un enlace el que no esté satisfecho, cuando se encuentren en una arista serán dos enlaces no satisfechos, y estando en un vértice serán tres los enlaces no satisfechos. Lo anterior implica que estos átomos en la superficie del cristal tienen una carga neta que genera localmente un campo eléctrico tal, que cuando las partículas del gas circundante se acercan, sus nubes electrónicas se ven atraídas o repelidas dependiendo de la carga. Esto genera un momento dipolar en la partícula del gas y por medio de éste se establece un enlace de Van der Waals con las partículas de la superficie del material, en este punto se dice que la partícula se encuentra adsorbida, o más bien fisisorbida, a la superficie.

Como habremos de estudiar en secciones posteriores, la temperatura a la que se encuentra el sistema juega un papel importante, pues habrá de permitir tanto la desorción de la partícula adsorbida como la difusión de la misma sobre la superficie del sólido. Sin embargo, también es posible que la temperatura promueva el intercambio de cargas entre el cristal y la partícula adsorbida, satisfaciendo así el enlace no saturado de los átomos en la superficie del cristal y llevando al sistema a un estado de menor energía. En este punto se dice que la partícula se ha quimisorbido a la superficie.

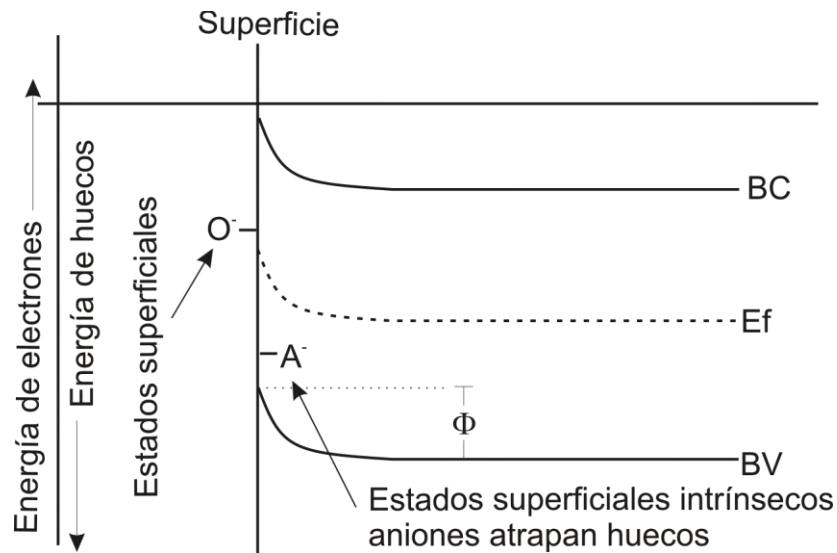
## 1.2.2 Doblamiento de bandas

Al ser los estados superficiales, tanto intrínsecos como extrínsecos, estados cuya energía se encuentra dentro de la brecha prohibida, estos cumplen la función de estados aceptores o donadores, de modo que la forma en la que la conductividad eléctrica del material se ve afectada depende directamente de su tipo (tipo  $p$  o tipo  $n$ ). Debido a que el óxido de níquel es un material con conductividad del tipo  $p$  [17,18], enfocaremos la siguiente discusión al estudio de cómo los estados superficiales modifican la conductividad de un material con este tipo de conductividad.

Tratándose de un cristal iónico con conductividad del tipo  $p$ , los aniones serán los átomos que provean los estados superficiales intrínsecos con mayor relevancia. Estos, al no estar completamente rodeados de cationes, presentan una carga neta negativa, que habrá de actuar sobre los portadores de carga positivos (huecos) que contribuyen a la conductividad del material. Este estado será capaz de atrapar a uno de estos huecos con el fin de ver alcanzada su neutralidad eléctrica local, lo cual tiene como consecuencia la disminución de la conductividad eléctrica del cristal. Visto de manera global, el atrapar todas estas cargas positivas provoca una acumulación de carga positiva en la superficie del óxido que a su vez genera un campo eléctrico que repele a los huecos que, del interior del cristal, quieren acercarse a la superficie. En la estructura de bandas esto se traduce como un doblamiento de los bordes de las bandas de valencia y de conducción; en este caso, el doblamiento se lleva a cabo hacia menores energías debido a que la carga acumulada en la superficie es positiva. En el caso de ser negativa la carga acumulada el doblamiento se llevará a cabo hacia mayores energías, tal como ocurre, por ejemplo, cuando un átomo o molécula de hidrógeno reacciona con la superficie, removiendo un electrón del material obteniendo una carga negativa y doblando los bordes de las bandas de valencia y conducción hacia mayores energías (figura 2). Aún cuando los estados superficiales intrínsecos, modifican la estructura de bandas y la conductividad del mismo, esta contribución no suele ser considerable respecto a la conductividad total y no sufre de cambios una vez que el material ya ha sido constituido. En cambio, la densidad de los estados superficiales debidos a especies atómicas adsorbidas en la superficie del material dependen, como veremos más adelante, de la presión parcial de estas especies en la atmósfera que rodea al material y de la temperatura a la que este último se encuentra; de modo que el hecho de cambiar su concentración implicará un cambio en la densidad de estados superficiales y como consecuencia un cambio detectable en la conductividad eléctrica del material.



Esto es lo que nos permite utilizar a algunos óxidos metálicos, y en particular al óxido de níquel, como sensores de gas.



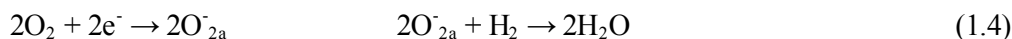
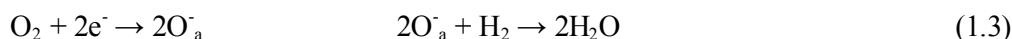
**Figura 1.2:** Doblamiento de las bandas de valencia y de conducción, así como del nivel de Fermi en la superficie del semiconductor, debido a la presencia de átomos de oxígeno quimisorbidos en la superficie.

Como se menciona en el apéndice 1, los estados electrónicos de las especies adsorbidas en la superficie se encuentran dentro de la banda prohibida de energía, en este punto pueden ocurrir dos cosas: que su energía se encuentre por encima o que se encuentre por debajo de la energía de Fermi del cristal. Para el caso en el que el átomo es capaz de aceptar un electrón, si este se encuentra debajo de la energía de Fermi los electrones del material buscarán *saltar* al átomo sin necesidad de añadir energía al sistema, si se encuentra por encima de la energía de Fermi, será necesario añadir energía al sistema con el fin de provocar el intercambio de electrones. En ambos casos, conforme estos átomos toman electrones del material, conforman una capa cargada negativamente que elevará la energía de los estados electrónicos tanto del material como de las nuevas partículas adsorbidas, esto se traduce en una barrera de potencial de altura  $\Phi (=qV)$  respecto del borde de la banda de valencia (figura 2), que al incrementarse impide que nuevos electrones sean intercambiados, hasta un punto en donde la energía térmica no es suficiente para promover el intercambio de carga, de modo que este proceso se ve interrumpido. En este momento, se habrá alcanzado la estabilidad en el cambio de la conductividad del material, hasta que las condiciones de presión parcial del gas a detectar o la temperatura del sensor se vean modificadas y cambie la densidad de partículas quimisorbidas en la superficie.

En el caso en el que las partículas adsorbidas sean donadoras de electrones, si se encuentran por encima de la energía de Fermi del cristal, los electrones serán donados sin necesidad de aportar energía al sistema, en tanto que si se encuentran por debajo de ésta, el sistema requerirá de energía para que el electrón sea donado. En ambos casos, el electrón donado se habrá de recombinar con uno de los huecos libres dentro de la banda de valencia,

provocando una disminución en el número de portadores de carga y por lo tanto una disminución en la conductividad del material. Para este tipo de partículas también puede darse el caso de que reaccionen con uno de los oxígenos del cristal, liberándolo del mismo y provocando que los electrones involucrados en el enlace del oxígeno con los átomos de níquel en la red, también se recombinen con los huecos en la banda de valencia y contribuyan también a disminuir la conductividad del material.

En nuestro caso particular, debido a que hemos de trabajar primero con una atmósfera de aire y posteriormente con una atmósfera compuesta de una mezcla de aire e hidrógeno, esperamos que la primera, al ser una mezcla de gases uno de los cuales es oxígeno, remueva electrones de la superficie del óxido de níquel, incrementando la cantidad de huecos libres en la banda de valencia y contribuyendo a aumentar su conductividad. Al trabajar con la segunda atmósfera, esperaremos que una vez que el oxígeno en el aire haya modificado la conductividad del material, el hidrógeno entrante reaccione con este último e introduzca nuevos cambios en la conductividad, en este caso esperaremos que la conductividad disminuya (la forma en la que habrá de llevarse a cabo este procedimiento experimental se explicará en el capítulo 4). Los procesos hasta ahora mencionado son representados como reacciones químicas de la siguiente forma:



Donde las primeras dos reacciones indican que el oxígeno puede quimisorberse tanto como átomos independientes como moléculas diatómicas, y donde  $\text{O}^-_a$  indica átomos quimisorbidos y  $\text{O}^-_{2a}$  indica moléculas quimisorbidas. La tercera reacción muestra que el hidrógeno en el gas también es capaz de remover oxígenos de la red cristalina del material  $\text{O}^-_m$ , liberando dos electrones que deberán recombinarse con los huecos en la banda de valencia, aumentando la conductividad del material como se mencionó anteriormente.

### **1.2.3 Fenómenos de adsorción en superficies: fisisorción y quimisorción.**

Cuando se establece un sistema en donde se encuentran en equilibrio múltiples fases: solido-liquido, solido-gas, liquido-gas, etc. Es necesario que el potencial químico de las diferentes fases se encuentre en equilibrio, siendo el mismo en todo el sistema. Esto lo que provoca es que la densidad de partículas no sea la misma en todos los puntos del sistema, de modo que se produce el fenómeno llamado adsorción, el cual implica un aumento en la densidad de partículas del gas en la superficie que separa una fase de la otra, llamada interfaz. Este fenómeno conlleva a una interacción entre las partículas que componen ambas fases, interacción que puede ser física o

química. De tal modo que el fenómeno de adsorción es clasificado en fisisorción y quimisorción, según sea el caso.

La fisisorción es llevada a cabo mediante interacciones de tipo Van der Waals, o de tipo dipolar. Esto se debe a que, como mencionamos anteriormente, los enlaces no saturados en los átomos de la superficie del sólido forman estados localizados que atrapan portadores de carga, lo cual produce un campo eléctrico en esa zona que modifica la nube electrónica de las partículas en el gas, genera un momento dipolar en ellas y, a su vez, mediante la interacción del campo eléctrico y el campo del dipolo, permite la atracción entre la partícula del gas y el átomo del sólido. Dado el conocimiento que se tiene sobre la interacción entre campos eléctricos y dipolares, es posible decir que este tipo de enlace es muy débil, ya que la fuerza que se ejerce entre un dipolo y una carga a una distancia grande (varias veces el tamaño del dipolo) varía con la distancia entre la carga y el dipolo como  $r^{-3}$ ; también es posible mencionar que el campo del dipolo tiene la capacidad de generar un momento dipolar en otra partícula perteneciente al gas y, al mismo tiempo, atraerla hacia sí. Esto implica que en la fisisorción es posible tener varias capas de partículas adsorbidas en la interfaz; sin embargo, dada la debilidad de las fuerzas de atracción, también es requerida poca energía para liberar estas partículas de nuevo hacia el gas, fenómeno conocido como desorción. Por último queda hacer notar que al no haber una reacción química entre ambos materiales, el sólido y el gas mantienen sus propiedades físicas intactas, de modo que, en nuestro caso, si quisiéramos detectar algún cambio en la conductividad del material debido a la fisisorción de un gas, no observaríamos ninguno, o sería despreciable.

En el caso de la quimisorción, si volvemos al punto en donde tenemos un enlace no saturado en la superficie del sólido y, si el átomo o molécula del gas es capaz de donar o aceptar un electrón, entonces se lleva a cabo un intercambio de carga, que implica un enlace químico con un mayor o menor carácter iónico o covalente que en cualquier caso tiene una fuerza de atracción entre ambas partes mayor que aquella generada por las fuerzas de Van der Waals. Por otra parte el enlace generado tiene como fin el de anular la carga en la superficie, lo que impediría generar momentos dipolares en las demás partículas y la adsorción de nuevas capas. De modo que, al existir un enlace químico, la quimisorción requiere de una mayor energía para llevar a cabo la desorción de la partícula; a su vez ambas partes pasan a formar un único material con propiedades físicas en conjunto, perdiendo sus propiedades físicas particulares. Este cambio en las propiedades particulares es el que habremos de detectar y medir, tomándolo como señal de salida de nuestro sensor. Así es que si deseamos detectar algún cambio en la conductividad del material, es necesario entonces que se lleve a cabo un proceso de quimisorción.

Una diferencia importante entre la quimisorción y la fisisorción es el rango de temperatura al cual se llevan a cabo, pues, por un lado, cuando la fisisorción es un fenómeno que puede ocurrir en cualquier momento debido a la necesidad de mantener el equilibrio en el potencial químico del sistema, por el otro, en la quimisorción suele ser necesario ceder al sistema partícula-sólido cierta cantidad de energía, llamada de activación, para llevar a cabo el intercambio electrónico. Desde otro punto de vista, como ya se ha mencionado, las fuerzas de Van der Waals y dipolares que gobiernan la fisisorción son débiles, de modo que al elevar la temperatura del sistema, cada vez será más probable que las partículas adsorbidas tengan la energía necesaria para poder romper este tipo

de enlaces y regresar al gas; en tanto que, al elevar la temperatura, cada vez será más probable que las partículas en el gas, o las fisisorbidas, logren adquirir la energía necesaria para llevar a cabo el intercambio de cargas. Con base en lo anterior se espera que la quimisorción sea el fenómeno dominante en un rango de temperaturas superior a aquel en el que predomina la fisisorción.

La temperatura habrá de ser entonces un parámetro importante en la caracterización de los sensores producidos y estudiados en este trabajo, ya que ésta promueve el intercambio de cargas necesario en la quimisorción y está directamente relacionada con la tasa a la cual las partículas son desorbidas y devueltas al gas. Por otra parte, también ha sido reportado que la temperatura promueve la dominación de la quimisorción por algunas de las especies contenidas en una mezcla de gases [6,13], esto es que, por ejemplo, si se tiene una mezcla de dos gases, a cierta temperatura la disociación y quimisorción de uno de ellos se ve promovida, en tanto que a una temperatura mayor las partículas de este gas se ven desorbidas y las del segundo comienzan a disociarse y reaccionar con la superficie del sensor. Esta propiedad suele ser aprovechado para desarrollar la selectividad de los sensores, que es su capacidad de reaccionar a solo un componente de una mezcla de gases. A la temperatura a la que se encuentra el sensor se le llama temperatura de trabajo y será uno de los parámetros con base en los cuales habremos de estudiar la respuesta de nuestros sensores.

Otro parámetro importante en la caracterización de los materiales es la presión parcial de los gases que se encuentran presentes en la atmósfera que rodea al sensor, ya que la presión está relacionada con la cantidad de partículas por unidad de tiempo que llegan a la superficie. Sobre cómo afecta este parámetro a la adsorción de las partículas es que se hablará a continuación, donde se expone la teoría Langmuir.

### **1.2.4 Isotherma de Langmuir**

Con el fin de establecer una relación entre la presión parcial de los gases que rodean a un sólido y la cantidad de partículas de éstos que se han adsorbido en su superficie Langmuir partió de los siguientes postulados:

- 1.- La superficie tiene un número finito de sitios de adsorción,  $Z$ , independientes por unidad de área;
- 2.- Todos los sitios de adsorción son equivalentes;
- 3.- Las partículas adsorbidas solo pueden interactuar con la superficie del adsorbente, y no con otras partículas adsorbidas;

Para cuantificar el grado de adsorción de un gas se define la cantidad  $\Gamma$  como el número de moles de partículas adsorbidas por centímetro cuadrado de superficie del adsorbente. Por otra parte también se definen las variables  $w_{\uparrow}$  y  $w_{\downarrow}$  como la tasa de desorción y adsorción de partículas, respectivamente. Variables que en el momento de alcanzar el equilibrio térmico el sistema deberán ser iguales. La variable  $w_{\uparrow}$  deberá depender única y directamente de la cantidad de partículas adsorbidas, en tanto que la variable  $w_{\downarrow}$  deberá tener una relación directa

con la presión pues, de acuerdo con la teoría cinética de los gases la presión es directamente proporcional al número de colisiones de las partículas del gas en la superficie del material adsorbente; también deberá tener una relación directa con la cantidad de sitios disponibles para llevar a cabo la adsorción. Estas tres condiciones quedan representadas de la siguiente forma:

$$w_{\uparrow} = w_{\downarrow} \quad (1.6)$$

$$w_{\uparrow} = k_{\uparrow}q \quad (1.7)$$

$$w_{\downarrow} = k_{\downarrow}p(1 - q) \quad (1.8)$$

Donde  $k_{\uparrow}$  y  $k_{\downarrow}$  son constantes de proporcionalidad,  $p$  es la presión y  $q$  es la razón entre los sitios ocupados y el número total de sitios. Así es que de las tres ecuaciones anteriores obtenemos la fracción de sitios ocupados:

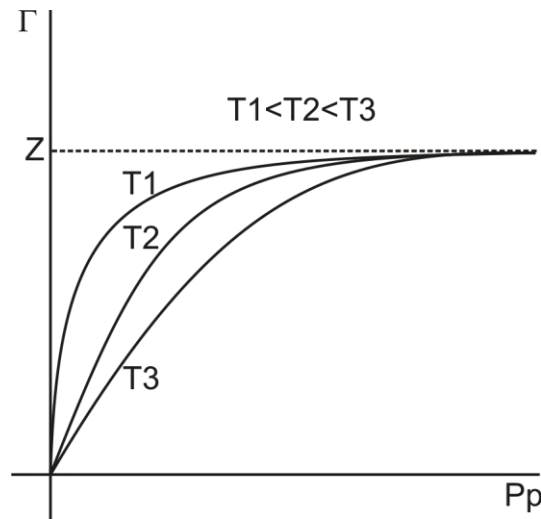
$$q = \frac{k_{\downarrow}p}{k_{\uparrow} + k_{\downarrow}p} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (1.9)$$

Siendo  $b = \frac{k_{\downarrow}}{k_{\uparrow}}$

Entonces podemos obtener  $\Gamma$  al multiplicar el número total de sitios ( $Z$ ) por la fracción de sitios ocupados

$$\Gamma = Zq = \frac{Zbp}{1 + bp} \quad (1.10)$$

Esta igualdad es la llamada isoterma de Langmuir, y nos muestra el comportamiento del número de partículas adsorbidas como función de la presión del gas que se encuentra en contacto con el sólido. De este modo, cuando se obtiene el límite cuando  $p$  tiende a infinito se obtiene que  $\Gamma$  tiende a  $Z$ : se saturan todos los sitios de adsorción disponibles y, cuando  $p$  tiende a cero,  $\Gamma$  se comporta de modo lineal. Con base en lo anterior, el tipo de gráficas que se espera obtener es como las de la figura 1.3, donde se observan tres gráficas a distintas temperaturas.



**Figura 1.3:** Distintas isothermas de Langmuir a temperaturas absolutas  $T_1 < T_2 < T_3$

Un resultado importante de esta teoría, que habrá de servirnos para el análisis de la respuesta de los sensores, se obtiene cuando se lleva a cabo el mismo desarrollo para una mezcla de gases. En éste desarrollo se definen las variables  $\Gamma_i$ ,  $q_i$ ,  $w_{\uparrow i}$ ,  $w_{\downarrow i}$  y  $p_i$ , donde el subíndice  $i$  hace referencia al  $i$ -ésimo tipo de partícula perteneciente a la mezcla siendo  $p_i$  la presión parcial del  $i$ -ésimo componente del gas. Con estas variables se llega a la siguiente expresión:

$$\Gamma_i = \frac{Z b_i p_i}{1 + \sum_j b_j p_j} \quad (1.11)$$

De donde se puede observar que el hecho de aumentar la presión parcial de cualquier componente de la mezcla de gases, implica una disminución en el número de partículas adsorbidas del resto de los componentes, con lo cual esperamos que al introducirse un segundo gas, disminuya el efecto causado por el primero sobre el material sensible.

Por otra parte, estudiando la cinética de la adsorción, es posible determinar cómo cambia la cantidad de partículas adsorbidas en función del tiempo. La razón a la cual la fracción de sitios ocupados  $q$  cambia con el tiempo está determinada por la razón a la cual las partículas se adsorben a la superficie:  $w_{\downarrow}$ , restada de la razón a la que las partículas adsorbidas regresan a la atmósfera:  $w_{\uparrow}$ , lo anterior queda expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = w_{\downarrow} - w_{\uparrow} = k_{\downarrow} p (1 - q) - k_{\uparrow} q \quad (1.12)$$

Al integrar esta ecuación obtenemos la forma en la que la razón de sitios ocupados cambia con el tiempo  $q(t)$ , que al ser multiplicada por el número total de sitios de adsorción se obtiene la cantidad de partículas adsorbidas como función del tiempo  $\Gamma(t)$ :

$$\Gamma(t) = Zq(t) = \frac{Zbp}{1+bp}(1 - e^{-K_1t}) \quad (1.13)$$

Donde:

$$K_1 = pk_{\downarrow} + k_{\uparrow} \quad (1.14)$$

De modo que la ecuación 1.13 nos indica que el número de partículas adsorbidas irá en aumento con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio determinado por la ecuación 1.10. Una vez llegados a este punto de equilibrio, si la presión del gas se reduce a cero, lo que se espera es que las partículas comiencen a desorberse, esto es, que el término de la ecuación 1.12 en el cual está implicada la presión desaparece, permitiéndonos reescribir esta ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{dq}{dt} = -k_{\uparrow}q \quad (1.15)$$

Al integrar esta ecuación, tomando en cuenta que al tiempo  $t = 0$  la fracción de partículas adsorbidas es igual a la determinada por la isoterma de Langmuir (Ec. 1.10), y multiplicando  $q(t)$  por el número total de sitios de adsorción  $Z$  obtenemos que las partículas se desorben con el tiempo de acuerdo a la siguiente función:

$$\Gamma(t) = Zq(t) = \frac{Zbp}{1+bp}e^{-k_{\uparrow}t} \quad (1.16)$$

En resumen, la ecuación 1.10 determina el número máximo de partículas que habrán de adsorberse en la superficie, una vez que la presión y la temperatura del sistema hayan sido establecidas, y el equilibrio térmico alcanzado; a su vez, las ecuaciones 1.13 y 1.16 nos hablan del comportamiento en función del tiempo de las partículas adsorbidas: la primera de ellas indica el número de partículas adsorbidas en un tiempo  $t$  transcurrido desde que la superficie entra en contacto con el gas, y la segunda indica el número de partículas que se desorben en un tiempo  $t$  medido a partir de que la presión del gas en contacto con la superficie es llevada a cero. Sobre el cómo estas ecuaciones afectan la respuesta de los sensores hablaremos más adelante pues antes es necesario definir ciertas cantidades que son las que nos habrán de permitir caracterizar los sensores.

Una teoría más general que la de Langmuir es la teoría de Bruauer-Emmet-Teller (BET), de la cual hablamos en el apéndice 2, sin embargo esta teoría está más adaptada a los fenómenos de fisisorción, pues toma en cuenta la

posibilidad de adsorber más de una partícula por sitio de adsorción y, como demostramos en el mismo apéndice, para nuestros propósitos, y dadas las condiciones de presión y temperatura que habremos de manejar, esta teoría se reduce a la de Langmuir.

### **1.2.5 Porosidad**

Un último aspecto importante que puede afectar el funcionamiento de los sensores es la porosidad de la película. El incrementar la porosidad de la película también se traduce en un aumento en el área superficial o el área de la interfaz, que como ya hemos visto implica un aumento en el número  $Z$  de sitios de adsorción por unidad de área. De modo que si la película es porosa será posible esperar una mayor cantidad de partículas adsorbidas y, como resultado, un mayor cambio en la señal de salida del sensor.

Así es que desde cierto punto de vista la porosidad es buena para incrementar la sensibilidad del sensor, sin embargo es necesario hacer notar que el tamaño de los poros no es uniforme y que el tamaño de las partículas varía dependiendo de su tipo, estos dos puntos impiden un comportamiento adecuado del sensor y dificultan el análisis de las gráficas obtenidas. Si centramos nuestra atención en un solo tipo de partícula, el tamaño de los poros será determinante en el incremento de la señal de salida, pues aún cuando la película sea porosa, si el tamaño de los poros es demasiado pequeño, la partícula no será capaz de penetrar en su interior y activar la superficie, así es que puede decirse que este tipo de poros es visto por la partícula sólo como un defecto en la superficie.

En el caso en el que el tamaño del poro es mayor al tamaño de la partícula entonces no habrá dificultad en que ésta penetre y active la interfaz desde el interior. Llegados a este punto aún pueden ocurrir un par de cosas: que el poro aumente o disminuya su diámetro conforme la partícula penetra en él. En el primer caso lo que ocurre es una rápida difusión de la partícula hacia el interior, que se puede traducir en una mayor velocidad de respuesta del sensor. En el segundo caso lo que se obtiene es una lenta activación de la superficie, debido a que conforme se reduce el diámetro del poro es más difícil que la partícula penetre en él.

En un tercer caso, cuando el diámetro del poro es similar al tamaño de la partícula, pero aún mayor, se vuelve necesario el suministrar a la partícula la energía suficiente para penetrar en el poro. Dado que la energía de la partícula está directamente relacionada con la temperatura de trabajo del sensor, a bajas temperaturas de trabajo la energía promedio de las partículas será baja y podría no ser suficiente para promover la penetración de las partículas adsorbidas dentro del poro, esperándose que al incrementar la temperatura cada vez sean más las partículas que penetren y activen la superficie. De modo que aquí se observa, de nuevo, la importancia de la temperatura de trabajo en el comportamiento del sensor.

Cabe hacer notar que los párrafos anteriores hablan del proceso de difusión hacia el interior del poro, y que hace falta hablar del proceso contrario, que será quien gobierne la curva de recuperación del sensor. Como ya mencionamos, en el caso de que el tamaño del poro sea menor al tamaño de la partícula, ésta verá al poro como



un defecto en la superficie por lo que su desadsorción dependerá únicamente de su energía. En el caso en el que el diámetro del poro aumente con la profundidad, la velocidad de desadsorción será menor, traduciéndose en un tiempo grande de recuperación; mientras que en el caso en el cual el diámetro del poro disminuye con la profundidad se espera que sea más fácil que las partículas salgan del poro, traduciéndose en una mayor velocidad de desadsorción, y un menor tiempo de recuperación. Por último, cuando el diámetro es parecido, también es necesario ceder energía a la partícula a fin de que ésta pueda salir del poro. Así es que, una vez más, la temperatura de trabajo será determinante de la velocidad con la que se recupera el sensor.

Por último, un punto notable en el cual la porosidad de la película afecta el comportamiento del sensor es el hecho de que afecta la reproducibilidad de los experimentos. Esto se debe a que puede haber poros grandes en los que pueda penetrar más de una partícula, sin embargo, una vez que la primer partícula ha entrado y activado la superficie, la segunda partícula verá un poro cuyo tamaño y forma son distintos respecto al original, que depende del tamaño y la posición en la que se encuentra la primer partícula; de modo que, una vez que la segunda partícula haya logrado adsorberse, una tercer partícula verá aún más reducido el tamaño del poro, modificando a su vez su comportamiento. Este efecto habrá de producirse sucesivamente hasta ocupar la totalidad del poro, ahora, si ya hemos llevado a cabo el proceso de adsorción y desorción, y queremos realizar nuevamente el proceso de adsorción, es posible que las curvas no sean del todo similares debido a la aleatoriedad del proceso de adsorción, de tal suerte que la primer partícula que entre en el poro no tiene porque adsorberse en el mismo sitio, ocurriendo lo mismo con las que le sigan, así que en este segundo experimento es posible que se adsorban más o menos partículas que en el primero, modificando la forma de la curva de adsorción.

### **1.3 Caracterización de sensores: sensibilidad y velocidad de reacción**

Cuando se desea llevar un sensor a su aplicación en condiciones reales, ya sea expuesto a la atmósfera o a una mezcla determinada de gases donde algunos de los cuales pueden interferir en la medición, o ya sea expuesto a diferentes condiciones de temperatura y humedad, siempre es necesario conocer algunos aspectos tecnológicos. Estos aspectos hacen referencia a las condiciones de uso del sensor tales como la escala completa de salida, las condiciones ambientales de operación, reproducibilidad, resolución, histéresis, etc. Dentro de estos aspectos, aquellos en los que habremos de enfocarnos en este trabajo son la sensibilidad y la velocidad de reacción, que son las propiedades que se busca modificar con la impurificación con litio y el uso de platino como catalizador. Sobre cómo se espera que estas propiedades cambien al incluir el litio se hablará, con más profundidad, en el siguiente capítulo, en tanto que las modificaciones realizadas por el platino se trataran más adelante en este mismo capítulo.

La sensibilidad del tipo de sensores que estamos manejando se define comúnmente como la razón entre la resistencia del sensor ( $R_s$ ), expuesto a diferentes condiciones, y su resistencia bajo condiciones que podemos llamar de referencia ( $R_0$ ), quedando expresada de la siguiente forma:

$$S' = \frac{R_s}{R_0} \quad (1.17)$$

Con la resistencia definida como el inverso de la conductancia eléctrica:

$$R = \frac{1}{C} \quad (1.18)$$

Esta definición de sensibilidad se ha visto modificada con el fin de poder asignar a los puntos que corresponden a la referencia con el valor de cero, esto es:

$$S = S' - 1 = \frac{R_s - R_0}{R_0} \quad (1.19)$$

De este modo también es más cómodo observar si los cambios en la resistencia se deben a la introducción o remoción de portadores de carga libres pues en el primer caso el valor  $R_s$  será menor y tendremos valores de  $S$  negativos, en tanto que el segundo caso incrementará la resistencia y se tendrán valores de  $S$  positivos. Esta definición podrá ser utilizada para determinar el tipo de conductividad eléctrica de la película sensible pues si quitamos electrones con un gas oxidante y la resistencia aumenta, esto querrá decir que la película activa tiene conductividad tipo  $n$ , en tanto que si la resistencia disminuye la conductividad será del tipo  $p$ , pues el retirar electrones implicará la introducción de un hueco. La sensibilidad del sensor es de gran importancia ya que permite conocer qué tan bien reacciona éste a los cambios en su entorno.

En la práctica, es sabido que la conductancia eléctrica de un material ( $C$ ) es directamente proporcional a la conductividad del mismo, donde la constante de proporcionalidad ( $A$ ) está relacionado con la geometría del material; a su vez la conductividad está relacionada con la carga, movilidad y número de portadores de carga por medio de la ecuación 1.1, de modo que:

$$C = A\sigma = Aq\mu n \quad (1.20)$$

Ahora, suponiendo que cada partícula quimisorbida añade o retira un portador de carga del material sensible, entonces podemos escribir la conductividad actual del material como la conductividad inicial más la contribución a la conductividad debida a los portadores de carga perdidos (o menos, dependiendo de que los portadores sean retirados):

$$C = C_0 \pm Aq\mu\Gamma_i \Rightarrow \frac{C - C_0}{C_0} = D\Gamma_i \quad (1.21)$$

Por otra parte, utilizando la ecuación 1.18 podemos escribir esta misma relación como:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{D\Gamma_i+1} \quad (1.22)$$

Entonces, las ecuaciones 1.11, 1.19 y 1.22 nos permiten reescribir la sensibilidad de un sensor como:

$$S = \frac{DZb_iP_i}{1+DZb_iP_i+\sum b_jP_j} \quad (1.23)$$

Esta ecuación nos da una relación entre la sensibilidad de un sensor con la presión parcial del  $i$ -ésimo tipo de gas presente en una mezcla de gases, en nuestro caso, como veremos más adelante, el gas a utilizar será hidrógeno, y la presión parcial a la que éste se encuentre deberá ser pequeña respecto de la presión total del gas, con lo cual buscamos reproducir una fuga de hidrógeno. Así, cuando se analiza el comportamiento de la ecuación 1.18 para cuando  $1 \gg P_i$  se tiene que esta se comporta como una línea:

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} S \cong \frac{DZb_iP_i}{1+\sum_{j \neq i} b_jP_j} \Rightarrow S \cong EP_i \quad (1.24)$$

Así es que, tomando en cuenta que la presión parcial de un gas está directamente relacionada con la concentración ( $M$ ) a la que las partículas del mismo se encuentran en la mezcla, podemos esperar que al graficar  $S$  Vs  $M$ , habremos de esperar una línea recta:

$$S \cong E'M \quad (1.25)$$

Por otra parte, si lo que nos interesa es la dependencia de la sensibilidad como función del tiempo, esta vez debemos escribir a la conductividad eléctrica como la suma de la conductividad inicial ( $C_0$ ) más la conductividad debida a las cargas introducidas por el gas adsorbido dependiente del tiempo ( $C_\Gamma(t)$ ), quedando una ecuación parecida a la 1.21:

$$C = C_0 + C_\Gamma(t) = C_0 + Aq\mu\Gamma(t) \quad (1.26)$$

En la sección 1.2.4 vimos dos formas en las cuales  $\Gamma$  depende del tiempo, la primera de ellas (Ec. 1.13) es utilizada cuando se inicia el contacto entre el gas y la superficie, en tanto que la segunda (Ec. 1.16) es utilizada cuando la superficie ya ha estado en contacto con el gas por un tiempo lo suficientemente largo y repentinamente la presión del gas cae a cero. Sustituyendo estas ecuaciones dependiendo del caso, y utilizando de nuevo las

relaciones 1.18 y 1.19, podemos escribir la dependencia de la sensibilidad con el tiempo, quedando de las siguientes formas:

$$S(t) = \frac{-K(1-e^{-k_1 t})}{K(1-e^{-k_1 t})+1} \quad (\text{Primer caso}) \quad (1.27)$$

$$S(t) = \frac{-Ke^{-k_1 t}}{1+Ke^{-k_1 t}} \quad (\text{Segundo caso}) \quad (1.28)$$

En donde  $K = \frac{Aq\mu}{C_0} \frac{Zbp}{1+bp}$

En el tipo de experimentos que habremos de llevar a cabo en un instante de tiempo el sensor habrá de ser puesto en contacto con el gas por un tiempo determinado para posteriormente retirar el gas (o hacer cero la presión del mismo), con ello lo que se espera son gráficas de la forma de la figura 1.4, donde se observa que al tiempo  $t = 0$  se inicia el contacto con el gas y la sensibilidad  $S$  está gobernada por la ecuación 1.27, hasta que después de un periodo de tiempo determinado se alcanza el máximo de sensibilidad determinado por la ecuación:

$$S_{max} = \lim_{t \rightarrow \infty} S = -\frac{K}{K+1} \quad (1.29)$$

Si una vez llegado el sistema a  $S_{max}$  se detiene el flujo de gas, las partículas comenzarán a desorberse y la sensibilidad se verá gobernada por la ecuación 1.28, teniendo el 2º caso en la figura 1.4

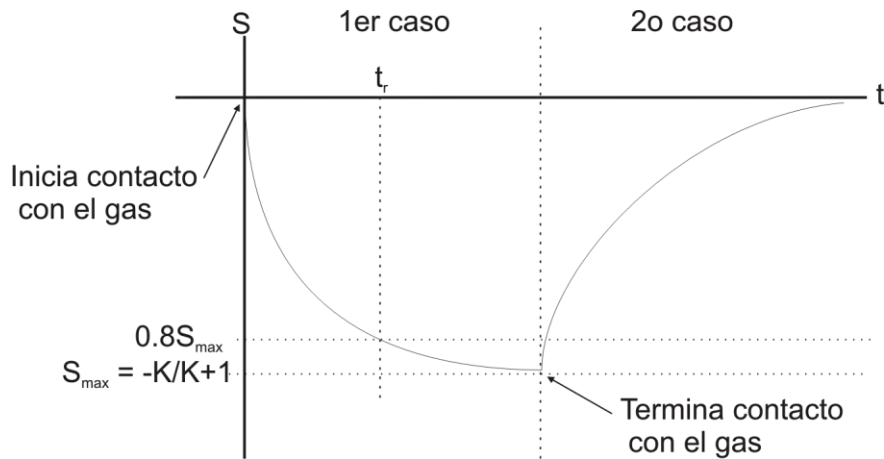


Figura 1.4: Gráfica de la sensibilidad como función del tiempo, se observan los dos casos tratados en el texto, el primero cuando se inicia el contacto con el gas y el segundo cuando se detiene súbitamente el flujo de gas. El tiempo de respuesta  $t_r$  queda definido como el tiempo que tarda el sensor en alcanzar el 80% de la sensibilidad máxima alcanzada.

El tiempo de respuesta de un sensor suele estar definido de distintas formas: como el tiempo que tarda en estabilizarse la sensibilidad, como el tiempo que tarda en alcanzar el 80% de la sensibilidad máxima alcanzada, como el tiempo que tarda en llegar del 20% al 80% de la sensibilidad en la estabilización, etc. En nuestro caso utilizaremos la segunda de estas definiciones por ser la más común ( $t_r = 0.8S_{max}$ , figura 1.4). Este valor esta

directamente relacionado con la rapidez con la que las partículas se adsorben y desorben de la superficie, esto es con los valores  $k_d$  y  $k_f$ , que a su vez están influenciados por la presión parcial de los distintos gases, la temperatura de trabajo, y la porosidad del material. La presión parcial, como ya vimos, incrementa el número de partículas por unidad de tiempo que llegan a la superficie, con lo que esperaríamos que el tiempo de reacción sea menor al aumentar la presión parcial; la temperatura de trabajo habrá de promover hasta cierto punto el intercambio de cargas con el fin de que se lleve a cabo la quimisorción, a la vez que provee energía suficiente para que las partículas se desorban de la superficie, incrementando la velocidad con la que las partículas se desorben y por tanto aumentando el tiempo requerido para ocupar los sitios de adsorción y establecer el equilibrio. Por último, la porosidad habrá de incrementar el tiempo de reacción, ya que habrá de tomar tiempo a las partículas del gas el difundirse en los poros y activar la superficie desde dentro.

## 1.4 Catalizadores

Cuando se observa el doblamiento de las bandas de valencia y conducción en la superficie del material, debido a la quimisorción de partículas, éste puede verse desde el punto de vista de los portadores de carga como una barrera de potencial que les impide alcanzar la superficie. Esta barrera es generada y aumentada por las partículas quimisorbidas pues al haber cada vez más de éstas, más electrones son retirados de la superficie del material generando una distribución de cargas en la superficie que consiste en una zona negativa debida a las partículas de oxígeno adsorbidas, y una zona positiva que se extiende al interior del material, y que es debida a la remoción de electrones. De modo que los electrones perciben un campo eléctrico que los mantiene alejados de la superficie y, por lo tanto, les impide ser intercambiados en la reacción del material con nuevas partículas de oxígeno adsorbidas. La consecuencia de todo esto es la estabilización de la señal de salida, ya que se llega a un equilibrio en donde no es posible intercambiar más electrones con los átomos del gas.

Una forma en la que se puede ayudar a estos electrones a salvar la barrera de potencial es incrementando su energía, de modo que puedan alcanzar la superficie para ser intercambiados en una reacción. Una forma de incrementar su energía es aumentando la temperatura del sistema, sin embargo, como ya vimos antes, el aumento en la temperatura también está relacionado con el incremento en la desorción de partículas, de modo que no podemos aumentar la temperatura indefinidamente pues nos arriesgamos a llegar al punto donde la razón a la que se desorben las partículas es muy superior a la razón a la cual se adsorben, haciendo que la magnitud del cambio sea cada vez menor, e incluso llegue a ser negativo al ayudar a remover partículas difundidas en poros profundos, o de la misma red cristalina. De modo que se requiere de algo que disminuya o controle el aumento de esta barrera. Es posible lograr esto mediante el depósito de metales en la superficie, comúnmente llamados catalizadores, que permiten disminuir la energía necesaria para llevar a cabo las reacciones de la sección anterior; los metales que son comúnmente utilizados como catalizadores son el platino, el iridio, el paladio y el oro[19–22]entre otros, en nuestro caso utilizaremos el platino como catalizador, de modo que en adelante

enfocaremos nuestra discusión sobre el uso del platino como catalizador. Si observamos los tipos de reacciones que requerimos que se lleven a cabo sobre el sensor:



Por una parte las primeras dos reacciones requieren de una gran cantidad de energía para llevarse a cabo, requiriendo una temperatura alta para que ocurran; y por otra parte, aun cuando una fracción de la energía suministrada es liberada al llevar a cabo la tercer reacción, ésta no es suficiente para inducir de nuevo las primeras dos, de modo que las reacciones se ven detenidas por falta de energía. En cambio el tipo de reacciones que se llevan a cabo cuando se utiliza platino requieren de una menor energía para llevarse a cabo:



En este caso las primeras dos reacciones requieren de una menor energía, lo que permite disociar las moléculas de hidrógeno y oxígeno más fácilmente, dejando expuestos ambos elementos en su forma más reactiva y permitiéndoles llevar a cabo la tercer reacción. En total el cambio en la energía tanto para el proceso con platino como sin platino es el mismo, la diferencia radica únicamente en la menor cantidad de energía requerida para disociar las moléculas iniciales.

Hasta este punto bien puede decirse que los catalizadores, al llevar a cabo estas reacciones sobre sí mismos, no ayudan a modificar la conductividad del material sobre el que están depositados, sin embargo los catalizadores suelen llevar a cabo dos fenómenos: derrame (*spillover*, por su nombre en inglés)[23,24] y control del nivel de Fermi. En el primer caso, una vez que ya se han llevado a cabo las primeras dos reacciones, las especies activas se trasladan sobre la superficie del catalizador hasta ser depositadas, o *derramadas*, en la superficie del sensor, esto les permite llevar a cabo la quimisorción y modificar la conductividad del material. En el segundo caso, cuando la superficie cubierta por el catalizador es grande y sin embargo el tamaño de las partículas depositadas es muy pequeño, al igual que ocurre en un contacto metal semiconductor, la energía de Fermi de ambos materiales se equilibra mediante el traslado de electrones de un material al otro. Así es que, al ser muy pequeñas las partículas de catalizador, cuando un oxígeno interactúa con él, modifica su estructura electrónica de forma considerable, alterando su nivel de Fermi. De modo que para compensar este cambio se realiza un nuevo intercambio de cargas entre la película activa y el catalizador, intercambio que a su vez altera la conductividad de la película activa.

## Resumen

Los sensores químicos de gas basados en semiconductores buscan sensor gases mediante la modificación de la resistencia, o resistividad, del semiconductor, lo cual se lleva a cabo al aprovechar los procesos de fisisorción y quimisorción: el primero permite tener una cantidad grande de partículas en la superficie del sensor, y el segundo permite modificar su conductividad mediante enlaces químicos.

Al llevar a cabo el análisis de los sensores son cuatro las variables más importantes, que habrán de ayudarnos a entender su comportamiento: la temperatura de trabajo, la presión parcial de los gases a sensor, la rugosidad y la porosidad del material. La primera habrá de tener influencia sobre prácticamente todos los aspectos, esto es, que habrá de influir en todos los procesos llevados a cabo tales como la tasa de desorción, la disociación de las partículas adsorbidas, la promoción del intercambio de cargas llevado a cabo en la quimisorción, y la difusión hacia el interior y el exterior de los poros. La presión parcial de los gases está directamente relacionada con la cantidad de partículas que llegan a la superficie del sensor por unidad de tiempo, de modo que cuanto mayor flujo de partículas haya hacia la superficie, mayor será el cambio en la conductividad del material. Por último, la rugosidad y la porosidad del material habrán de incrementar el número de sitios de adsorción, lo que permitirá un mayor intercambio de cargas; a su vez, la rugosidad incrementará la probabilidad de adsorción debido a la existencia de un mayor número de vértices y aristas, en tanto que la porosidad habrá de incrementar los tiempos de reacción debido al tiempo que le tome a las partículas difundirse, así como alterar la sensibilidad de los sensores impidiendo una buena reproducibilidad de los resultados.

Dado que el óxido de níquel a utilizar como película sensible es un material con conductividad tipo p, esperamos que la presencia de oxígeno disminuya su resistencia eléctrica, en tanto que la presencia de hidrógeno habrá de aumentarla. A su vez habremos de esperar que el aumento en la presión parcial de este último esté relacionado con un aumento en el cambio de la resistencia del sensor, debido a la reincorporación de los electrones transferidos al oxígeno en el momento de quimisorberse. Así mismo esperamos que la temperatura de trabajo tenga una fuerte influencia en los cambios de la sensibilidad así como en los tiempos de respuesta.

## Capítulo 2: Óxido de níquel y depósito de películas delgadas mediante rocío pirolítico.

El óxido de níquel es conocido principalmente por su carácter aislante y sus propiedades antiferromagnéticas, así como por propiedades tales como la electrocromicidad[25] y la alta transmisión óptica de la luz visible que posee[17], propiedades que le han dado cabida tanto en dispositivos luminiscentes con estructuras MISIM, donde se aprovecha a la vez su alta resistencia eléctrica y transmisión óptica, así como en aplicaciones tales como ventanas inteligentes y pantallas de calculadoras o indicadores ópticos, donde se aprovecha su electrocromicidad. También es sabido que el óxido de níquel es capaz de ser utilizado también en dispositivos para sensar gases, habiendo ya una buena cantidad de estudios dedicados a determinar algunas de sus características[11,26–28]. En este capítulo buscaremos dar algunas de las propiedades del óxido de níquel que lo hacen atractivo para ser utilizado como sensor de gas, principalmente la estructura electrónica, y la capacidad de ser impurificado con litio con el fin de modificar su conductividad eléctrica, así como la forma en la que la impurificación con litio habrá de afectar las medidas de sensibilidad de los sensores producidos.

El óxido de níquel ha sido crecido en muchos trabajos sobre sustratos de vidrio[29], cuarzo [30] y silicio[31]. Sin embargo los dos primeros suelen descomponerse con el tiempo, las altas temperaturas y las reacciones con las partículas en la atmósfera, dándole corto tiempo de vida a los sensores obtenidos, por otra parte, el hecho de que el silicio tenga una resistividad eléctrica ( $\sim 10^3$  ohm-m) menor a la del óxido de níquel ( $\sim 10^6$  ohm-m) lo descarta para ser utilizado, pues al aplicar un voltaje buena parte de la corriente habrá de circular por el sustrato y no por la película activa. Así es que el hecho de exponer a los sensores a condiciones de altas temperaturas y a atmósferas que pueden ser altamente reactivas, lo que requiere que éstos sean producidos con materiales capaces de mantener su estructura a pesar de las condiciones a las que son expuestos, así como el hecho de que se requiera de que los sustratos tengan conductividades eléctricas bajas que impidan el paso de la corriente a través de ellos, nos ha forzado a buscar un sustrato adecuado. Con base en estos requerimientos la alúmina ha resultado ser el sustrato adecuado, ya que es capaz de soportar altas temperaturas y exposición a atmósferas reactivas sin degradarse, y tiene una resistividad eléctrica del orden de  $10^{14}$  ohm-m, lo cual la ha hecho ampliamente utilizada como sustrato para sensores de gas [18,32–34].

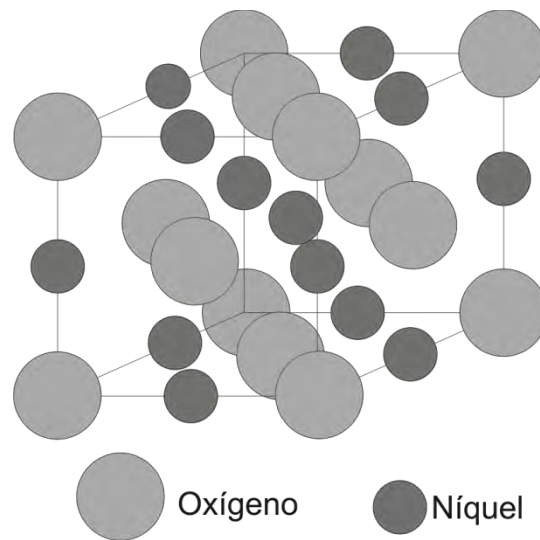
En la segunda mitad del capítulo nos enfocaremos en la técnica de depósito de rocío pirolítico, que es la que habremos de utilizar en el crecimiento de las películas de óxido de níquel. Pues aun cuando existe una gran diversidad de técnicas de depósito capaces de producir películas delgadas de óxido de níquel, siendo algunas de las más utilizadas las de *sputtering*, depósito por láser pulsado, depósito de vapores químicos y sol-gel [31,35,36], nosotros hemos decidido utilizar el rocío pirolítico por ser una técnica capaz de producir óxidos metálicos de forma sencilla y controlable, y por ser una de las más económicas, pues no requiere de equipos de vacío ni de tiempos prolongados para llevar a cabo el depósito de las películas. A la fecha hay trabajos reportados en los cuales el óxido de níquel es depositado mediante esta técnica [6,27,28,37], sin embargo, aún



cuando el óxido de níquel hasta ahora ha sido producido sobre sustratos de alúmina utilizando técnicas como *sputtering*[13] y sol-gel [38], hasta ahora no ha habido reporte de que haya sido depositado sobre alúmina utilizando la técnica de rocío pirolítico, por lo que se espera que el realizar este tipo de depósito sea una de las principales contribuciones de este trabajo.

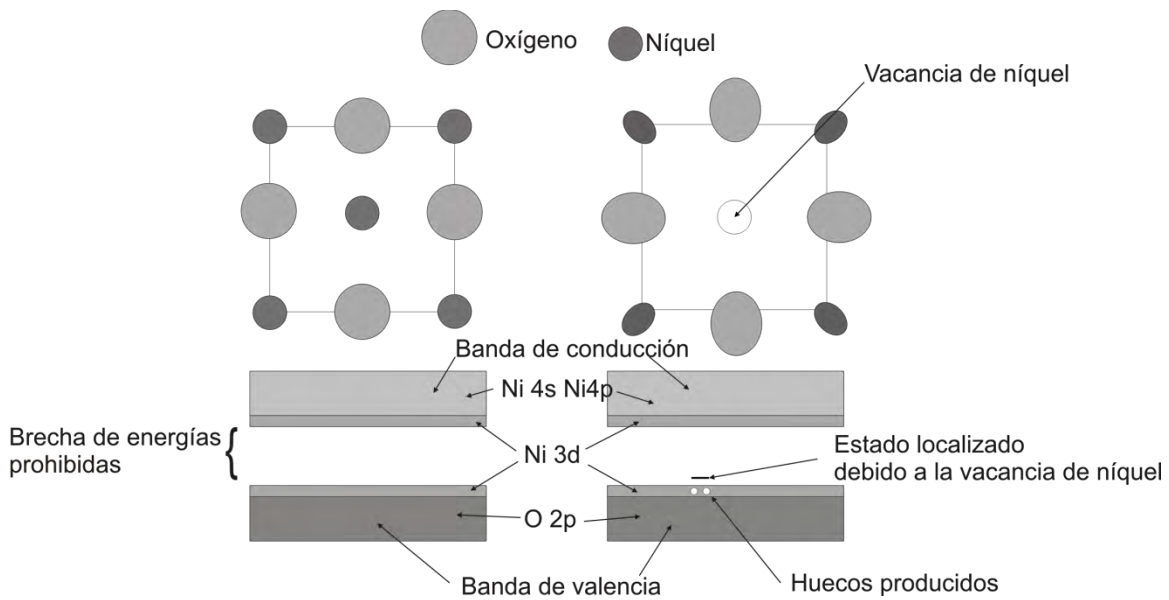
## 2.1 Óxido de níquel.

El óxido de níquel (NiO) es un material cuyos enlaces tienen un carácter predominantemente iónico en donde sus iones, Ni y O, tienen una carga  $2e^+$  y  $2e^-$ , respectivamente. El tipo de estructura cristalina que estos elementos forman es del tipo cloruro de sodio, en la cual los aniones se encuentran en las posiciones de una celda cúbica centrada en las caras, y los cationes ocupan los intersticios octaédricos de la misma (Fig 2.1). Al ser estudiado mediante difracción de rayos-x el NiO ha mostrado tener una constante de red de  $4.17710 \text{ \AA}$ , de acuerdo con la tabla PDF 00-047-1049 de difracción de rayos-x. Por otra parte, cuando se estudia la estructura de bandas de este compuesto, partiendo de la configuración electrónica de ambos elementos,  $Ar 3d^8 4s^2$  para el níquel y  $1s^2 2s^2 2p^4$  para el oxígeno, se esperaría que el material resultante tuviese una estructura con una banda de conducción formada por estados 3d y 4s del níquel parcialmente llena, de donde se esperaría que el material se comporte como un metal; sin embargo esto no sucede así, al estudiar las propiedades del NiO se obtiene que se comporta como un aislante cuyo ancho de la brecha prohibida varía entre los 3.2 y los 4 eV, perteneciendo este último valor a monocristales de óxido de níquel de alta pureza[30,39] y el resto de valores tanto a aquellos obtenidos por simulaciones como a mediciones en materiales policristalinos[40,41]. Todo lo anterior coloca al óxido de níquel dentro del grupo de los llamados aislantes de Mott, que son materiales aislantes de los cuales se esperaría que fuesen conductores al analizarlos utilizando la teoría de bandas. La teoría de Mott se basa en la suposición de Peirels de que la banda de estados 3d del níquel se ve dividida por un efecto de repulsión electrónica, de modo que los electrones 3d forman una banda de estados localizados y forman junto con los estados 2p del oxígeno el borde superior de la banda de valencia; mientras que la banda de conducción es formada por el resto de los estados 3d resultantes de la división y los estados 4s y 4p del níquel.



**Figura 2.1:** Estructura del óxido de níquel, los aniones (oxígenos) se encuentran en posiciones correspondientes a una celda cúbica centrada en las caras, y los cationes (níquel) se encuentran en los intersticios octaédricos

Por otra parte, cuando se ha estudiado la conductividad del óxido de níquel, se tiene que ésta es llevada a cabo por portadores de carga positivos que son generados por la existencia de vacancias de níquel en la red cristalina [42]. Esto ocurre debido a que cuando un material de este tipo es producido, suele ser probable que una mayor cantidad de átomos de oxígeno sea incorporada de tal modo que siguen ocupando las posiciones que les corresponden dentro de la red cristalina, provocando que en algunos de los intersticios octaedrales no sea incorporado un átomo de níquel. Esto tiene como consecuencia el que la zona intersticial tenga una carga negativa de  $2e^-$ , que actúa localmente repeliendo la nube electrónica de los átomos que la rodean e incrementando la energía de sus estados electrónicos. Globalmente lo que se obtiene es un cambio en el estado de oxidación de dos de los átomos de níquel a su alrededor de  $2+$  a  $3+$  que permiten neutralizar esta carga. Desde el punto de vista de la estructura de bandas lo que se obtiene al tener una vacancia de níquel es un estado aceptor que, a temperatura absoluta de  $0K$ , habrá atrapado dos huecos con el fin de alcanzar su neutralidad; pero que, al tener el material a la temperatura ambiente, libera los huecos permitiéndoles contribuir a la conductividad eléctrica. Lo anterior queda esquematizado en la figura 2.2, donde se observa el efecto de la repulsión electrónica de la vacancia de níquel, y su representación en la estructura de bandas.



**Figura 2.2:** A la izquierda se observa la estructura cristalina del óxido de níquel, así como su estructura electrónica de bandas. A la derecha se observan las mismas estructuras pero la primera con una vacancia de níquel y la segunda con el estado localizado y los dos huecos generados por la ausencia del átomo.

El hecho de impurificar con litio los cristales de óxido de níquel permite modificar la conductividad de este último al ser incorporados los átomos de litio en sustitución de los de níquel. Cuando la sustitución se da, el hecho de que el litio tenga una valencia de  $1+$  provoca que la zona del defecto que ocupa no sea neutra y tenga una carga neta de  $1e^-$ , que de nuevo repele las nubes electrónicas de los átomos a su alrededor. En este caso el efecto global provoca que solo uno de los átomos de níquel cambie su estado de oxidación, y que solo un hueco sea liberado a la temperatura ambiente para contribuir a la conductividad.

De lo anterior podría pensarse que sería mejor utilizar oxígeno en lugar de litio debido a que con el primero se producen dos huecos que contribuyen a la conducción eléctrica y con el segundo solo un hueco que lo haga. Sin embargo, el utilizar litio para modificar la conductividad suele ser más fácil y controlable mediante diversas técnicas, incluyendo la de rocío pirolítico. En el caso de desear controlar la cantidad de oxígeno las técnicas de *sputtering* y depósito de vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés) suelen ser adecuadas, incluso hasta el punto de obtener un óxido de níquel cuya conductividad sea del tipo  $n$ [43]. Desde otro punto de vista, el deseo de utilizar el óxido de níquel como sensor de gas implica trabajar con temperaturas altas y con atmósferas reductoras, ambas capaces de remover el oxígeno en exceso que se tenga en la superficie del material. La pérdida de este oxígeno habrá de modificar la conductividad del sensor como ya se explicó anteriormente, con el problema de que se vuelve complicado recuperar este oxígeno, que fue incorporado al momento de crecer la película y no mediante quimisorción, y por tanto se pierde la capacidad de recuperar la conductividad eléctrica inicial de los sensores al momento de establecer las condiciones atmosféricas iniciales que lo rodean.

A demás, el hecho de utilizar litio permite disminuir la energía necesaria para liberar los huecos atrapados que habrán de contribuir a la conductividad eléctrica. A esta energía se le llama energía de activación de la

conductividad, y está relacionada con la profundidad a la cual se encuentran los estados aceptores localizados dentro de la banda de energías prohibidas, teóricamente el valor de esta energía se puede estimar con la energía potencial coulombica:

$$V = \frac{kq}{r} \quad (2.1)$$

Donde V es el potencial eléctrico, k una constante, q la carga neta de la zona del defecto y r es la distancia a la que se encuentra la carga de prueba, que en este caso se toma como la constante de red del cristal. De modo que cuando se ha calculado el valor de este potencial, o se ha medido experimentalmente, su valor varía en el rango de los 0.4 - 0.7 eV para monocristales de NiO, de los 0.3 - 0.4 eV para cuando la concentración de átomos de litio es pequeña, y de los 0.1 - 0.2 eV para muestras altamente impurificadas con litio[44]. La forma en la que la energía de activación ( $E_a$ ) está relacionada con la conductividad eléctrica de los materiales está determinada por la ecuación 2.2.

$$\sigma = q\mu n = q\mu n_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (2.2)$$

En la cual q es la carga de los portadores,  $\mu$  es la movilidad de los mismos,  $n_0$  es el número inicial de los portadores de carga,  $k_b$  la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. De modo que cuando se grafica el logaritmo natural de la conductividad del material como función de  $1/kT$ , la energía de activación se obtiene directamente de la pendiente de la recta obtenida. En nuestro caso habremos de hacer algunas de estas pruebas de conductividad Vs  $1/T$  con el fin de determinar la energía de activación de los materiales depositados, buscando compararla con los valores ya reportados.

Desde el punto de vista de los sensores, el modificar la conductividad mediante la impurificación con litio puede ayudar a mejorar la sensibilidad del material. Basándonos en la ecuación 1.14, si la resistencia eléctrica del material es muy grande entonces el cambio en la resistencia provocada por la adsorción de las partículas en la superficie será muy pequeño ( $R-R_0 \sim 0$ ) de modo que el valor de la sensibilidad será prácticamente igual a uno, y para modificarlo considerablemente será necesaria la adsorción de una gran cantidad de partículas que, como ya se vio en el capítulo anterior, requiere de incrementar la presión parcial de los gases y en algunos casos la temperatura de trabajo del sensor. El hecho de requerir de presiones parciales mayores con el fin de tener cambios detectables de la sensibilidad nos habrá de impedir sensar concentraciones pequeñas de los gases de interés. Por otra parte, el disminuir la resistencia eléctrica mediante la impurificación con litio habrá de permitir hacer más detectables los cambios en la resistencia que, al compararlos con el valor de la resistencia inicial, nos permitirá tener valores de la sensibilidad mayores. Lo anterior también tiene como consecuencia el poder detectar cambios más pequeños en la concentración de los gases, ya que aún cuando provoquen cambios pequeños en la resistencia nosotros seremos capaces de obtener valores distintos de la sensibilidad.

Desde otro punto de vista, el impurificar con grandes cantidades de litio puede ser perjudicial. Esto se debe a que el litio, el níquel y el oxígeno pueden llegar a formar compuestos tales como el  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , el  $\text{Li}_{0.301}\text{Ni}_{1.699}\text{O}_2$  o el  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ , que son compuestos estables con estructuras y propiedades cristalinas diferentes a las del óxido de níquel estequiométrico. También, si la cantidad de litio es muy grande, éste puede comenzar a segregarse y formar pequeños cristales de litio metálico, esto no solo no ayuda a mejorar la conductividad del NiO, sino que al ser el litio un metal cuyos portadores de carga son negativos en las fronteras de grano entre ambos materiales se habrán de generar regiones de agotamiento y barreras de potencial que habrán de reducir la intensidad de la corriente que las atraviesa. De aquí que se vuelva necesario hacer estudios para determinar si el litio incorporado no está siendo segregado dentro de las películas obtenidas, y tener algún control de la cantidad de litio que se incorpora en la película depositada, el cual nos será dado en muy buena medida por la técnica de rocío pirolítico, como habremos de ver en la siguiente sección.

## **2.2 Rocío pirolítico neumático**

La técnica de rocío pirolítico consiste en la producción de gotas microscópicas obtenidas de una solución, llamada solución de partida, en la que se encuentran disueltos los también llamados materiales precursores, que son aquellos que al reaccionar o descomponerse habrán de conformar la película deseada. Estas gotas son llevadas hasta la zona en la que se encuentra el sustrato donde, por medio de temperaturas elevadas, se lleva a cabo el proceso de pirólisis, este proceso consiste en evaporar el solvente del que están conformadas las gotas y descomponer los materiales en él disueltos con el fin de que las especies activas reaccionen entre sí, una vez que han alcanzado la superficie del sustrato, y lleven a cabo el crecimiento de la película. Existen algunas variantes de la técnica, que principalmente están relacionadas con la forma en la que se produce y transporta el rocío, mas todas ellas suelen constar de tres etapas principalmente: producción del rocío, transporte del rocío y depósito de la película.

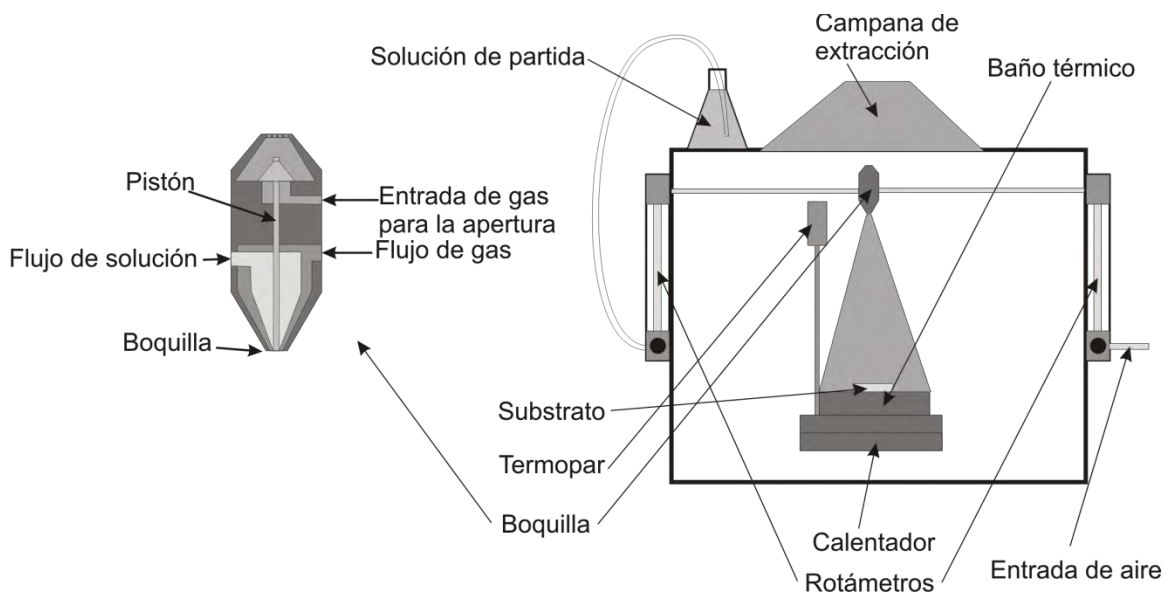
En particular nuestro laboratorio cuenta con dos de las técnicas de rocío pirolítico existentes: la de rocío pirolítico ultrasónico, donde las gotas son producidas por medio de un haz ultrasónico y transportadas a la zona de depósito por medio de un gas transportador, y la de rocío pirolítico neumático, donde el rocío es generado a partir de la interacción entre dos fluidos a la salida de una boquilla, y sus gotas transportadas al tiempo que son generadas. Esta última técnica fue la utilizada a lo largo de este proyecto, debido a que presenta una mayor tasa de depósito respecto de la primera, y será la técnica en la que habremos de enfocarnos a continuación.

La forma en la que se producen las gotas en el rocío pirolítico neumático es mediante el uso de una boquilla de dos fluidos, cuyo esquema se presenta en la figura 2.3, uno de estos fluidos es la llamada solución de partida mientras que el segundo es un gas a presión, este gas puede ser aire o cualquier otro gas que pueda ser utilizado posteriormente en las reacciones necesarias para la obtención del depósito. Una vez a la salida de la boquilla, donde ambos fluidos interactúan, la diferencia de velocidad entre ambos fluidos y el hecho de que el gas es forzado a converger en un punto, se generan esfuerzos de corte en la superficie del líquido que vencen la tensión

superficial y generan las gotas que conforman el rocío. El flujo de gas, al mismo tiempo, permite transportar y dirigir las gotas producidas hacia la zona en la que habrá de llevarse a cabo el depósito.

Para obtener la solución de partida, como en nuestro caso deseamos obtener películas de óxido de níquel, podremos usar compuestos precursores tales como nitratos de níquel, acetilacetatos de níquel, acetatos de níquel, cloruros de níquel, etc., esperando que el níquel en estas moléculas llegue a conformar el óxido. Por otra parte, el solvente suele escogerse con base en la sal precursora utilizada debido a que cada precursor tiene la capacidad de disolverse en mayor o menor grado en los distintos solventes disponibles, de modo que se busca aquel que esté considerado entre los mejores solventes para el compuesto precursor elegido.

Ya que se han producido las gotas, éstas son transportadas, como ya se mencionó, a la zona de depósito, donde habrá de evaporarse el solvente, descomponerse las partículas precursoras y llevarse a cabo el proceso de crecimiento de las películas. Para lograr lo anterior se hace flotar el substrato sobre un baño de estaño fundido, que funciona como reservorio de energía mediante el cual se controla la temperatura llamada de depósito. Esta temperatura nos permite establecer un gradiente entre la superficie del substrato y la atmósfera que lo rodea, con el fin de que en su paso a través de este gradiente el solvente del cual se componen las gotas se vea evaporado y liberado a la atmósfera, así mismo se requiere de que el gradiente de temperatura sea lo suficientemente grande como para proveer la energía necesaria para disociar las partículas precursoras, rompiendo como sería en nuestro caso el enlace entre los átomos de níquel con el de los cloruros, nitruros o acetatos, e incluso descomponiendo estas últimas moléculas, y dejando que las distintas especies obtenidas lleguen por separado a la superficie del substrato. En este punto se espera que los átomos de níquel reaccionen tanto con los átomos del substrato, para formar los llamados centros de nucleación, como con el oxígeno que se encuentra en la atmósfera y transportar las gotas, con lo cual habrán de formar los cristales de óxido de níquel. También se espera que el resto de las partículas resultantes de la disociación reaccionen entre ellas o con los gases en la atmósfera y produzcan especies inocuas que se desorban y sean arrastradas por el flujo de gas sin llegar a formar parte de la película, esto último no siempre ocurre y suelen quedar trazas de elementos como carbono o cloro en las películas producidas.



**Figura 2.3:** A la izquierda la forma en la que está constituida la boquilla de dos fluidos, a la derecha el esquema general de la cámara de depósito.

El esquema general de la cámara de depósito se presenta en la figura 2.3, donde se observa la posición de la boquilla respecto del baño de estaño líquido, a ambos costados se encuentran dos rotámetros graduados que nos permiten controlar las tasas de flujo tanto del gas como de la solución de partida. En la parte inferior se encuentra el baño de estaño cuya temperatura es controlada electrónicamente mediante un termopar y una serie de calentadores controlados con un relevador de estado sólido. En la parte superior se cuenta con una campana extractora que remueve los gases y las partículas producidas como consecuencia de las reacciones sobre el substrato.

Las variables que gobiernan este proceso de depósito son diversas y deben controlarse siempre en conjunto con el fin de lograr los procesos de evaporación, descomposición y depósito de forma adecuada. Entre las variables se cuentan las tasas de flujo de gas y de solución de partida, así como la temperatura de depósito a la cual se encuentra el baño térmico, la distancia entre la boquilla y el substrato, la concentración en la solución de los precursores, y la viscosidad de la solución de partida. Como ya mencionamos, las tasas de flujo están relacionadas con la producción del rocío, debido a la razón de velocidades, pero también están directamente relacionadas con el número de partículas por unidad de tiempo que llegan al substrato: cuanto mayor es la tasa de flujo de solución mayor es la cantidad de partículas, y cuanto mayor es la tasa de flujo de gas las partículas adquieren una mayor velocidad en dirección al substrato.

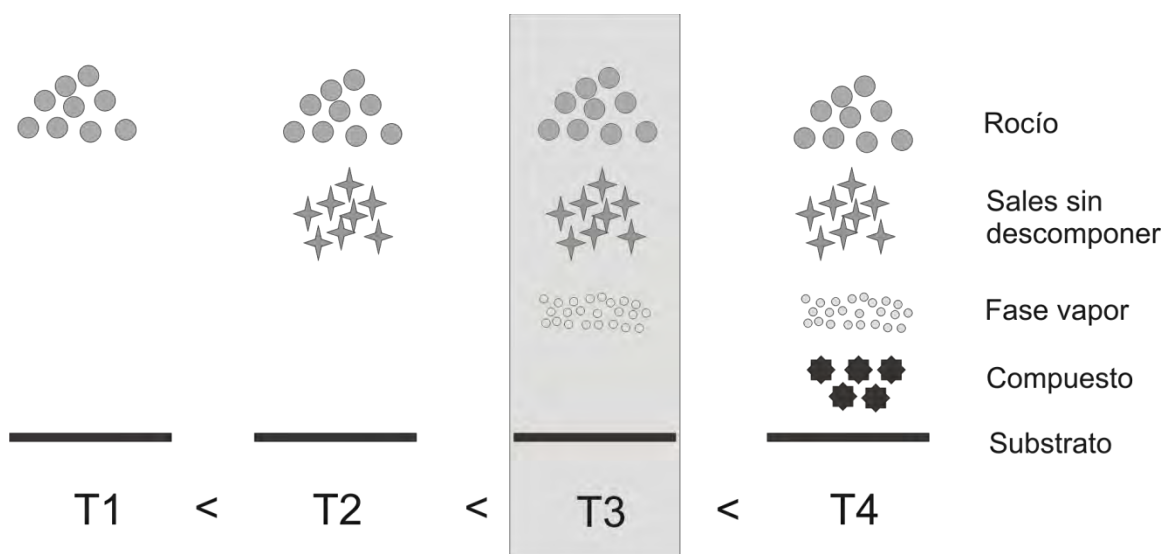
La temperatura de depósito es una de las variables más importantes pues además de contribuir con la evaporación del solvente y la descomposición de los precursores, ésta está relacionada con la energía de las partículas en la superficie del substrato, energía que es utilizada para que las partículas se difundan en la superficie y alcancen las zonas activas en donde puedan enlazarse y formar los centros de nucleación, y que también sirve para llevar a cabo las reacciones de enlace con los átomos tanto del substrato como de la atmósfera

para conformar la película. Por otra parte, la temperatura de depósito también puede ser perjudicial, pues si la energía adquirida por las partículas es la suficiente, entonces éstas serán capaces de escapar de la superficie del sustrato provocando una disminución de la tasa de depósito de la película a crecer. Al igual que la temperatura, la distancia entre la boquilla y el sustrato influye también en la tasa de depósito de la película pues, por la forma cónica del rocío, cuanto menor es esta distancia mayor es el ángulo sólido que subtiende el sustrato y mayor es la cantidad de partículas por unidad de área, que llegan a la superficie.

Un factor que depende directamente de la viscosidad es el tamaño de las gotas producidas, tamaño que se busca sea el menor posible ya que cuanto más grandes son las gotas mayor es la energía necesaria para evaporar el solvente en ellas y menos uniforme es la distribución de los precursores que llegan a la superficie, ya que cada gota transporta y concentra en su volumen cierta cantidad de sales disueltas. Por otra parte, dado que la viscosidad suele depender del solvente utilizado y de la concentración de los precursores, de modo que cuanto mayor es la cantidad disuelta mayor es la viscosidad, entonces se vuelve necesario utilizar concentraciones pequeñas de precursores, las cuales suelen estar por debajo de 0.1M. Por último, la concentración de los precursores vuelve a estar relacionada con la cantidad de partículas que llegan a la superficie del sustrato, de modo que cuanto menor es su concentración, menor es la cantidad de partículas y por tanto la tasa de depósito de la película es menor. Una última variable en este proceso de depósito como en muchos otros es el tiempo de depósito, del cual depende directamente el espesor de la película obtenida.

Como mencionamos párrafos atrás, las variables antes mencionadas deben de controlarse en conjunto con el fin de realizar los procesos de evaporación, descomposición y depósito de forma adecuada. Esto se refiere a que, como se puede observar en la figura 2.4, pueden ocurrir diversas cosas dependiendo de los valores que tengan estas variables. En el primer caso ( $T_1$ ), si la temperatura de trabajo es muy baja, la tasa de flujo de gas demasiado alta o la viscosidad grande, el solvente de las gotas no tiene el tiempo suficiente para evaporarse, permitiéndole a las gotas llegar al sustrato, donde acabará de evaporarse el solvente, dejando grandes cantidades de los precursores, muy probablemente sin descomponer, en la superficie del sustrato. En el segundo caso ( $T_2$ ), si la temperatura de depósito no es la suficiente, las tasas de flujo son muy altas o la concentración de la solución es muy alta, es posible que los precursores no se alcancen a descomponer y una parte de ellos llegue íntegra al sustrato, y contamine la película obtenida. En el tercer caso ( $T_3$ ), el caso ideal, se busca que el solvente se evapore y los precursores se descompongan, permitiendo a las distintas especies llegar por separado al sustrato, donde habrán de difundirse, formar los centros de nucleación, y reaccionar con otras especies para formar la película deseada. En el último caso ( $T_4$ ), cuando la temperatura de depósito es muy alta, es posible que las partículas resultantes de la descomposición de los precursores reaccionen antes de llegar a la superficie y, aun cuando se podría depositar el material deseado, se obtendría un depósito conformado por un polvo que tendrá una pobre adhesión al sustrato.





**Figura 3.4:** Distintos casos ocurridos a las distintas temperaturas de trabajo, para  $T_1$  las gotas no se evaporan, para  $T_2$  se evaporan las gotas pero no se descomponen los compuestos disueltos, en  $T_3$ , el caso ideal, se descomponen los compuestos y llegan las partículas en fase vapor, para  $T_4$  las partículas reaccionan antes de llegar al sustrato y se depositan como polvo.

## Resumen

En este capítulo hablamos de algunas de las propiedades del óxido de níquel que pueden ser de interés al momento de ser aplicado como película activa en sensores de gas, tal como su estructura electrónica y la forma en la que esta se obtiene a partir de los orbitales atómicos del oxígeno y del níquel, así como la razón por la cual el óxido de níquel presenta una conductividad tipo p, la cual se debe a la existencia de vacancias de níquel en la red cristalina que producen estados aceptores dentro de la banda de valencia. También se trató sobre la forma en la que el impurificar el NiO con litio permite modificar no solo la conductividad del material sino también la energía de activación de la conductividad eléctrica, y la transmisión óptica. De modo que las anteriores propiedades nos permiten esperar que la conductividad aumente al exponer el sensor a una atmósfera oxidante, en tanto que habrá de disminuir en presencia de atmósferas reductoras. También podemos esperar una menor temperatura de trabajo de los sensores debida a la menor energía de activación de las películas impurificadas, y un cambio en la resistencia eléctrica más perceptible debido a la disminución de la resistencia inicial a valores comparables con la magnitud del cambio.

Por otra parte hablamos de la técnica de rocío pirolítico, de la cual definimos sus variables y la forma en la que éstas actúan para llevar a cabo los depósitos. Dentro de las variables vimos que la más influyente es la temperatura de depósito, pues es la que nos permitirá descomponer las partículas que componen los precursores, y ayuda a la difusión y reacción de las especies en fase vapor que llegan al sustrato. Cabe mencionar que usualmente se busca estudiar cómo cambian las cualidades de la película obtenida como función de las distintas variables, sin embargo, como habremos de ver en el capítulo siguiente, nosotros nos enfocaremos únicamente a encontrar las condiciones necesarias para crecer películas de óxido de níquel, sobre sustratos de alúmina

principalmente, para posteriormente buscar introducir el litio como impureza. En otros casos se buscará depositar platino sobre la misma superficie de las películas de óxido de níquel, con el fin de que funcione como catalizador en las reacciones entre el oxígeno y el hidrógeno. Todo lo anterior con el objetivo de producir sensores de gas que podamos caracterizar en su respuesta al ser expuestos a distintas atmósferas.



### Capítulo 3: Obtención de NiO mediante rocío pirolítico y caracterización del material.

Como ya se mencionó anteriormente, la necesidad de utilizar sustratos de estabilidad química y resistividad eléctrica altas nos ha llevado a plantear como uno de los principales objetivos secundarios el de depositar las películas de óxido de níquel sobre sustratos de alúmina, y conocer algunas de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. De modo que el presente capítulo se enfoca principalmente en mostrar el camino seguido para obtener películas de óxido de níquel impurificadas con litio depositadas sobre placas de alúmina, y en caracterizar algunas de sus propiedades como función de la concentración de litio en la solución de partida. Cabe mencionar que no se tuvo como objetivo el optimizar parámetros de depósito tales como concentración en solución de los precursores, temperaturas de depósito, tiempos de depósito, etc., únicamente se buscó obtener los parámetros necesarios para crecer películas de óxido de níquel sobre sustratos de alúmina.

Para llevar a cabo los depósitos, se utilizaron acetato de níquel tetrahidratado  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y acetato de litio  $\text{Li}(\text{Ac})$  como precursores de níquel y litio, respectivamente, disueltos en una mezcla de metanol anhidro y agua desionizada. Los precursores fueron escogidos debido a su baja energía de disociación, mientras que el metanol fue utilizado por ser un buen solvente para los acetatos; el agua fue incorporada para llevar a cabo un proceso de hidrólisis que permita disminuir la energía de disociación, y como consecuencia la temperatura de depósito. En prácticamente todos los depósitos realizados se utilizaron sustratos de cuarzo y alúmina, siendo el primero utilizado para el estudio de las propiedades ópticas. En cualquier caso, previo a cada depósito, todos los sustratos fueron limpiados mediante un baño sónico, sumergiéndolos por cinco minutos en distintos solventes: tricloroetileno, metanol anhidro, acetona y, de nuevo, metanol anhidro; posteriormente fueron secados con un flujo de nitrógeno comprimido.

Cuando se hizo necesario conocer el espesor de las películas obtenidas, previo a su depósito y una vez limpios los sustratos, se pegó a estos últimos un pedazo pequeño de cobre-objetos, utilizando pintura de plata y procurando cubrir una pequeña parte de su superficie con el fin de evitar que haya depósito en la zona cubierta y poder medir el espesor mediante un perfilómetro Sloan Dektak IIA.

Con el objetivo de determinar si los depósitos estaban constituidos de óxido de níquel, o de algún otro compuesto, así como para comprobar el hecho de que las muestras obtenidas mediante las diferentes condiciones de depósito utilizadas fueran reproducibles, se realizaron pruebas de difracción de rayos-x (DRX o XRD por sus siglas en inglés). Éstas se llevaron a cabo en un SIEMENS D500, utilizando la longitud de onda  $\text{CuK}\alpha$  de  $1.5406\text{\AA}$ , un ángulo de incidencia de  $1^\circ$  respecto del plano de la película, y un tiempo de integración de 13 hrs. A partir de las mediciones de DRX se obtuvo el tamaño de grano promedio utilizando la ecuación de Debye-Sherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde  $t$  es el tamaño de grano promedio;  $\lambda$  la longitud de onda;  $\theta$  el ángulo al cual se da el máximo de intensidad en el pico de difracción analizado;  $K$  el factor geométrico, que fue tomado como 1 esperando sobreestimar el valor del tamaño promedio; y  $\beta = \beta_e - \beta_0$ , donde  $\beta_e$  es el ancho del pico analizado a la mitad de su altura y  $\beta_0$  ( $= 1.43 \times 10^{-3}$  rad) es la apertura del haz debida al equipo, la cual se obtuvo mediante un monocristal de sal analizado bajo las mismas condiciones antes reportadas.

Las imágenes de microscopía de barrido de alta resolución fueron obtenidas en un HRSEM de Hitachi que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Energía en Temixco, Morelos. En tanto que la composición química mediante retrodispersión de Rutherford y análisis de energía de retroceso (RBS y ERDA por sus siglas en inglés, respectivamente) se obtuvo en el acelerador de partículas Pelletron de 3MeV, ubicado en el Instituto de Física de la UNAM; de los detalles de la realización de estas pruebas se hablará más adelante. Las pruebas de espectroscopía de fotoemisión de rayos-x (XPS por sus siglas en inglés) se realizaron en un ESCA2000 de VG-Scientific Microtech Multilab, utilizando un analizador CLAM4 MCD. Estas pruebas se llevaron a cabo utilizando una fuente de rayos-x de Al K $\alpha$  ( $=1486.6$  eV) con una intensidad de 17 mA y con el ánodo polarizado a 11.7 kV. Los espectros fueron registrados a 55° respecto de la normal a la superficie, con un paso de 50 eV para obtener la composición elemental y un paso de 20 eV para los espectros de alta resolución. Previo a las pruebas las superficies se limpiaron usando iones de argón de 4 kV de energía y una densidad de corriente de 0.08 mA\*mm $^{-2}$ . La presión de la cámara fue mantenida a  $3 \times 10^{-19}$  mb durante las mediciones. Las posiciones de energía fueron calibradas con el orbital C 1s en la posición 285.00 eV, con una resolución de 1.10 eV el análisis de la composición fue realizado usando el software SDPv4. Como referencia sobre las energías a las cuales se obtienen los distintos picos se utilizó la base de datos AES de UNIFIT 2008.

Por último, la caracterización eléctrica y óptica de las muestras se realizó en nuestros laboratorios. Para el caso de la caracterización eléctrica a temperatura ambiente se utilizó un sistema automatizado de colección de datos acoplado a una fuente de voltaje Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 485; para el caso de la caracterización eléctrica como función de la temperatura se utilizó un dedo frío HC-2 de la marca APD Cryogenics INC., en conjunto con los equipos mencionados arriba. Para el caso de la caracterización óptica, se utilizó un espectrómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 35 en el rango que va de los 700 a los 290 nm.

Todas estas caracterizaciones tienen la finalidad de determinar cuales habrán de ser las condiciones de depósito a ser utilizadas en la obtención de los sensores, y de conocer algunas de las propiedades de las películas obtenidas que nos permitan interpretar el comportamiento de los mismos.

### **3.1 Obtención de NiO y Li:NiO**

#### **3.1.1 Primeros parámetros de depósito: crecimiento de películas de NiO sobre sustratos de vidrio Pyrex.**

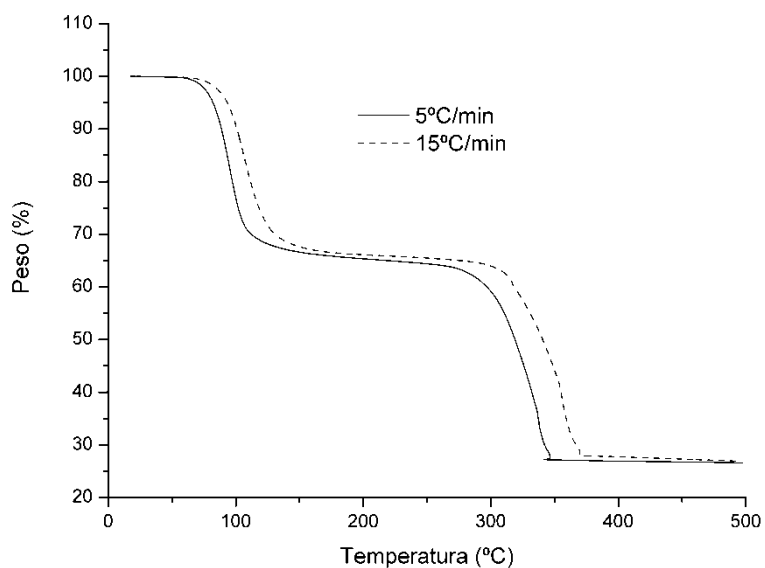
Aún cuando uno de los objetivos del proyecto es el de depositar el óxido de níquel sobre sustratos de alúmina, se comenzó con la reproducción de algunos trabajos reportados [27,37], y principalmente de un trabajo realizado

anteriormente en nuestro laboratorio [45], los cuales tratan con el depósito de este material sobre sustratos de vidrio Pyrex, esto se hizo con el fin de determinar las condiciones de depósito a partir de las cuales habríamos de comenzar nuestro trabajo.

Los parámetros de depósito iniciales fueron los siguientes:

- Distancia boquilla sustrato: 30 cm;
- Tasa de flujo de gas: 10 L/min;
- Tasa de flujo de solución: 7.1 L/min;
- Solvente compuesto de tres partes de metanol anhidro por una parte de agua desionizada;
- Concentración en solución de Ni(Ac)<sub>2</sub>: 0.025M;

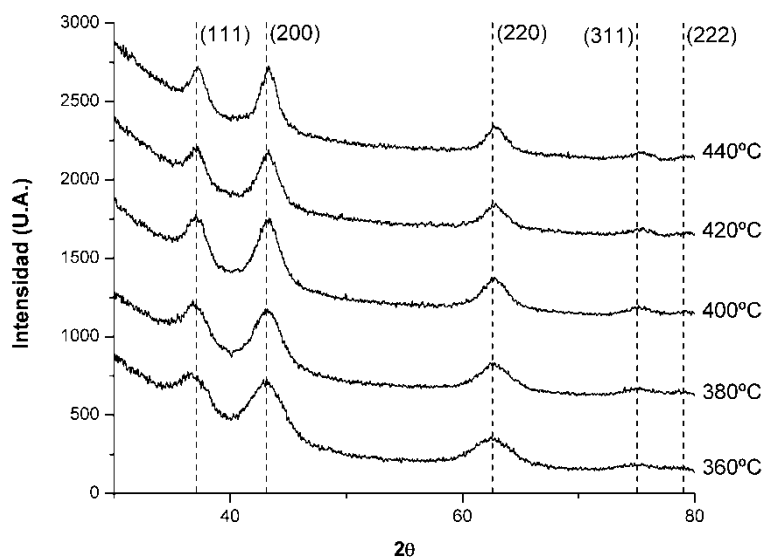
Para determinar el rango de temperaturas de depósito a utilizar, se llevó a cabo una prueba de análisis de termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés) en una muestra del acetato de níquel tetra-hidratado utilizado como precursor. La figura 3.1 muestra los resultados de esta prueba, donde se observan dos escalones bien definidos. Al hacer el estudio teórico de estos escalones se obtiene que el primer escalón es debido a la pérdida de las cuatro moléculas de agua que acompañan a la molécula precursora, las cuales corresponden a un porcentaje en peso del 28.95%. Sin embargo, al observar el punto donde se da el cambio de concavidad en la gráfica (alrededor de los 200°C), éste se encuentra a una altura de 66.3%, indicando que se ha perdido más masa de la esperada. Lo anterior, de acuerdo con J. Hong, et. al. [46] se puede deber a la descomposición del grupo acetato debido a un proceso de hidrólisis. Por último, el segundo escalón corresponde a la descomposición y pérdida del grupo acetato y la formación del óxido de níquel con estequiometría NiO. Esta molécula una vez más corresponde teóricamente al 30% del peso, y sin embargo la masa residual tiene un porcentaje en peso inferior al esperado, lo cual indica la pérdida de algunos átomos de níquel y oxígeno durante el proceso de análisis. Por último, nos apoyamos de nuevo en el trabajo de J. Hong quien con estudios de difracción de rayos-x determinó que el material residual corresponde al óxido de níquel con estequiometría NiO.



**Figura 3.1:** Pruebas de termogravimetría del  $\text{Ni}(\text{Ac})_2+4\text{H}_2\text{O}$  para dos rampas de temperatura diferentes

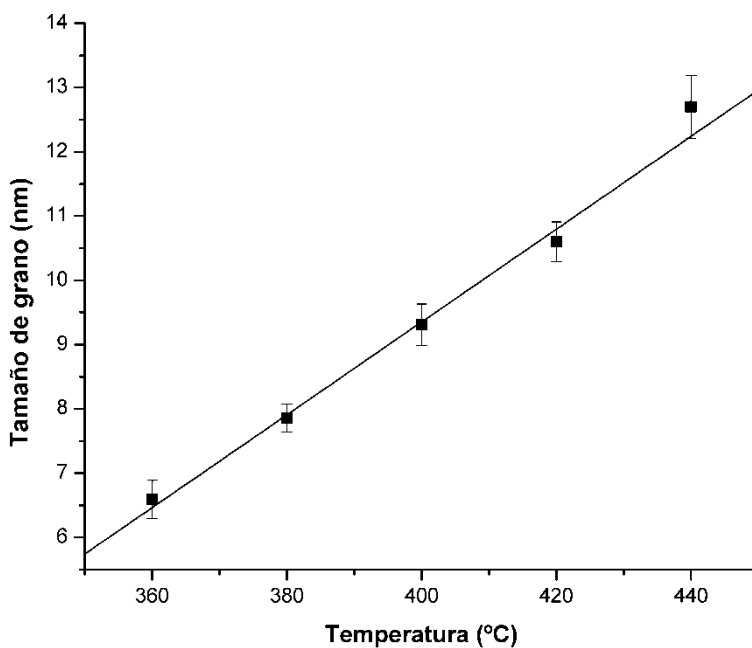
Como puede observarse en la figura 3.1, el análisis de termogravimetría se realizó a dos razones de cambio de temperatura distintas, donde se observa que el comienzo de los escalones antes analizados ocurre a temperaturas superiores para mayores velocidades de cambio, resultado también obtenido por J. Hong. Ahora, debido a que la forma en la que se lleva a cabo la descomposición del precursor en el proceso de rocío pirolítico es distinta a aquella en las pruebas de TGA, no es posible determinar en el proceso de depósito una velocidad de cambio de la temperatura a la que están sometidas las moléculas de acetato de níquel, de modo que el rango de temperaturas utilizado para el depósito de las películas comenzó en 360 °C, suponiendo que se tiene una velocidad de cambio cercana a los 5 °C/min. De modo que las primeras muestras obtenidas fueron depositadas con temperaturas de depósito de: 360 °C, 380°C, 400°C, 420°C y 440°C.

Al llevar a cabo estudios de difracción de rayos-x sobre estas muestras, se obtuvieron los espectros observados en la figura 3.2. Esta figura muestra picos de difracción que al ser comparados con la carta 00-047-1949 corresponden con las posiciones 37.095° (111), 43.098° (200), 62.590° (220), 75.048° (311) y 79.015° (222) de la fase cubica del óxido de níquel, donde los números en paréntesis indican los índices de Miller de los planos cristalográficos.



**Figura 3.2:** Difracción de rayos-x de muestras depositadas a diferentes temperaturas de depósito

Del pico correspondiente al plano (220) obtenido en las gráficas de la figura 3.2 se obtuvo, mediante la ecuación de Deby-Sherrer, el tamaño de grano promedio de las distintas películas, y de estos valores se obtuvo una gráfica que relaciona el tamaño de grano con la temperatura de depósito (figura 3.3). En ella se puede observar el incremento del tamaño de grano con la temperatura, en un comportamiento prácticamente lineal dentro del intervalo de temperaturas de trabajo utilizado. Lo anterior es un comportamiento esperado debido a que la temperatura de un material le permite a sus átomos reacomodarse para formar parte de un cristal cada vez más grande.



**Figura 3.3:** Relación entre el tamaño de grano promedio obtenido mediante la ecuación de Deby-Sherrer y la temperatura de depósito.



Con base en lo anterior, se establecieron como condiciones de depósito del óxido de níquel sobre sustratos de alúmina las previamente dichas y, como temperatura de depósito, una temperatura de 400°C. Esta temperatura fue elegida por ser la menor temperatura a la que se obtuvo una película sobre la cual no se observaran partículas de polvo negras, que son indicativas de que el material precursor no se está descomponiendo del todo, y está dejando depositadas partículas residuales de la pirólisis de los precursores.

### **3.1.2 Crecimiento de películas de NiO sobre sustratos de alúmina y su caracterización por difracción de rayos-x**

Una vez establecidos los parámetros de depósito antes mencionados, se procedió a llevar a cabo algunos depósitos sobre sustratos de alúmina, los cuales resultaron infructuosos. Lo anterior se debió principalmente a la alta estabilidad química de la alúmina, que le impide reaccionar con los átomos de níquel y oxígeno que llegan a su superficie, e inhibe la formación de centros de nucleación a partir de los cuales habrán de crecer los cristales de óxido de níquel. Bien podría decirse que la sección anterior se vuelve irrelevante en nuestro trabajo, sin embargo esta constituye una parte importante del mismo ya que sentó las bases a partir de las cuales obtuvimos el material en las condiciones deseadas y estableció las condiciones a partir de las cuales se modificaron los parámetros de depósito.

Para hacer que un material reaccione con algún otro, es necesario añadir al sistema cierta cantidad de energía, llamada energía de activación de la reacción. En nuestro caso, la forma que tenemos de añadir energía al sistema es mediante la temperatura de depósito que, como ya hemos visto, nos permite evaporar el solvente, descomponer el precursor, y dar energía a las especies adsorbidas en la superficie del sustrato, parte de la cual es utilizada en la reacción con las especies que lo componen. De modo que se requirió de elevar la temperatura de depósito con el fin de promover la formación de los centros de nucleación sobre los sustratos de alúmina; mas el hacer esto implica elevar la tasa de desorción de las especies, lo que tiene como consecuencia la pérdida del material necesario para producir la película. Así es que para compensar esta pérdida, se modificaron otros dos parámetros de depósito: la distancia de la boquilla al sustrato y la concentración de acetato de níquel en la solución de partida. La primera modificación disminuye el ángulo sólido a través del cual se mueven las gotas de rocío, aumentando así la densidad de partículas que llegan a la superficie por unidad de área; la segunda nos permite incrementar directamente la cantidad de partículas que llegan al sustrato.

Lamentablemente el llevar a cabo estas dos últimas modificaciones produce algunos efectos negativos, que a su vez requirieron de modificaciones en otros parámetros con el fin de eliminarlas o compensarlas. El disminuir la distancia entre la boquilla y el sustrato provoca turbulencias en el baño de estaño sobre el cual flotan los sustratos, lo que impide tener una distribución homogénea de las líneas de flujo que llegan al sustrato, e incluso en varios casos la corriente de aire a presión provoca que los sustratos salgan de la zona de depósito, de modo que hubo que disminuir la tasa de flujo de gas. Este parámetro fue disminuido hasta el mínimo necesario

para producir el rocío y mantener un cono de rocío estable. Por otra parte, el aumentar la concentración de acetato de níquel aumenta la viscosidad de la solución, lo cual repercute en la facilidad con la que se generan las gotas y el tamaño de las mismas. Como ya vimos anteriormente, las gotas y su tamaño son determinados por la razón entre la velocidad con la que sale la solución de la boquilla y la velocidad del aire a presión en la misma. De modo que para compensar este efecto, se disminuyó también la tasa de flujo de la solución de partida.

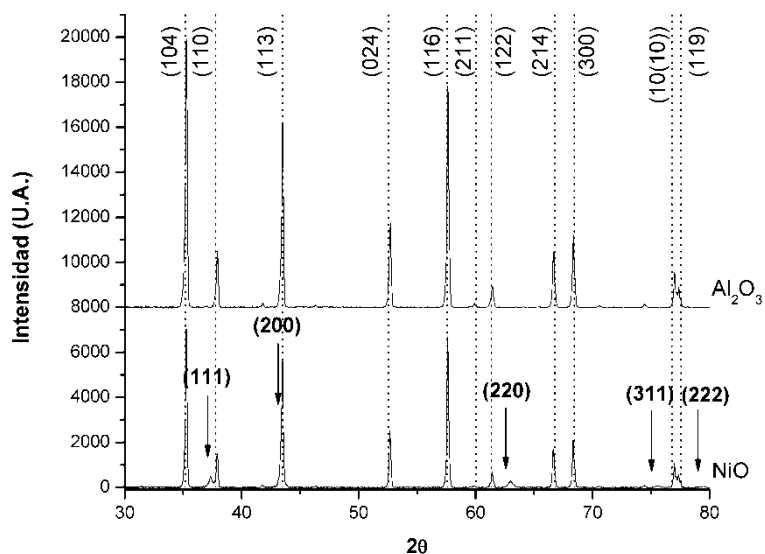
Una vez tomadas en cuenta estas observaciones, las nuevas condiciones de depósito fueron las siguientes:

- Distancia boquilla-substrato: 15 cm
- Tasa de flujo de gas: 8 L/min
- Tasa de flujo de solución: 7 cm<sup>3</sup>/min
- Concentración en solución de acetato de níquel: 0.05 M

A partir de estas modificaciones, se realizaron cuatro depósitos a distintas temperaturas de trabajo: 550°C, 600°C, 650°C y 700°C.

De las muestras obtenidas, se observó que en la primera la temperatura de depósito no era lo suficientemente alta para descomponer el precursor antes de llegar al substrato y la última no fue realizable debido a que los calentadores utilizados no fueron capaces de alcanzar la temperatura establecida. De modo que para las siguientes muestras se utilizó la temperatura de 600 °C como temperatura de depósito, tanto por ser la más baja a la cual se obtuvo algún depósito, como por que la de 650 °C es la temperatura límite a la que permiten llegar los calentadores del sistema.

Una vez obtenido algún depósito sobre los substratos de alúmina, se procedió a analizar las muestras obtenidas para determinar la estructura cristalina de las mismas. Para ello se llevaron a cabo pruebas de difracción de rayos-x, tanto de los substratos de alúmina como de la muestra depositada a 600°C, que permitieron discernir qué compuesto se tiene en el material depositado. La figura 3.4 muestra el espectro obtenido de ambas pruebas, que al ser estudiado mediante el software incluido en el equipo de rayos-x, se obtuvo que los distintos picos de difracción, al ser comparados con la carta cristalográfica 00-002-1227, corresponden con la fase alfa del óxido de aluminio cuyos picos de difracción se encuentran en las posiciones  $2\theta$ : 35.175° (104), 37.768° (110), 43.473° (113), 52.553° (024), 57.559° (116), 60.026° (211), 61.345° (122), 66.763° (214), 68.425° (300), 76.809° (10(10)) y 77.549° (119). Por su parte, los picos de difracción obtenidos en el espectro obtenido de la muestra con depósito, corresponden en algunos casos a aquellos de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos previamente, y en otros a la fase cubica del óxido de níquel reportados en la tabla cristalográfica 01-089-7131, que tiene picos de difracción en las siguientes posiciones: 37.095° (111), 43.098° (200), 62.590° (220), 75.048° (311) y 79.015° (222). De este modo podemos concluir que el depósito consta principalmente de óxido de níquel, y que cualquier otro compuesto posiblemente presente se encuentra en cantidades no detectables para el equipo de rayos-x.



**Figura 3.4:** Difracción de rayos-x de un sustrato de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y del depósito realizado a  $600^\circ\text{C}$  sobre un sustrato de alúmina

Con base en lo anterior, para las siguientes muestras, quedaron establecidos los nuevos parámetros de depósito, siendo éstos los antes mencionados, añadidos a una temperatura de depósito de  $600^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Impurificación con litio de las películas de óxido de níquel: estudios mediante difracción de rayos-x y microscopía electrónica de alta resolución

Una vez obtenidos los parámetros de depósito bajo los cuales es posible obtener películas de óxido de níquel sobre sustratos de alúmina, se procedió a impurificar las muestras con litio, diluyendo acetato de litio como precursor en la solución de partida. El litio fue añadido siempre en proporción con la cantidad de átomos de níquel contenida en la solución de partida, y no en proporción de la cantidad de radicales acetato. Así, se obtuvo una serie de muestras en las cuales se varió la razón  $\text{Li/Ni}$  en pasos de 5%, abarcando un intervalo que va desde 0% hasta 50%, y cuyas condiciones de depósito se muestran en la tabla 3.1.

Muestra	Ni(Ac) Mol	Li(Ac) %at	FGP l/min	Fs cm <sup>3</sup> /min	Td °C	Td (min)
NiO38	0.05	0	8	7	600	20
NiO39	0.05	5	8	7	600	20
NiO40	0.05	10	8	7	600	20
NiO41	0.05	15	8	7	600	20
NiO42	0.05	20	8	7	600	20
NiO43	0.05	25	8	7	600	20
NiO44	0.05	30	8	7	600	20
NiO45	0.05	35	8	7	600	20
NiO46	0.05	40	8	7	600	20
NiO47	0.05	45	8	7	600	20
NiO48	0.05	50	8	7	600	20

**Tabla 3.1:** Condiciones de depósito para una serie de muestras donde se varió la concentración en litio de la solución de partida.

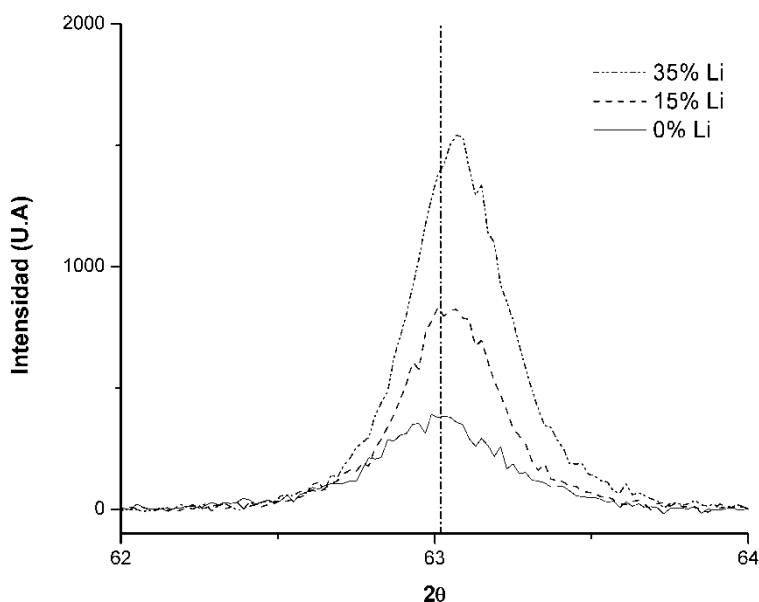
Es necesario indicar que las muestras de la tabla I también fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo, con el fin de estudiar algunas de sus propiedades ópticas, principalmente la transmisión óptica y el gap óptico del material resultante.

Posterior al depósito las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-x. Donde se identificaron de nuevo los picos antes mencionados, que se identifican con los planos (111), (200), (220), (311) y (222), del óxido de níquel, y con los planos (012), (104), (113), (024), (116), (211), (122), (214), (300), (10(10)) y (119) de la alúmina.

Debido a la concentración alta de litio, presente en la solución de partida de algunas de las muestras, se consideró la posibilidad de tener litio metálico segregado en las muestras depositadas, mas al observar los espectros de rayos-x, éstos no muestran picos relacionados con litio metálico. Lo anterior puede indicar dos cosas: en caso de haber litio segregado, éste se encuentra en una fase amorfa en las fronteras de grano, haciéndolo indetectable para el equipo de rayos-x, o que la razón a la cual los átomos de litio se desorben de la superficie del sustrato es considerablemente mayor a la de los átomos de níquel, de modo que la razón litio-níquel presente en la solución de partida no se conserva en el depósito obtenido. También es posible que se de la generación de óxido de litio (Li<sub>2</sub>O) sin embargo, al igual que el litio metálico, éste no aparece en las pruebas de rayos-x, así es que, de existir se encuentra en concentraciones muy pequeñas. Sobre la presencia de estos compuestos habremos de tratar más adelante, cuando analicemos las pruebas de composición química realizadas en algunas muestras.

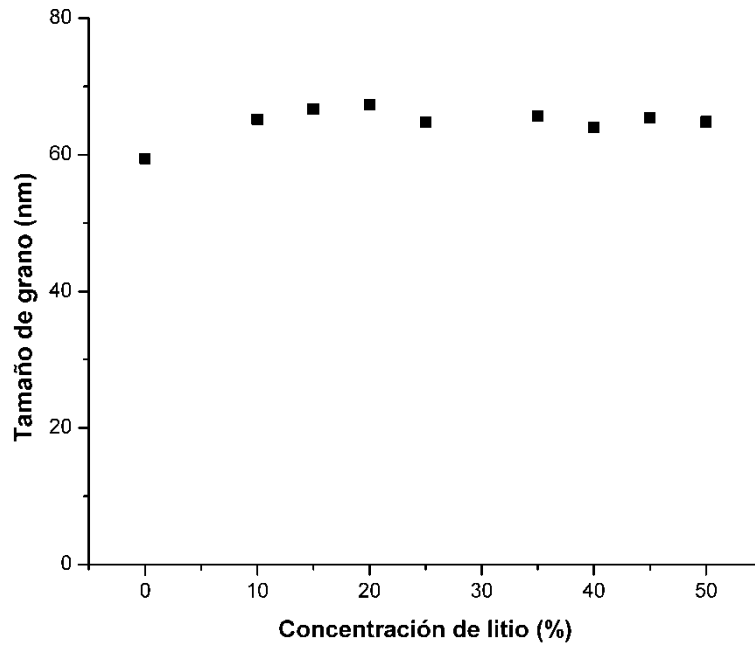
En la figura 3.5 se observa el pico de difracción correspondiente al plano (220) de algunas de las muestras de la tabla 3.1, en ellas es posible observar un corrimiento hacia valores mayores de 2θ que en un principio podría

deberse a la formación de compuestos tales como  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.301}\text{Ni}_{1.699}\text{O}_2$  o  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ , sin embargo, estos compuestos presentan picos de difracción no observados en los espectros obtenidos. Por otra parte, se ha reportado que la introducción de litio en la red incrementa el valor de la constante de red, de lo cual se esperaría que el corrimiento se de hacia ángulos  $2\theta$  menores [26], cosa que no ocurre en nuestro caso. De modo que el corrimiento podría deberse a tensiones internas generadas en el momento del depósito, tomando en cuenta que éste es llevado a cabo a la temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . Para comprobar esta suposición podría llevarse a cabo un tratamiento térmico, esperando que estas tensiones desaparezcan y la estructura regrese a su posición de equilibrio y, por tanto, el corrimiento observado desaparezca.



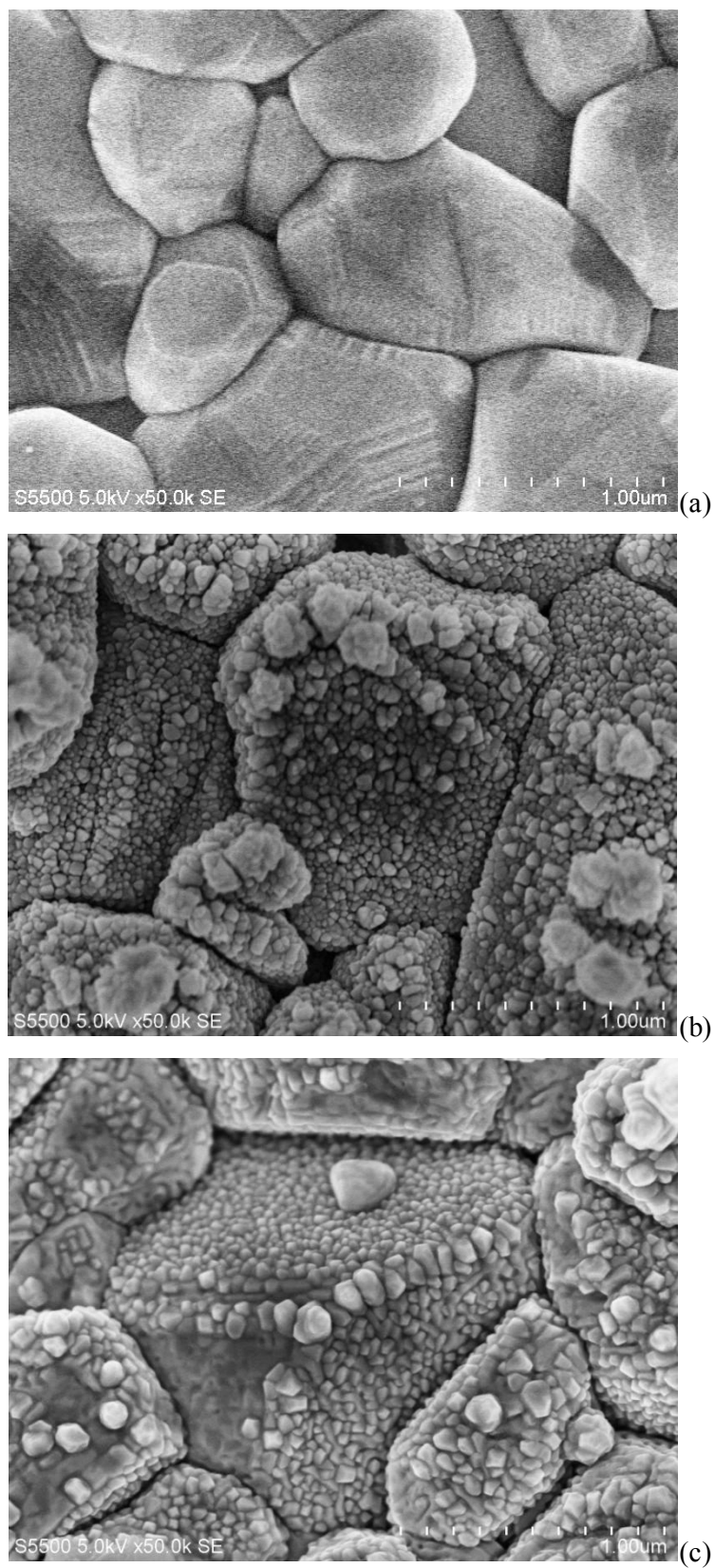
**Figura 3.5:** Corrimiento hacia ángulos  $2\theta$  mayores del pico (220) conforme la concentración de litio en la solución de partida aumenta.

Una vez más, de los espectros de rayos-x obtenidos se realizó un estudio del tamaño de grano promedio de los cristales que constituyen las películas obtenidas, de modo que se obtuvo una gráfica del tamaño de los valores obtenidos contra la concentración de litio presente en la solución de partida (figura 3.6). Es necesario mencionar que debido a que el pico principal del óxido de níquel se encuentra en una posición prácticamente igual a aquel de la alúmina,  $43.098^\circ$  y  $43.473^\circ$  respectivamente, se utilizó el pico en la posición (220) para el análisis. En esta gráfica es posible observar que el tamaño de grano promedio permanece prácticamente constante, variando dentro del intervalo de 60 a 70 nm. El echo de que el tamaño de grano promedio no varíe demasiado con la concentración de litio puede deberse a la temperatura de depósito, que al ser doscientos grados más alta que la necesaria para generar el compuesto, promueve el crecimiento de los granos obtenidos homogeneizando su tamaño promedio.



**Figura 3.6:** Cambio en el tamaño de grano promedio como función de la concentración de litio en la solución de partida

Dada la importancia que tiene la morfología superficial de la película para el funcionamiento de los sensores se realizaron pruebas de HRSEM en algunas de las muestras. Tres de las imágenes obtenidas se observan en la figura 3.7, y corresponden a un substrato de alúmina sin depósito, una película con 0% de litio en la solución y a una película con 40% de litio en la solución, respectivamente. En ellas es posible observar como la alúmina está constituida por granos cuyo tamaño es superior a las 0.5 micras, en tanto que las películas de NiO se forman siguiendo la topografía de los substratos y conformando granos con tamaños que varían principalmente dentro de las decenas de nanómetros y la primer centena de nanómetros. Lo anterior se corresponde con el resultado de rayos-x en donde el tamaño promedio de los cristales se encuentra entre los 59 y los 67 nanómetros.



**Figura 3.7:** Imágenes de HRSEM de un sustrato de alúmina (a), una muestra con depósito de NiO (b) y una muestra con depósito de NiO:Li (c). Ésta última con una concentración en solución de litio de 40%

El hecho de que los depósitos tengan esta morfología superficial será de provecho para los sensores de gas pues el área superficial presentada a la atmósfera habrá de ser grande, y la película presentará diversos vértices y aristas que ayudaran a la quimisorción de las especies. Por otra parte, este tipo de depósito, como reporta B.Reguig [47], presenta alguna porosidad que, como ya vimos en el primer capítulo también habrá de afectar el comportamiento de los sensores.

### **3.3 Composición química y caracterización eléctrica y óptica.**

#### **3.3.1 Pruebas de ERDA-RBS y XPS**

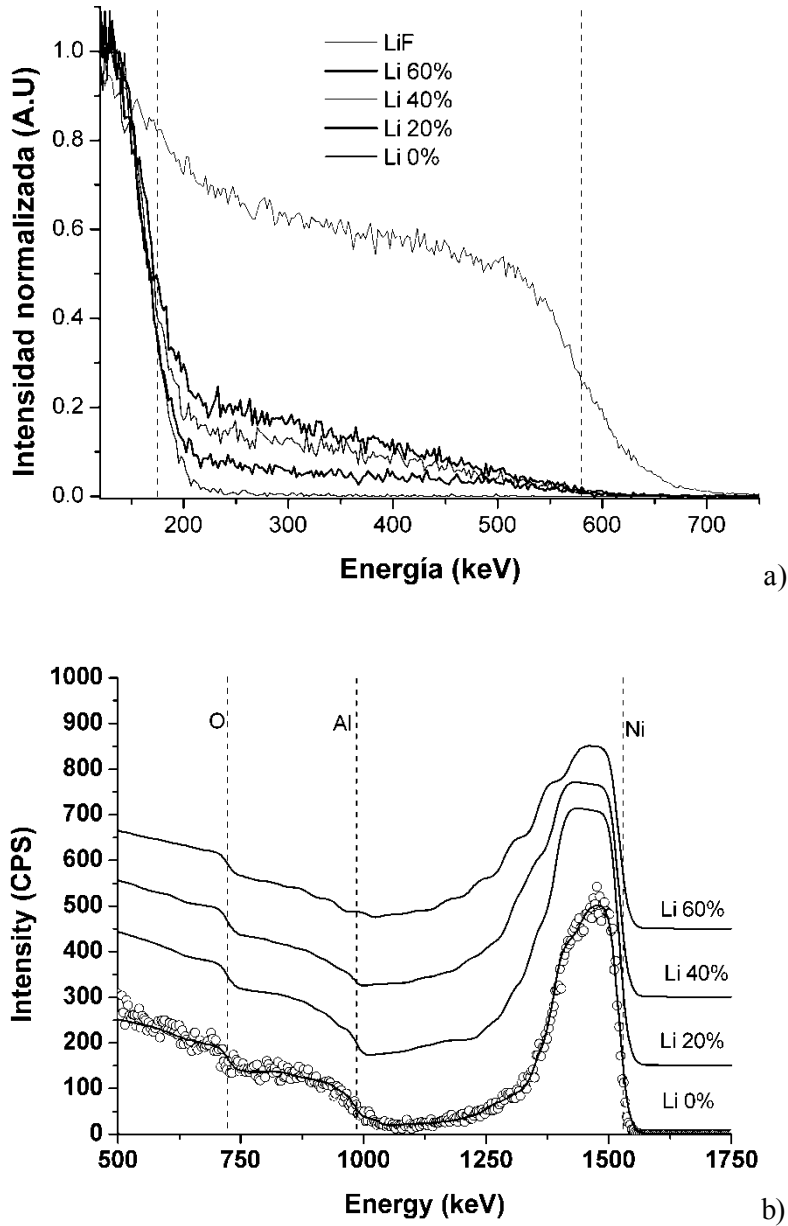
Conocer la composición química de los depósitos que somos capaces de producir nos habrá de permitir un mejor control del litio incorporado en las películas. También nos ayuda a entender mejor el proceso de depósito y a comprobar la posible existencia de litio segregado en fase amorfa. De modo que se llevaron a cabo pruebas de análisis de energía retro-dispersada y retro-dispersión de Rutherford. Las pruebas de ERDA habrán de permitirnos determinar la razón Li/O de las películas analizadas, en tanto que las de RBS nos ayudarán a determinar la razón Ni/O de las mismas, de modo que al llevar a cabo un análisis conjunto podremos saber cual es la concentración de litio en las películas. Para sustentar los resultados obtenidos se llevaron a cabo pruebas de XPS sobre las mismas muestras.

Las pruebas de ERDA se llevaron a cabo con iones de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) de 12 MeV de energía. El ángulo de incidencia de los iones fue de  $70^\circ$  respecto de la normal a la superficie, en tanto que el detector se colocó a  $30^\circ$  respecto de la dirección inicial del haz incidente. Para evitar la detección de partículas de Si, se colocó una película de 7mm de Mylar. En el caso de las pruebas de RBS, estas se llevaron a cabo con iones de helio ( $\text{He}^{2+}$ ) con una energía de 2 MeV; la incidencia del haz fue de  $90^\circ$  y el detector fue colocado a un ángulo de  $167.5^\circ$  respecto de la dirección del haz incidente.

Para estas pruebas se produjo una serie de muestras con concentraciones en solución de litio de 0%, 20%, 40% y 60% sobre substratos de alúmina. La mayor de estas concentraciones fue escogida con el fin de tener una cantidad de litio de la cual estuviésemos seguros que pudiera ser detectable, en tanto que las concentraciones intermedias se tomaron de este modo suponiendo que diferencias de concentración menores podrían resultar en cambios de concentración no detectables en los análisis posteriores.

De lo anterior se obtuvieron espectros como los observados en la figuras 3.8a y 3.8b donde se observan algunos de los espectros obtenidos de ERDA y RBS respectivamente. En la primera de estas figuras se observa también un espectro obtenido con un monocristal de cloruro de litio que fue utilizado para determinar la energía a partir de la cual se detecta el litio ( $\sim 580$  KeV), el escalón encontrado en 175 KeV corresponde a los átomos de oxígeno detectados. De esta prueba se obtuvieron las razones Li/O que como se muestra más adelante sirvieron para la construcción de la tabla 3.2.





**Figura 3.8:** a) Resultados de las pruebas de ERDA donde se observa el incremento de la cantidad de litio incorporado al aumentar la concentración del mismo en la solución; b) Resultados de las pruebas de RBS: se observan las gráficas simuladas a los puntos experimentales

Los valores obtenidos en las pruebas de ERDA fueron utilizados para llevar a cabo las simulaciones de los espectros de RBS, esto es, se fijó el valor de oxígeno en 1, se mantuvo la concentración de litio en el valor correspondiente al hallado en ERDA y, a partir de este punto, se varió la concentración de níquel hasta aproximar la curva de la simulación a los datos experimentales, tal como se observa en la figura 3.8b. Una vez obtenidas las simulaciones, de los resultados se obtuvo la tabla 3.2, donde se muestran las distintas razones a las que se encuentran los elementos, así como los porcentajes de concentración en los que se encuentran en las muestras. De esta tabla, se puede observar que la razón Li/Ni en las distintas muestras es menor a aquella en la

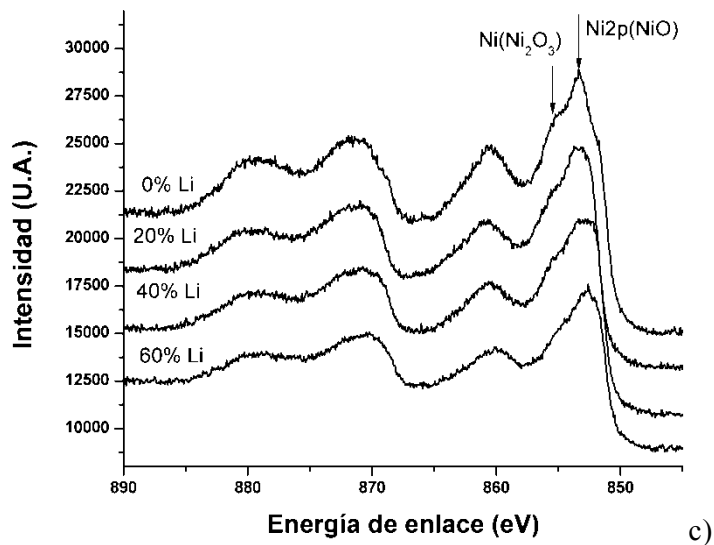
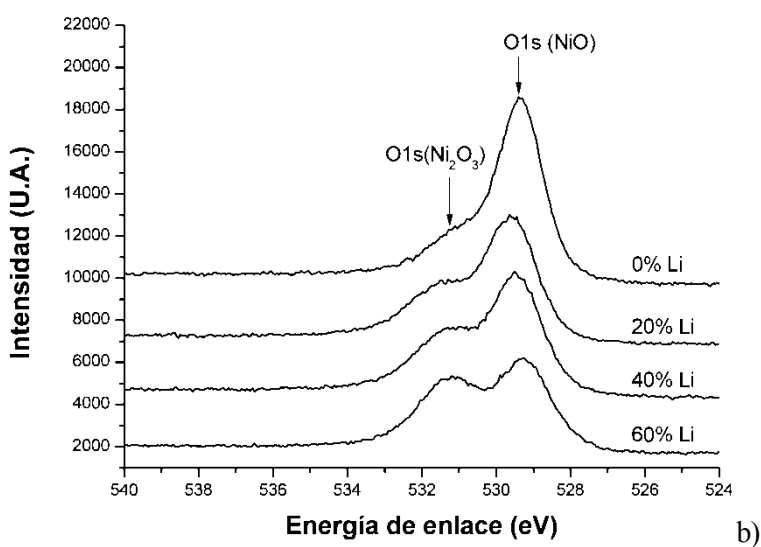
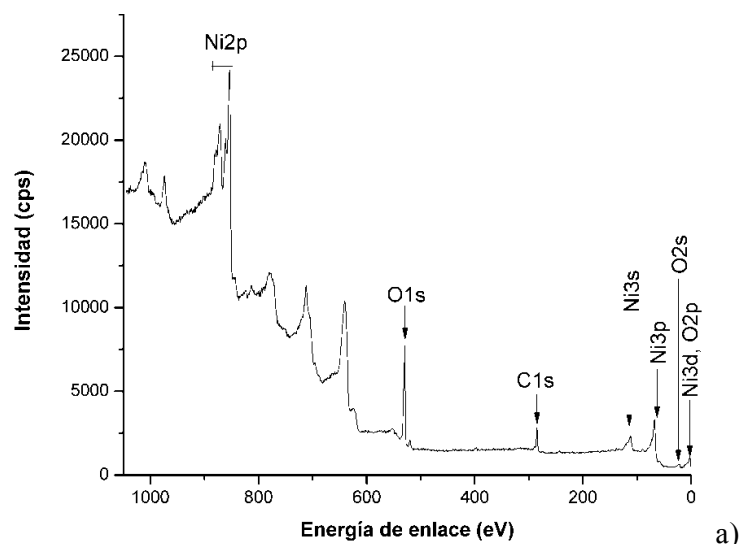
solución de partida, esto indica que la tasa de desorción de litio durante el depósito es menor a la del níquel, comprobando las suposiciones de la sección anterior. También es de notarse que el valor de la concentración de litio en las muestras es alrededor de una cuarta parte de la concentración en la solución, lo cual siempre puede darnos alguna idea de cuanto litio habrá de incorporarse al modificar la concentración en la solución de partida. Si se observa la columna Ni+Li/O, en caso de que el litio reemplace a los átomos de níquel, esta razón tendría el valor de uno, en tanto que si hubiese una mezcla de óxido de níquel (NiO) y óxido de litio (Li<sub>2</sub>O) esta razón sería siempre mayor a uno; una mezcla de los casos anteriores daría el mismo resultado. Por último, si hubiese litio metálico segregado, el valor de esta razón sería también en todo caso mayor a uno, e incrementaría su valor al aumentar la cantidad de litio en la solución. En todas nuestras muestras se tiene un valor menor a uno, lo que indica que todo el litio está oxidado de modo tal que sustituye al níquel en las posiciones de la red y que, incluso, se tienen átomos de oxígeno que no están enlazados con alguno de los otros dos átomos. Esto último se observa también para la muestra que no tiene litio en la solución, lo cual es esperado debido a que la técnica de depósito no permite un buen control sobre la cantidad de oxígeno presente y permite una mayor concentración de oxígeno en la muestra debido a su alta concentración en los gases que rodean al sustrato en el momento del depósito.

Litio en solución (%at)	Oxígeno incorporado (+10%)	Níquel incorporado (+10%)	Litio incorporado (+10%)	Li/Ni en la película (%)	Ni/O en la película (%)	(Ni+Li)/O en la película
Resultados de RBS						
0%	52.381%	47.619%	0%	0%	91.0%	0.909
20%	51.354%	43.074%	5.572%	12.9%	83.9%	0.947
40%	51.525%	37.896%	10.579%	27.9%	73.5%	0.941
60%	54.545%	30.948%	14.508%	46.9%	56.7%	0.833
Resultados de XPS						
0%	52.4%	47.6%			91.0%	
20%	54.4%	45.6%			83.8%	
40%	58.5%	41.5%			70.9%	
60%	62.3%	37.7%			60.5%	

**Tabla 3.2:** Resultados de las pruebas de ERDA-RBS y de XPS donde se observan las proporciones a las que se encuentran los distintos elementos dentro de las muestras.

Analizando los resultados obtenidos de las pruebas de XPS se pueden identificar una serie de picos principales correspondientes a los orbitales 1s del oxígeno y 2p<sub>3</sub> del níquel ubicados en las energías 529.5 y 854.4 eV, respectivamente, tal y como se observa en la figura 3.9a. Para obtener estos espectros, se utilizó como referencia el pico 1s del carbono, cuyo valor fue fijado en 285 eV. Las figuras 3.9b y 3.9c muestran los picos mencionados del oxígeno y níquel, respectivamente. Al comparar la primera de estas figuras con la tabla correspondiente, se

observa que el pico en la energía 529.5eV corresponde al oxígeno perteneciente al compuesto NiO, donde el níquel tiene una valencia de 2+, en tanto que el pico en 538.1eV corresponde al oxígeno en el compuesto Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde el níquel tiene una valencia de 3+. Como ya hemos visto, lo anterior no implica la formación del segundo compuesto si no que el litio incorporado está sustituyendo al níquel en la red, provocando que los átomos de níquel a su alrededor cambien su estado de oxidación, esto también repercute en la energía de enlace del oxígeno pues, al encontrarse sus electrones de valencia menos atraídos al núcleo, su repulsión sobre los electrones 1s es menor, y les permite una mayor energía de enlace. En el caso de los picos observados en la figura 3.9c, se observa el surgimiento de un “hombro” alrededor de los 856 eV de energía, el cual, de acuerdo con Cochran [48], corresponde al níquel en su estado de oxidación 3+.



**Figura 3.9:** a) Espectro de XPS para una muestra de NiO sin impurificar, en ella se observan los picos correspondientes a los distintos orbitales atómicos; b) picos de XPS del orbital 1s del oxígeno; c) picos correspondientes a los orbitales 2p3

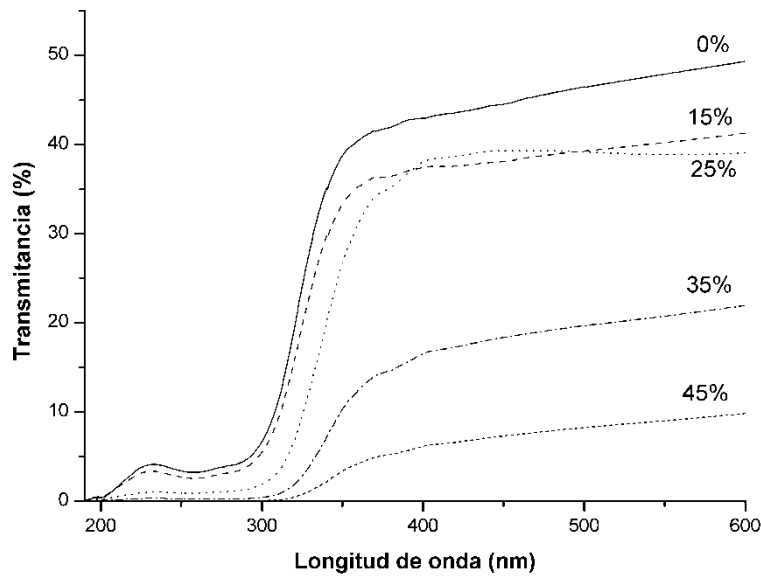
Para obtener la composición química de las muestras antes fue necesario ajustar los valores RSF, con el fin de que los resultados de la composición química de la muestra no impurificada fuesen iguales a los obtenidos mediante ERDA-RBS. Una vez obtenidos los valores RSF para el níquel y el oxígeno estos se mantuvieron constantes para el resto de las muestras. De este modo se obtuvieron los datos reportados en la tabla 3.2, donde se observan las concentraciones obtenidas. En este caso se puede ver que las concentraciones de níquel y oxígeno no se corresponden con las obtenidas mediante ERDA-RBS, lo cual se debe a que en el caso del XPS no se tomó en cuenta la presencia del litio al obtener los porcentajes; sin embargo, al observar la columna de Ni/O sus valores se observan muy parecidos a los obtenidos por la primer técnica, lo cual corrobora en buena medida la presencia y concentración del litio en las muestras, ya que también se observa un aumento en la cantidad de oxígeno respecto a la de níquel.

### 3.3.2 Caracterización óptica: transmitancia y gap óptico

Como ya se ha mencionado, las muestras depositadas bajo las condiciones de la tabla 3.1 también fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo con el fin de observar los cambios en sus propiedades ópticas debidos a la inclusión de litio, lo cual se llevó a cabo mediante pruebas de transmisión óptica de UV-Visible. Las dos propiedades estudiadas fueron la transmitancia como función de la longitud de onda y la concentración de litio en la solución, y las posibles variaciones del gap óptico como función de la inclusión de litio. Los resultados de transmitancia, obtenidos de algunas de las muestras, se presentan en la figura 3.13, en ellos es posible observar que la transmitancia disminuye como función de la concentración de litio en prácticamente todas las regiones del espectro estudiadas. Lo anterior se debe a que la absorción de luz en el material por medio de portadores de carga libres se ve incrementada; esto es, que al aumentar la cantidad de huecos en la banda de valencia mediante la impurificación con litio y la sobreoxidación del material, se vuelve más probable la transición electrónica dentro de la misma banda, debida a la absorción de fotones cuya energía es igual a la diferencia de energías de cualesquiera dos estados de la banda. Por otra parte, una segunda contribución al decremento de la transmitancia puede deberse a la tendencia creciente del espesor promedio de las películas, pues, como es sabido, la transmitancia depende del espesor de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (3.5)$$

Donde  $T$  es la transmitancia,  $I$  e  $I_0$  son las intensidades de luz final e inicial, respectivamente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica y  $d$  es el espesor de la película.



**Figura 3.13:** Transmitancia de algunas de las películas depositadas con distintas concentraciones de litio.

Observando la figura 3.13, hay una zona que va de los 300 a los 350 nm donde la transmitancia cae abruptamente, este comportamiento se debe a que en este intervalo comienza a predominar la absorción de fotones por transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción. Este tipo de transiciones han sido ampliamente estudiadas, y han dando como resultado que la relación entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía de los fotones absorbidos tiene la siguiente forma:

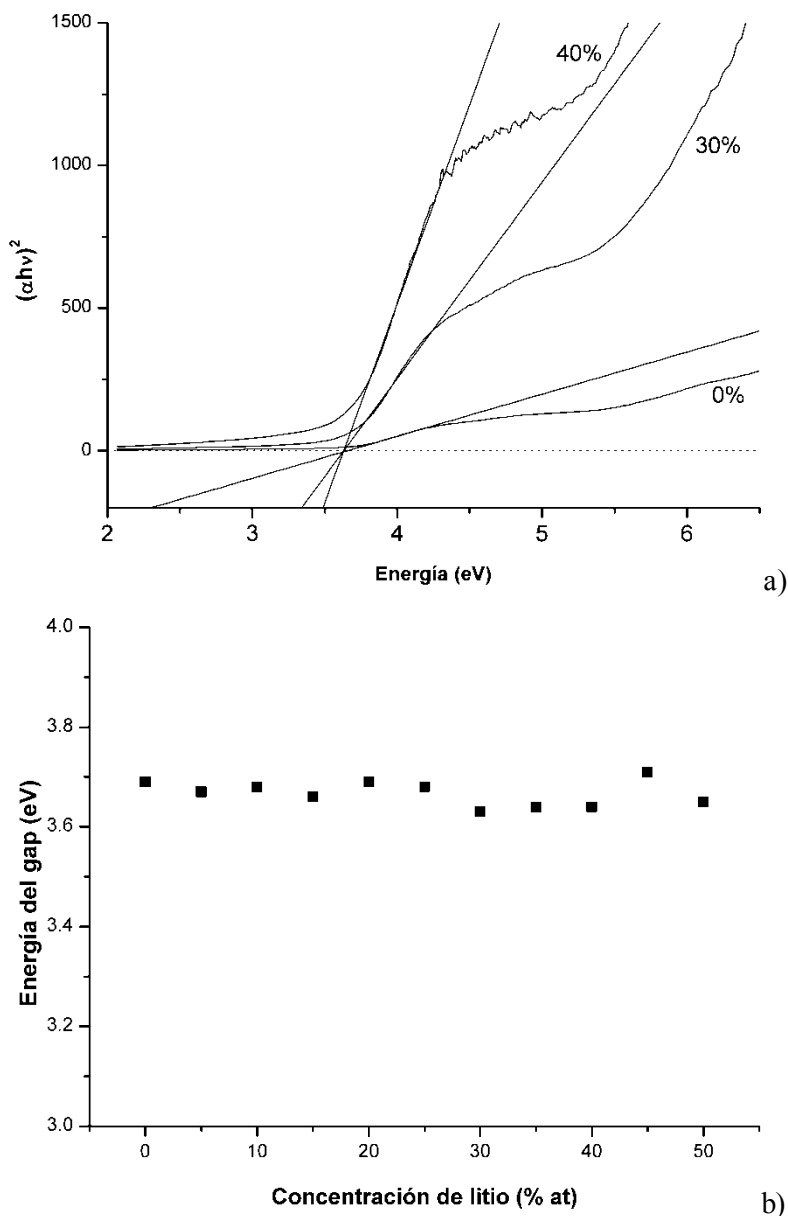
$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (3.6)$$

Donde  $A$  es una constante relacionada con la masa efectiva de los portadores de carga y la probabilidad de transición del electrón,  $h$  es la constante de plank,  $\nu$  la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía del gap óptico del material y  $m$  es una constante que puede ser igual a  $1/2$  o  $3/2$  dependiendo de que las transiciones sean permitidas o prohibidas, respectivamente, siempre y cuando el material presente un gap directo, que implica que el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en una gráfica de energía contra número de onda. De modo que en una gráfica de  $\alpha^{1/m}$  Vs  $h\nu$  la energía  $h\nu_0$  para la cual el valor de las abscisas es igual a cero será igual a la energía  $E_g$  del gap del material.

El óxido de níquel ya ha sido estudiado en sus propiedades ópticas por algunos autores que han mostrado que el tipo de transiciones electrónicas es del tipo directo[37,41,49]y que el tipo de transiciones electrónicas es del tipo permitido pues son llevadas a cabo principalmente entre los estados 2p del oxígeno, en la banda de valencia, y los estados 4s del níquel en la banda de conducción. Con base en esto, analizamos estos resultados en nuestro análisis se utilizó el exponente  $m=1/2$ , del cual se obtuvieron las gráficas de la figura 3.14a, donde se observa el ajuste lineal en la zona de máxima absorción, y la figura 3.14b que muestra el gap óptico como función de la concentración de litio, el cual varía en el rango de 3.6 a 3.7 eV sin alguna tendencia en particular, y se

corresponde con aquellos reportados por los mismos autores citados.

El hecho de que el gap del material no se vea modificado por la introducción de litio, y que aun así la transmitancia se vea disminuida, indica que la absorción está siendo llevada a cabo principalmente por transiciones electrónicas entre bandas, las cuales se ven favorecidas al incrementar el número de portadores de carga libres, esto también puede ser un indicador de que los átomos de litio sí están sustituyendo a los de níquel y están incrementando el número de portadores de carga como se esperaba.



**Figura 3.13:** a) Gráfica del coeficiente de absorción como función de la energía de los fotones y ajuste lineal para conocer el gap óptico; b) Valor del gap óptico como función de la concentración de litio en la solución de partida

### 3.3.3 Caracterización eléctrica: medidas de resistividad como función de la concentración de litio y obtención de la energía de activación de la conductividad eléctrica.

Como se mencionó en el capítulo dos, el óxido de níquel presenta una conductividad del tipo  $p$ , con el fin de comprobar que así fuese se llevó a cabo en las muestras obtenidas la llamada prueba de la punta caliente. Esta prueba consiste en conectar un micro-voltímetro en los extremos de las muestras y, posteriormente, colocar la punta caliente de un caudín en uno de estos extremos. Lo que se espera es que los portadores de carga libres, al tener una mayor temperatura, se desplacen a la zona de menor temperatura. De este modo la zona de menor temperatura tiene una acumulación de carga mayor que la zona caliente, que nos permitirá medir una diferencia de potencial entre ambas zonas, de modo que si la zona caliente tiene un potencial mayor que la zona fría, entonces los portadores de carga deberán ser electrones, en tanto que si el potencial es menor respecto del de la zona fría, los portadores de carga deberán ser huecos. Debido a que esta técnica es puramente cualitativa, no es posible reportar datos, solo es posible mencionar que todo el conjunto de muestras producidas de acuerdo a las condiciones de la tabla 3.1 mostró una conductividad del tipo  $p$ .

Para observar el cambio en la resistividad como función de la concentración de litio se obtuvieron gráficas de corriente contra voltaje ( $I-V$ ) mediante la técnica de dos puntas. Para ello se pintaron un par de electrodos en la superficie de las muestras utilizando una pintura conductora comercial de grafito, de la compañía Ted Pella, llamada Electrodag 502. Dado que la relación entre la corriente y el voltaje resulta ser lineal (como se observa en el recuadro de la figura 3.10) se utilizó la ley de ohm para calcular la resistencia eléctrica:

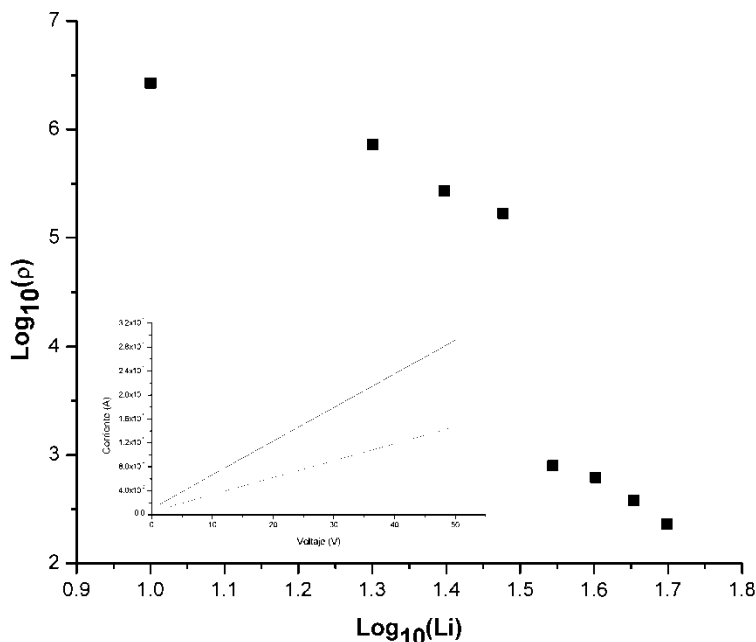
$$I = \frac{V}{R} \quad (3.3)$$

Así mismo, la ecuación utilizada para determinar la resistividad de las muestras fue la siguiente:

$$\rho = R \frac{tw}{L} \quad (3.4)$$

Donde  $R$  es la resistencia,  $\rho$  la resistividad,  $L$  la distancia entre los electrodos,  $w$  el largo de los electrodos y  $t$  el espesor de la película. Los valores  $w$  y  $L$  fueron obtenidos mediante un calibrador, en tanto que el valor  $t$  se obtuvo con el perfilómetro mencionado al inicio del capítulo. La resistencia se obtuvo de las pendientes de las rectas ajustadas a las distintas gráficas de corriente contra voltaje. De este modo se obtiene la gráfica de la figura 3.10 donde se observa cómo varía la resistividad como función de la concentración en solución del litio. En ella se puede observar una disminución de la resistividad al incrementar la cantidad de litio en la solución de partida, es de notarse que el intervalo en el cual varían los valores de la conductividad va de los  $10^6$  a  $10^2$  ohm-cm, así como una disminución importante de la resistividad alrededor entre el 30% y el 35% de concentración de litio en la solución.

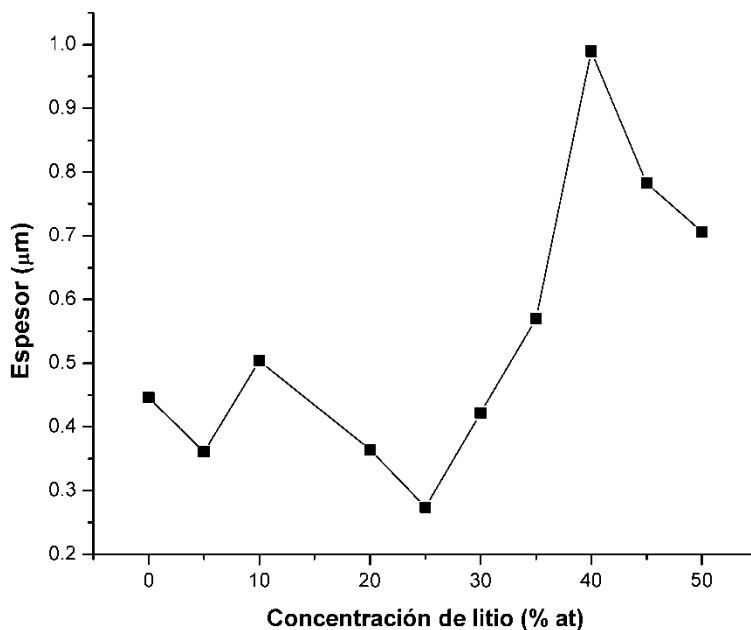




**Figura 3.10:** Relación entre la resistividad del óxido de níquel y la concentración en solución de litio. La gráfica interior muestra un par de las gráficas obtenidas en las pruebas de I Vs V.

Este comportamiento de la resistividad eléctrica puede entenderse, en parte, observando la última columna de la tabla 3.2 donde se presenta una tendencia a aumentar de la cantidad de oxígeno respecto de la de níquel más litio, esto implica que no solo el litio está contribuyendo a la disminución de la resistividad, también el oxígeno está realizando un aporte significativo que, como ya vimos anteriormente, produce vacancias de níquel que contribuyen a la adición de dos huecos en la banda de valencia, aumentando la concentración de portadores de carga y, a la vez, disminuyendo la resistividad del material. Por otra parte, la caída abrupta de la resistividad puede deberse a un incremento sustancial en la porosidad del material, esta suposición está basada en el hecho de que a simple vista la constitución de las películas con mayor concentración de litio parece más rugosa y la adhesión al substrato es muy pobre, así como en la tendencia a aumentar del espesor de las películas como función del litio disuelto (gráfica 3.11). En nuestro caso no nos es posible comprobar esta suposición debido a la falta de equipo necesario para medir porosidad en materiales, el cual se lleva a cabo en equipos que realizan y analizan isotermas de adsorción del tipo BET (apéndice 1); sin embargo, es posible apoyarnos en los trabajos de Reguig [47,50] donde analiza el comportamiento de las películas como función de la molaridad de la solución de partida, Reguig observa un aumento en la porosidad de las muestras al aumentar la molaridad, y reporta un aumento abrupto en el espesor (de 300 μm a 1000 μm) y porosidad de las películas a partir de cierto valor de la molaridad, el cual atribuye a un cambio en la dirección preferencial de crecimiento de los cristales de óxido de níquel. Un incremento abrupto en la porosidad del material afecta a la resistividad eléctrica, pues implica un mayor número de centros de adsorción, de modo que la cantidad de oxígeno (presente en el aire) que se adsorbe a la superficie es mayor y contribuye como ya hemos visto a aumentar la concentración de portadores de carga en el

material, traducíéndose a su vez en una disminución abrupta de la resistividad. Una forma de comprobar esta suposición sería hacer las pruebas en vacío o dentro de una atmósfera inerte como el N<sub>2</sub>, donde el efecto provocado por el oxígeno u otros gases es eliminado. Esta suposición pretende dar una explicación a la disminución abrupta de la resistividad de las películas como función de la concentración de litio, sin embargo, aún cuando no se cuenta con el equipo necesario para comprobarla, la habremos de seguir utilizando a lo largo de esta tesis, pues parece adaptarse a diversas situaciones que se presentan en el momento de caracterizar los sensores de gas con los que trataremos en el siguiente capítulo.



**Figura 3.11:** Espesor promedio como función de la concentración de litio en la solución de partida.

Para obtener la energía de activación de la conductividad eléctrica de algunas de las muestras obtenidas, se realizaron las mismas pruebas de  $I-V$  a diferentes temperaturas. Esto se hizo con el dedo frío mencionado en la introducción, el cual nos permitió variar la temperatura desde los 150K hasta la temperatura ambiente para las muestras impurificadas con litio; la muestra no impurificada se analizó únicamente desde los 270K hasta los 350K debido a que sus cambios en la conductividad no son perceptibles a menores temperaturas. Los cambios de temperatura se realizaron en pasos de 10 grados.

Los resultados de estas pruebas se muestran en la figura 3.12 donde se presentan tres gráficas del logaritmo de la conductividad como función del inverso de la temperatura para una muestra sin impurificar, una impurificada con una concentración del 10% y otra con una concentración del 20%, respectivamente, y en las cuales se observa un comportamiento lineal dividido en dos partes. El que el comportamiento sea lineal indica que la relación entre la conductividad y la temperatura es del tipo Arrhenius, esto es, que la conductividad tiene una ecuación de la siguiente forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3.5)$$

Donde  $E$  es la energía de activación de la conductividad eléctrica,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Este tipo de ecuaciones nos permite obtener el valor de  $E$  al analizar la pendiente de la recta ajustada a los puntos experimentales de las distintas gráficas de la figura 3.12.

El que las gráficas muestren un comportamiento dividido puede deberse a que la conductividad eléctrica está siendo gobernada por distintos procesos que dependen del intervalo de temperatura en el que se encuentra el material. Como ya se mencionó anteriormente, la conductividad está directamente relacionada con la carga ( $q$ ), la movilidad ( $\mu$ ) y el número de portadores de carga ( $n$ ) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma = q\mu n \quad (3.6)$$

De modo que la conductividad puede ser alterada mediante la manipulación del número de portadores de carga, o mediante la manipulación de la movilidad de los mismos. Es bien conocido que la dependencia del número de portadores de carga con la temperatura tiene una ecuación de la siguiente forma:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3.7)$$

Donde  $E_a$  es la energía necesaria para liberar un portador de carga libre de los estados localizados dentro de la brecha prohibida de energía y llevarlo, en nuestro caso, a la banda de valencia. Con lo cual incrementamos el número de portadores de carga libres, capaces de contribuir a la conductividad.

Por otra parte, el hecho de que el óxido de níquel sea un cristal iónico, provoca que el campo eléctrico de los huecos libres afecte a los iones que los rodean, modificando la estructura de la red cristalina. A este portador de carga rodeado de una distorsión de la red se le conoce como polarón, y se le considera como una partícula cuya masa es muy superior a la del hueco solo. Este tipo de partículas tienen una movilidad activada por la temperatura que tiene la siguiente forma[51,52]:

$$\mu = \frac{C}{kT} e^{-\frac{E_H}{kT}} \quad (3.8)$$

Donde  $E_H$  es la energía de activación de la movilidad, y  $C$  es una constante. Si sustituimos las ecuaciones 3.7 y 3.8 en la ecuación 3.6 observamos la forma en la que la conductividad eléctrica depende de la temperatura:

$$\sigma = q \left( \frac{C}{kT} e^{-\frac{E_H}{kT}} \right) \left( n_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \right) \quad (3.9)$$

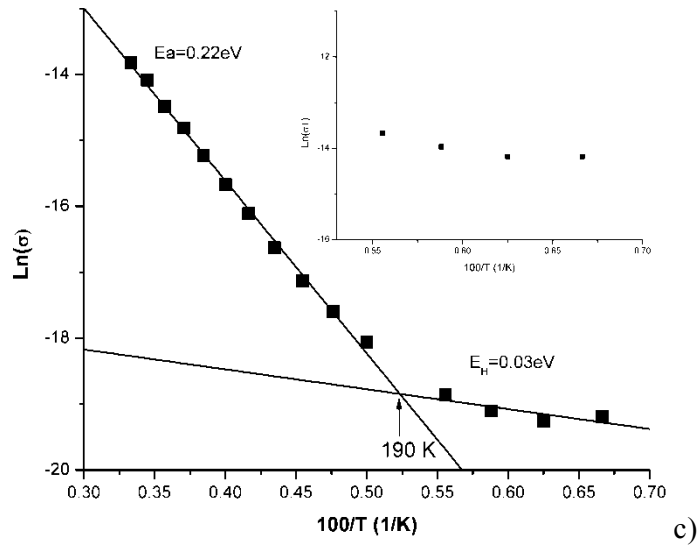
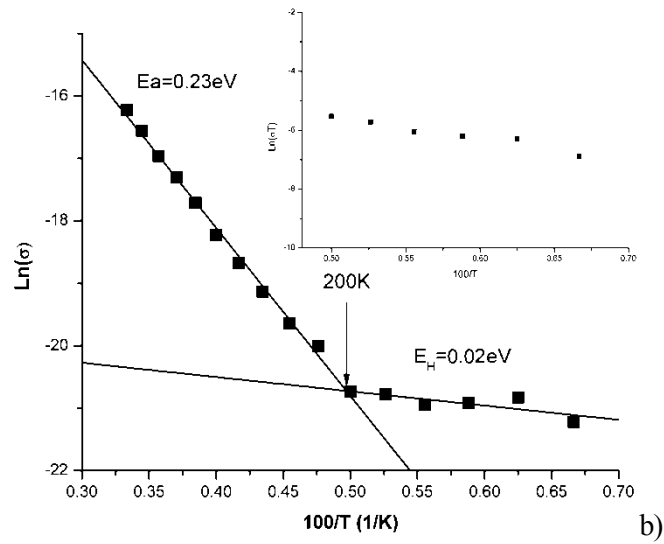
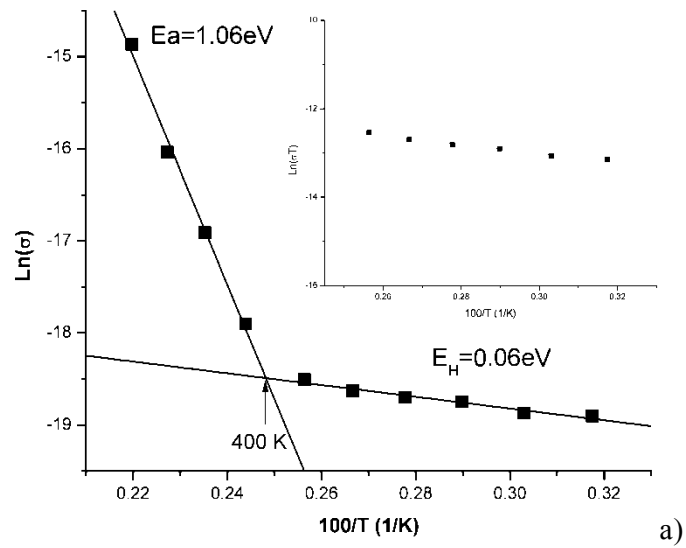
De modo que aún cuando la movilidad y el incremento en la concentración de carga contribuyen a la conductividad, se espera que la contribución de la movilidad a temperaturas altas sea menor, debido al término  $C/kT$ , por lo que se puede esperar que la conductividad tenga un comportamiento prácticamente idéntico al de la concentración de portadores: un comportamiento como el de la ecuación 3.5; a temperaturas bajas el término relacionado con la concentración de portadores de carga permanece prácticamente constante, debido a que en general  $E_a \gg E_H$ , y con valores tendientes a cero, de modo que el término de la movilidad se convierte en el término dominante y nos permite esperar que la relación entre la conductividad y la temperatura sea de la forma:

$$\sigma = \frac{A}{kT} e^{-\frac{E_H}{kT}} \quad (3.10)$$

Analizando las curvas de la figura 3.12 bajo este modelo, se tiene que al ajustar una recta a los valores que se encuentran por encima de los 400 K para la muestra no impurificada, y de los 190 K para las muestras impurificadas, se obtienen valores para la energía de activación de 1.06 eV, 0.23 eV y 0.22 eV para las muestras con 0%, 10% y 20%, respectivamente. Por otra parte, para aplicar este modelo a la región de bajas temperaturas es necesario realizar gráficas de  $\ln(\sigma T)$  Vs  $1/T$  con los puntos experimentales que se encuentran por debajo de las temperaturas en donde se da el cambio de pendiente, lo cual se muestra en los recuadros de la misma figura 3.12. De este análisis obtenemos valores para la energía  $E_H$  de 0.06 eV, 0.02 eV y 0.03 eV para las muestras con concentración de litio de 0%, 10% y 20% respectivamente.

Los valores obtenidos de  $E_H$  se corresponden en el orden de magnitud con valores reportados en la literatura para energía de activación de la movilidad de los portadores de carga en el óxido de níquel (0.055eV)[53]. En el caso de temperaturas superiores, los valores de la energía de activación obtenidos también están de acuerdo con algunos de los valores de energías de activación reportados[42,49,54], y están de acuerdo con el orden de magnitud de los intervalos reportados en la sección 2.1. Con base en lo anterior es posible decir que a temperaturas superiores la conductividad es gobernada principalmente por la modificación de la concentración de portadores de carga, en tanto que a bajas temperaturas la conductividad puede ser gobernada principalmente por la activación de la movilidad de los polarones, que en el caso del óxido de níquel son los portadores de carga. Sin embargo también es necesario mencionar que el modelo utilizado no toma en cuenta otros procesos como lo es la conducción a través de fronteras de grano, que también es un proceso activado por la temperatura y que puede afectar de manera importante a la conductividad a temperaturas bajas.

Todo lo anterior, en particular el hecho de que el cambio en el mecanismo que gobierna la conductividad se de a menores temperaturas en aquellas muestras impurificadas con litio, indica que al momento de estudiar los sensores, aquellos que tengan litio habrán de requerir una menor temperatura de trabajo, ya que será necesaria una menor temperatura para producir la misma cantidad de portadores de carga que en una muestra sin impurificar. Todo esto será conveniente para los sensores pues habrá de disminuir el consumo de energía necesario para su funcionamiento.



**Figura 3.12:** Pruebas de corriente contra voltaje de tres muestras con distintas concentraciones de litio en solución: 0% (a), 10% (b) y 20% (c)

### 3.4 Depósito de platino

Dado que uno de nuestros objetivos es el de utilizar platino como catalizador, también tenemos la necesidad de depositar este elemento en la superficie del óxido de níquel, con el fin de que funja como catalizador de la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno e incrementa ya sea la sensibilidad o la velocidad de respuesta de los sensores a producir. Para esto se llevó a cabo una serie de depósitos utilizando acetil-acetonato de platino  $Pt(AcAc)_2$  como precursor, disuelto en una mezcla de acetona y agua desionizada. La concentración utilizada fue del  $5 \times 10^{-4}$  M en un solvente compuesto de tres partes de acetona por una de agua, y con las mismas condiciones de depósito del óxido de níquel. La serie consta de cuatro muestras de LiNiO, utilizando 15% de litio en solución, y se varió el tiempo de depósito de platino en 0, 3, 6 y 9 min. En este caso, dado que el depósito es muy pequeño en espesor y no es detectable en el equipo de rayos-x, para comprobar la existencia de platino en las muestras se realizaron pruebas de EDS en el microscopio LEICA-Cambridge 400 del Instituto de Investigaciones en Materiales. Los resultados obtenidos de las pruebas se muestran en la tabla 3.3, donde se puede ver el aumento de la concentración relativa del platino al aumentar el tiempo de depósito. Esta prueba no nos permite determinar la cantidad real de platino depositado, debido a que no se tiene un patrón de referencia bien determinado, sin embargo, gracias a estas pruebas y al cambio gradual en la tonalidad de las muestras, nos es posible constatar su existencia; en adelante, con base en las mediciones, habremos de suponer que la cantidad de platino depositado incrementa con el tiempo de depósito, tal como se esperaría.

	0 min (%)	3 min (%)	6 min (%)	9 min (%)
O	57.69	56.7	56.61	60.6
Al	34.75	38.37	35.82	29.98
Ni	7.56	3.98	5.66	5.78
Pt		0.96	1.91	3.64

**Tabla 3.3:** Resultados de la composición química de las tres muestras con depósito de platino en superficie a distintos tiempos de depósito.

### Resumen

Hasta ahora queda demostrada nuestra capacidad de producir películas policristalinas de óxido de níquel, utilizando sustratos de alúmina, y mediante el método de depósito de rocío pirolítico neumático. Esto se comprueba mediante pruebas de difracción de rayos-x que indican la existencia de la fase cúbica del óxido de níquel; pruebas que también permitieron la medición del tamaño de grano promedio de los cristales depositados, y cuya tendencia se muestra creciente al incrementar la temperatura de depósito.

También demostramos la capacidad de impurificar con litio las películas de óxido de níquel, obteniendo como

principal resultado la modificación de su conductividad eléctrica, que habrá de ser de gran importancia en el desempeño de los sensores a producir. Hemos sido capaces de determinar la composición química de las películas, de donde se concluye que los átomos de litio sustituyen a los de níquel, y que no hay litio metálico segregado que sea detectable, ni algún otro posible compuesto que incluya átomos de níquel, oxígeno y litio; observamos que el tamaño de grano promedio no se ve afectado por la inclusión de litio en las películas.

Observamos también la profundidad a la que se encuentran los estados localizados dentro de la brecha de energías prohibidas, cuyo valor se encuentra alrededor de 1 eV para muestras sin impurificar y alrededor de 0.2 eV para muestras impurificadas con litio. Estudiamos la transmitancia del espectro visible y parte del ultravioleta, observando una disminución en su valor debida al incremento de absorción de energía por portadores de carga libres; a la vez que observamos una independencia del valor del gap óptico de la cantidad de litio incorporado en las películas.

Por otra parte también hemos sido capaces de depositar platino en la superficie de las películas de óxido de níquel, que habremos de utilizar como catalizador para los sensores.

Quedando abierta únicamente la suposición del aumento en la porosidad de las películas debida a la impurificación con litio, suposición que será central en el análisis de la respuesta de los sensores.

Todo esto nos da las herramientas suficientes para poder producir y analizar los sensores con los cuales habremos de detectar oxígeno e hidrógeno, y sobre lo cual habremos de hablar en el siguiente capítulo.

Cabe mencionar que parte de la información contenida en este capítulo ya ha sido publicada en la revista "*Journal of Crystal Growth*"[55] en esta publicación se incluyeron algunos de los datos de difracción de rayos-x, la caracterización óptica y parte de la eléctrica. También se incluyen algunas de las imágenes de HRSEM.

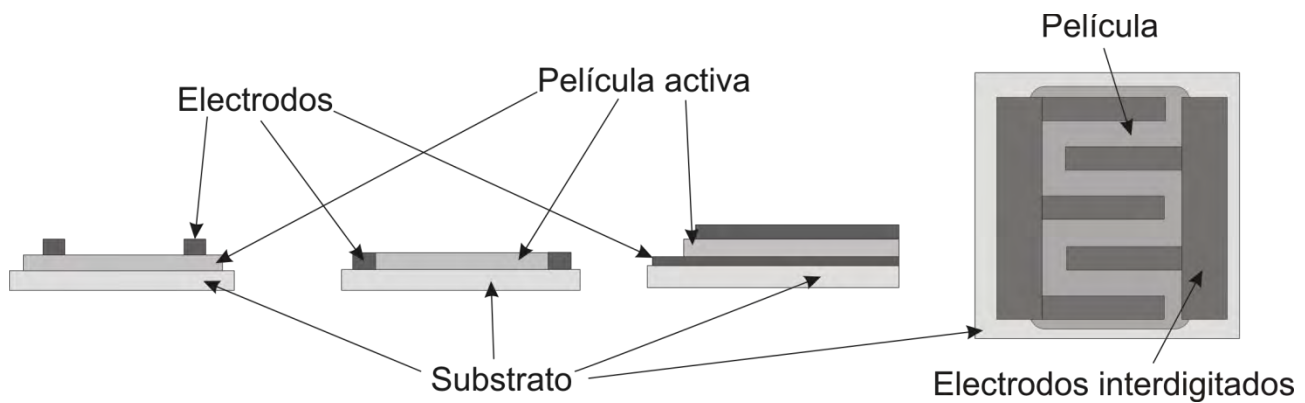
## **Capítulo 4: Depósito y caracterización de sensores**

Una vez obtenidas las condiciones de depósito necesarias para crecer películas de óxido de níquel sobre sustratos de alúmina, así como para impurificarlas con litio y depositar platino en la superficie de las mismas, y una vez estudiadas algunas de sus propiedades, procedimos a llevar a cabo la producción de los sensores, con el fin de estudiar su capacidad para sensar principalmente hidrógeno en una mezcla de aire e hidrógeno. Para ello primero es necesario estudiar el comportamiento de los sensores bajo una atmósfera de aire, que, al tener oxígeno como parte de su composición habrá de modificar la conductividad de la película sensible. Posteriormente el hidrógeno será sensado dentro de una mezcla de aire e hidrógeno, lo cual tiene como fin el buscar reproducir condiciones controladas lo más parecidas posible a las que se presentan en situaciones fuera del laboratorio. De modo que en este cuarto capítulo trataremos primero con la forma en la que fueron producidos los distintos sensores de óxido de níquel, así como con la forma en la que fueron caracterizados, para que al final se presenten los resultados y el análisis de ocho sensores, cuatro de ellos con concentraciones de litio distintas, que buscan mostrar los cambios en las propiedades de sensado debidas a la incorporación de litio en distintas concentraciones, y cuatro de ellos utilizando una concentración de litio fija, escogida con base en los resultados del primer análisis, pero con distintos tiempos de depósito de platino, que se espera funcione como catalizador y mejore las propiedades del sensor.

### **4.1 Depósito de sensores**

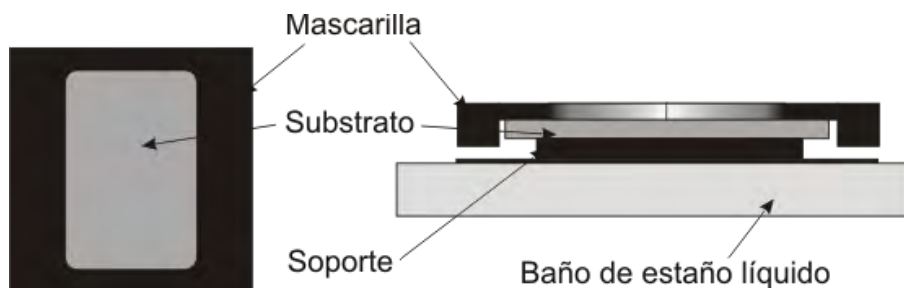
Dado que se busca utilizar el cambio en la resistencia eléctrica como señal de salida de los sensores, es necesario poder aplicar un voltaje a la película activa, así como ser capaces de medir la corriente que lo atraviesa, para ello es necesario depositar un par de electrodos. Estos pueden tener varias geometrías o estar localizados en distintas partes del sensor: pueden estar depositados directamente sobre la película activa, pueden depositarse en las caras inferior y superior de la película o a sus costados (figura 4.1). En nuestro caso utilizamos electrodos interdigitados, que son comúnmente utilizados con el fin de asegurar que la corriente que fluye a través del dispositivo se distribuya en toda la extensión de la película activa, y que toda la superficie de la misma esté expuesta a la atmósfera. Los electrodos utilizados fueron obtenidos mediante evaporación térmica de oro, utilizando una mascarilla que permite crear el depósito con la forma deseada.





**Figura 4.1:** Diferentes disposiciones de los electrodos, los electrodos interdigitados serán los que usemos en los sensores a estudiar

Una vez depositados los electrodos, se utilizó una mascarilla de acero inoxidable que, con una geometría diferente, permitió depositar las películas de óxido de níquel en la zona comprendida entre los electrodos. El esquema de esta mascarilla se presenta en la figura 4.2, en ella se observa que el substrato no se encuentra en contacto directo con el baño de estaño lo que genera un gradiente de temperatura entre el baño de estaño y la superficie del substrato, con el fin de compensar este efecto se decidió incrementar la temperatura de depósito a 650°C. En el caso de los sensores a los cuales les fue depositado platino como catalizador, éste se depositó utilizando la misma mascarilla y en las mismas condiciones de depósito que la película de óxido de níquel

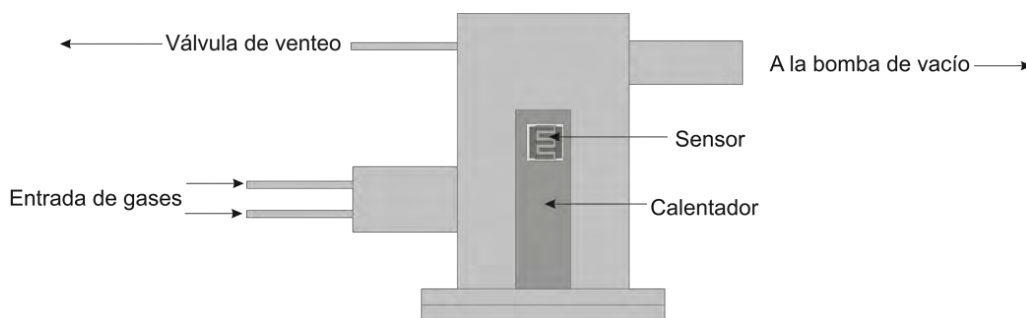


**Figura 4.2:** Disposición de los substratos y la mascarilla en la cámara de depósito, se observa que el substrato no tiene contacto directo con el baño térmico de estaño.

#### 4.2 Caracterización de sensores: método dinámico

Para caracterizar la respuesta de los sensores se utilizó un método llamado dinámico, el cual consiste en establecer flujos de gas y hacerlos incidir en el sensor. En la figura 4.3 se presenta un esquema del dispositivo utilizado, que consta de una cámara de acero inoxidable cuyo cuerpo central está conectado a una bomba mecánica de vacío y una válvula de alivio en uno de sus extremos, en el otro extremo se tiene una zona habilitada con dos entradas para diferentes gases, en nuestro caso aire seco e hidrógeno, ambos de la marca

Praxair, en donde se espera que los gases se mezclen antes de llegar al sensor. El sensor se encuentra montado sobre una placa metálica que cuenta con dos calentadores de cartucho conectados a un controlador de temperatura para modificar y mantener la temperatura de trabajo, el controlador es retroalimentado por un termopar y controla la corriente a los cartuchos mediante un relevador de estado sólido. Se han utilizado un par de tenazas de latón tanto para mantener el sensor en su posición sobre el calentador como para realizar el contacto eléctrico que nos habrá de permitir establecer la diferencia de potencial entre los electrodos y medir la corriente que fluye a través del circuito. Estos dos últimos puntos se llevaron a cabo conectando en serie con el sensor una fuente de voltaje Keythley 230 y un electrómetro-multímetro Keythley 619, ambos controlados por computadora mediante una tarjeta de adquisición de datos GPIB-USB-B de National Instruments, que nos permitió hacer un registro de los datos en función del tiempo. En todos los casos se estableció una diferencia de potencial de 5 volts entre los electrodos del sensor.



**Figura 4.3:** Esquema de la cámara donde se analiza la respuesta de los sensores

Dos experimentos fueron realizados en cada uno de los sensores, el primero de ellos inicia estableciendo una línea base de resistencia, manteniendo la cámara a la menor presión alcanzada por la bomba de vacío, alrededor de los 250 mTorr, por 5 minutos. Posteriormente se establece un flujo de aire de  $(8.6 \times 10^{22})$  partículas/min que al incidir sobre el sensor modifica su resistencia debido al oxígeno contenido. Una vez agotado el tiempo, se detiene el flujo de aire y se registra de nuevo la resistencia por cinco minutos, para de nuevo establecer el flujo de aire por otros cinco minutos. La entrada y salida de aire se llevó a cabo en tres ocasiones por cada prueba realizada, con el fin de estudiar el comportamiento y observar la reproducibilidad de las mediciones.

El segundo experimento se realizó sin el uso de la bomba de vacío y con la cámara abierta a la atmósfera mediante la válvula de venteo. En esta ocasión la línea base de la resistencia se obtuvo estableciendo el mismo flujo de aire que en el primer experimento. Después de obtener la línea base el cambio en la resistencia se induce mediante un flujo de  $3 \times 10^{21}$  partículas/min de hidrógeno, que corresponde a una concentración de 33,000 partes por millón en la mezcla de aire e hidrógeno. De nuevo la entrada de hidrógeno se abrió por 5 minutos para registrar la respuesta del sensor, y se cerró por otros cinco minutos para ver la curva de recuperación; también se llevó a cabo este proceso en tres ocasiones para cada experimento.

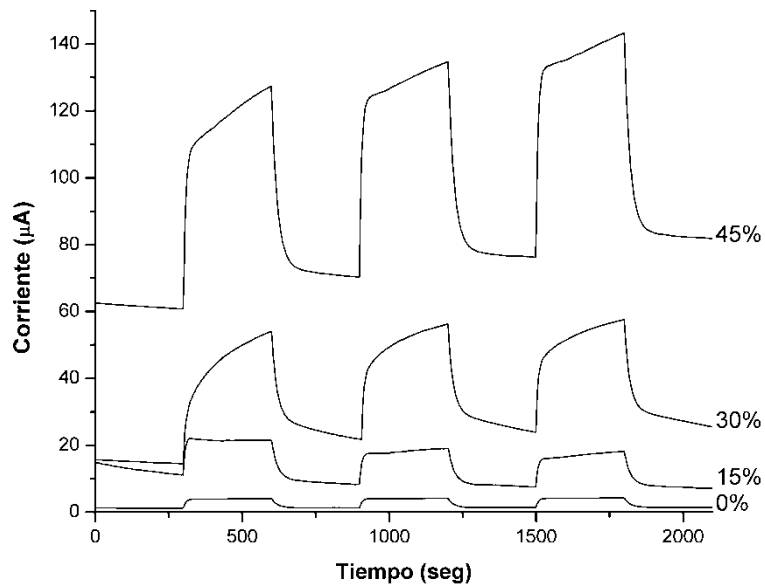
Las dos pruebas antes mencionadas se llevaron a cabo a diferentes temperaturas de trabajo. Las temperaturas

utilizadas fueron de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, la primera de ellas fue escogida por ser aquella en donde se tenía una señal de salida con poco ruido, en tanto que la última quedó determinada por la capacidad del calentador utilizado. Para el caso de las pruebas con aire se estableció la temperatura de trabajo una vez que la cámara ya había alcanzado su presión mínima, esto con el fin de promover la desorción de especies de la superficie del sensor que pudieran afectar las lecturas. Una vez estabilizada la temperatura y la señal, lo cual toma alrededor de 30 min, se procedió a registrar la línea base y los cambios debidos a la entrada y salida del aire. Por otra parte, en el caso de las pruebas con la mezcla de aire e hidrógeno, la presión de la cámara fue elevada hasta la presión atmosférica, para después fijar la temperatura y permitirle a todo el sistema llegar a la estabilidad térmica. Lo anterior se realizó con el fin de asegurar que las tasas de adsorción y desorción de oxígeno en la película de óxido de níquel sean iguales, antes de permitir que el hidrógeno entre en contacto con el sensor.

Una vez analizados los resultados de ambas pruebas para todos los sensores producidos se realizó una tercer prueba en sensores escogidos. Esta prueba se llevó a cabo estableciendo la misma tasa de flujo de aire que en las anteriores pruebas, con la bomba mecánica de vacío trabajando, a una temperatura de trabajo constante, y variando la tasa de flujo de hidrógeno de 10 a 100 sccm, en pasos de 10 sccm (1 sccm: standar cubic centimeters per minute). Los cambios en la tasa de flujo permitieron establecer concentraciones de hidrógeno en la mezcla de aire-hidrógeno de: 4100, 8300, 12400, 16500, 20500, 24600, 28500, 32500, 36400 y 40300 ppm. Esta prueba habrá de permitirnos observar la relación entre la sensibilidad y la concentración, o presión parcial, de hidrógeno.

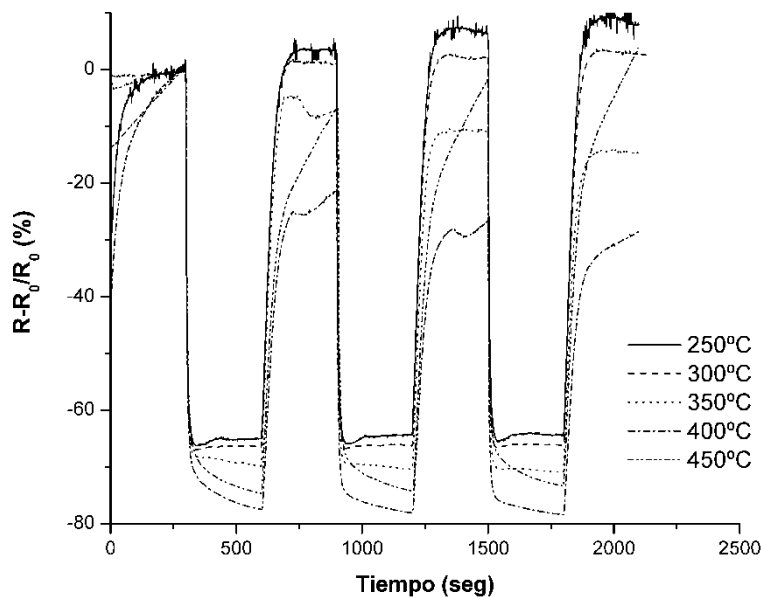
#### **4.3 Resultados y análisis de la caracterización de sensores: primer prueba a distintas concentraciones de litio y distintas temperaturas de trabajo.**

La figura 4.3 muestra la gráfica de corriente contra tiempo a una temperatura de trabajo de 350°C, para los cuatro sensores con distintas concentraciones de litio. En ella es posible observar cómo los valores de corriente se ven aumentados con la inclusión de litio, así como un mayor cambio en la corriente en los tiempos en los que el aire se dejó entrar a la cámara. El hecho de que la corriente aumente implica que la resistencia de los sensores está disminuyendo, de donde se puede concluir una vez más que el tipo de conductividad del óxido de níquel, impurificado y no impurificado, es del tipo  $p$ , pues sabemos que el oxígeno en el aire funciona como una impureza aceptora y que está contribuyendo a aumentar la concentración de huecos libres en la banda de valencia. Por otra parte, aun cuando este tipo de señales basta para sensar gases, es realmente el cambio en la resistencia de la película activa la que nos da la información sobre cómo y qué procesos se están llevando a cabo, de modo que en adelante este tipo de gráficas serán procesadas mediante la ley de ohm (ecuación 3.3) para obtener la resistencia y generar gráficas de sensibilidad contra tiempo.



**Figura 4.3:** Gráficas de corriente contra tiempo tal y como se obtienen en los experimentos llevados a cabo.

En la figura 4.4 se muestran los resultados de la primer prueba, llevada a cabo a diferentes temperaturas de trabajo en el sensor cuya película activa no está impurificada. En ella se observa el cambio en la resistencia del sensor al dejar entrar el aire a la cámara, a los 300 segundos, y se observa su recuperación al detener el flujo de aire, a los 600 segundos; se observa también que este comportamiento se repite en las siguientes dos ocasiones en las que se dejó entrar y salir el aire a la cámara. Este comportamiento, está de acuerdo con lo esperado según se vio en el capítulo 1, en donde se determina teóricamente cómo se habrá de comportar la sensibilidad como función del tiempo, observando que a los 300s del experimento la superficie del sensor entra en contacto con el gas y comienza a modificarse la sensibilidad de acuerdo al caso 1, esquematizado en la figura 1.4; así mismo, una vez que se detiene el flujo de gas a los 600s la curva está dominada por el fenómeno de desorción, o el caso 2, esquematizado también en la figura 1.4. Como ya se ha mencionado antes, la disminución de la resistencia se debe a la incorporación de huecos libres en la banda de valencia del óxido de níquel por los átomos de oxígeno presentes en el aire, en tanto que el aumento de la resistividad al momento de detener el flujo de aire se debe a la desorción de los oxígenos quimisorbidos ( $O^-$  u  $O^{2-}$ ), que disminuye el número de huecos libres al entregar al material el electrón mediante el cual estaban enlazados.

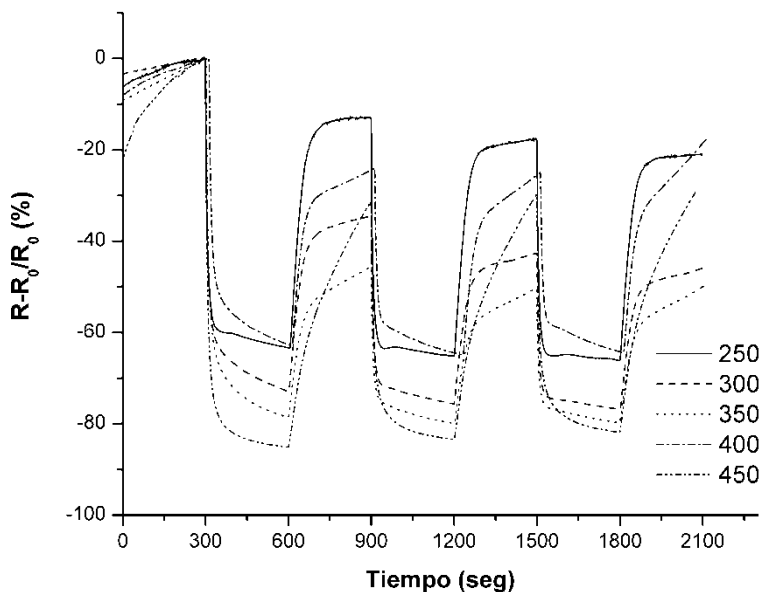


**Figura 4.4:** Gráficas de Sensibilidad Vs tiempo para la primera prueba aplicada a distintas temperaturas de trabajo al sensor cuya película activa no está impurificada

Entre los 300 y los 600 segundos, cuando el aire está fluyendo, se observa que la sensibilidad del sensor alcanza valores (a los 600s) de 65%, 66.4%, 70%, 77.5 y 74.6% para las temperaturas de 250, 300, 350, 400 y 450 °C, respectivamente; así mismo los tiempos de respuesta, medidos como el tiempo que toma a la señal de salida alcanzar el 80% del cambio total de la sensibilidad, fueron para estas temperaturas de 7s, 6s, 9s, 13s y 15s, respectivamente. De esta gráfica se puede notar que la sensibilidad aumenta con la temperatura hasta los 400°C, a partir de la cual disminuye. Lo anterior se debe a que, como vimos en el capítulo 1, el aumento en la temperatura permite a los electrones de la banda de valencia salvar la barrera de potencial generada por la acumulación de iones de oxígeno negativos en la superficie del sensor; mas sin embargo, la misma temperatura promueve una mayor desorción de especies, por lo que hasta cierto punto entre los 400 y los 450 °C se alcanza un máximo de partículas quimisorbidas a partir del cual la tasa de desorción supera a la de quimisorción, disminuyendo el número de partículas quimisorbidas y disminuyendo, por tanto, el cambio en la resistencia del material. Así mismo, al verse aumentada la tasa de desorción de las partículas de oxígeno por la temperatura, toma más tiempo a las partículas alcanzar el equilibrio entre el número de partículas que se adsorben y el de las que se desorben, lo cual aumenta el tiempo de respuesta del sensor.

Al observar el intervalo de tiempo entre los 600s y los 900s, así como los otros dos intervalos en los cuales el flujo de gas fue detenido, se observa que a las temperaturas de 250 y 300 °C la respuesta del sensor se encuentra por encima de la línea base inicial, esto se debe a la inercia térmica del sistema, esto es, que al detener el flujo de aire el calentador, que suministra energía al sistema con el fin de mantener constante la temperatura, eleva la temperatura de trabajo permitiendo una mayor desorción de partículas provenientes ya sea de la superficie o del material mismo. Este mismo fenómeno se observa en las temperaturas de 350 y 400 °C, donde las curvas de recuperación muestran oscilaciones. Para estas dos últimas temperaturas se puede observar que la curva de

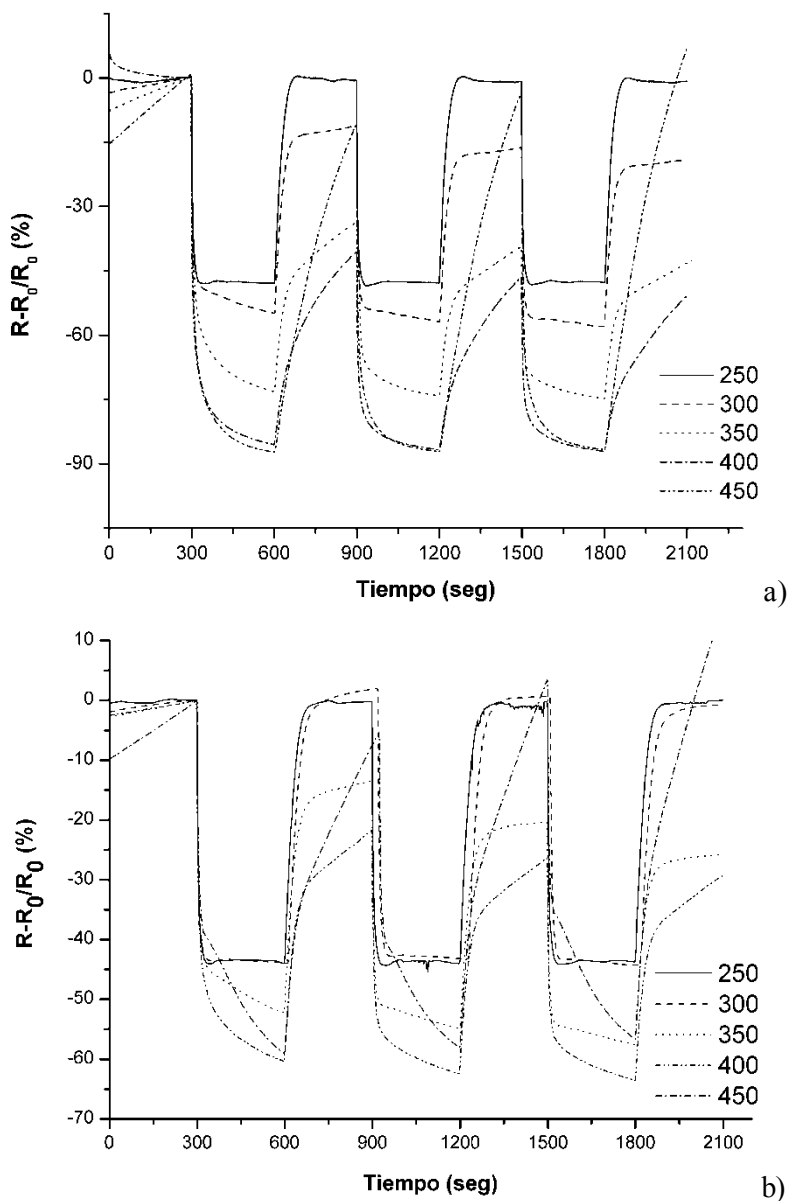
recuperación no alcanza el valor de la línea base original, si no que se estabiliza en una resistencia inferior, esto puede deberse a un posible efecto de difusión activada en el cual, como se mencionó en el primer capítulo, consiste en la difusión de algunas partículas dentro de los poros del material, las cuales requieren de una mayor energía y mayor tiempo para desorberse y salir del poro que ocupan. En el caso de la temperatura de 450°C parece que la energía térmica es suficiente para desorber los oxígenos difundidos y llevarlos a la superficie, sin embargo, el desorber la totalidad de las partículas aún toma un tiempo mayor al del experimento.



**Figura 4.5:** Gráficas de Sensibilidad Vs tiempo para la primera prueba aplicada a distintas temperaturas de trabajo al sensor cuya película activa está impurificada con 15% de litio en la solución de partida.

En la figura 4.5 observamos los resultados de la primera prueba para el sensor impurificado con 15% de concentración de litio en la solución. De nuevo es posible ver los cambios debidos a la introducción y desalojo del aire en la cámara: la resistencia disminuye al establecer el flujo de aire, y aumenta al detenerlo. En este caso se tienen valores de la sensibilidad de 63.3%, 79.0%, 78.6%, y 85.0% para las temperaturas de 250, 300, 350 y 450 °C, respectivamente; para estas mismas temperaturas se obtuvieron valores del tiempo de reacción de 12, 15, 21 y 28 segundos, respectivamente. De nuevo se observan incrementos en la sensibilidad y tiempo de reacción con la temperatura, y solo en el caso de los 250°C se observa una estabilización de la señal. Estos efectos pueden deberse una vez más a dos cosas: la temperatura de trabajo permite a una mayor cantidad de portadores de carga en el material salvar la barrera de potencial en la superficie y formar nuevos enlaces con las partículas en el gas, y a un aumento en la porosidad del material. De modo que a los 250°C la temperatura de trabajo no es suficiente tanto para ayudar a los portadores a formar nuevos enlaces, como para dar a las partículas la energía suficiente para difundirse en el interior de los poros, en tanto que mayores temperaturas proporcionan la energía suficiente para que se lleven a cabo estos procesos. El fenómeno de la difusión activada se observa más claramente en las curvas de recuperación, pues a una temperatura de 300°C la señal alcanza una estabilización cuyo valor se encuentra por debajo de la referencia  $R_0$ , lo cual es indicativo de que algunas de las partículas previamente adsorbidas no han dejado la superficie y se encuentran aún contribuyendo en la disminución de la resistencia; a

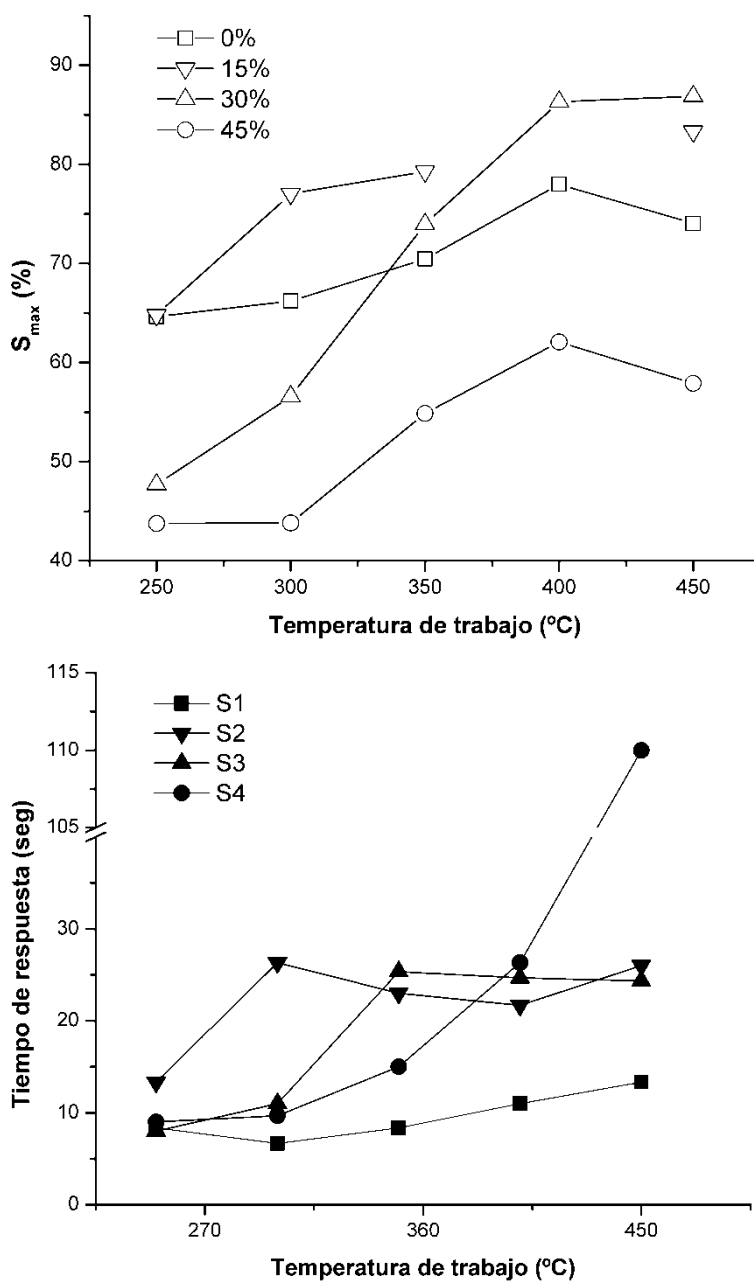
temperaturas superiores es posible observar también que la señal tiene una tendencia a estabilizarse en valores de resistencia menores, aún cuando el tiempo necesario para alcanzar la estabilidad es superior al tiempo del experimento, tal como se observa al final de la gráfica correspondiente a los 450 °C en las figuras 4.6a y 4.6b.



**Figura 4.6:** Sensibilidad Vs tiempo, a distintas temperaturas de trabajo, de sensores con a) 30% y b) 45% de concentración en solución de litio.

La figura 4.6 muestra las gráficas de resistencia contra tiempo correspondientes, respectivamente, a los sensores con 30% y 45% de concentración de litio en la solución de partida. En ellas es posible ver el mismo comportamiento observado en la figura 3.5, de nuevo se observan los cambios debidos a la introducción y desalojo del aire en la cámara; se observa el cambio con la temperatura de la sensibilidad y del tiempo de reacción, así como el efecto atribuido a la difusión activada en las curvas de recuperación. Por otra parte, con el fin de comparar los cuatro sensores, se realizaron las figuras 4.7a y 4.7b, donde se presentan las sensibilidades y los tiempos de reacción, respectivamente, como función de la temperatura de trabajo; la sensibilidad fue tomada

a los trescientos segundos de haber iniciado el flujo de aire, y el tiempo de respuesta fue considerado como el tiempo que le requería a la señal de salida el alcanzar el 80% de la diferencia de sensibilidades al inicio del flujo y a los trescientos segundos de iniciado, partiendo del tiempo en el que se inició el flujo de aire.



**Figura 4.7:** Gráficas de a) Sensibilidad máxima ( $S_a$ , tomada a los 300seg de haber iniciado el flujo de aire); y b) Tiempo de respuesta. Ambos como función de la temperatura de trabajo.

Observando la figura 4.7a es más fácil notar cómo aumenta la sensibilidad con la temperatura hasta los 400 $^{\circ}C$ , para después disminuir. Aun cuando sería necesario llevar a cabo un barrido más fino en el intervalo que va de los 400 a los 500  $^{\circ}C$  con el fin de determinar la temperatura de trabajo óptima, consideraremos esta temperatura como la ideal para llevar a cabo futuros análisis. Por otra parte, cuando consideramos la influencia de la

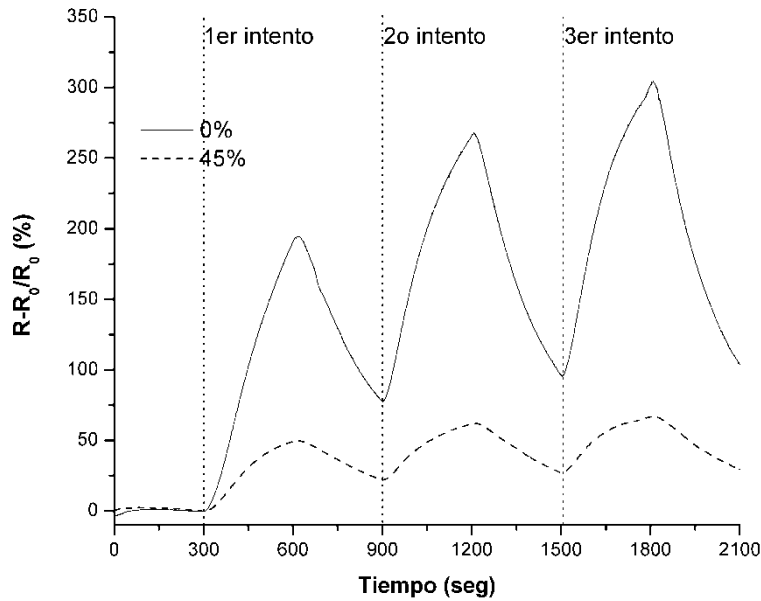


impurificación con litio, podemos observar que solo con la concentración de 15% se logró mejorar la sensibilidad respecto del sensor no impurificado, en tanto que a las concentraciones de 30% y 45% la sensibilidad se vio disminuida, esto quiere decir que el número de impurezas es tal que el cambio en el número de portadores de carga deja de ser considerable respecto del número inicial ( $R - R_0 \sim 0$ ). Se observa que únicamente la muestra con 30% de litio logra superar en sensibilidad a los primeros dos sensores cuando se trabaja a temperaturas superiores a los 350°C, esto puede deberse una vez más a la difusión activada que permite a las partículas alcanzar una mayor cantidad de centros de adsorción en el interior de los poros, y cuya contribución es aún considerable respecto del número inicial de portadores de carga.

Cuando se observa la gráfica 3.7b, se tiene que el tiempo de respuesta es superior en todos los casos en los que se impurificó con litio, comparados con el caso en donde no hay litio presente en la película sensible. Como función de la temperatura, el sensor sin impurezas muestra un mínimo en 300°C, a partir de la cual el aumento gradual de la tasa de desorción impide alcanzar con mayor prontitud la estabilización de la señal; en el resto de los sensores el tiempo de reacción más pequeño se presenta a 250°C y se ve incrementado para mayores temperaturas de trabajo, en estos casos la difusión en los poros puede ser la causante del aumento en el tiempo de reacción.

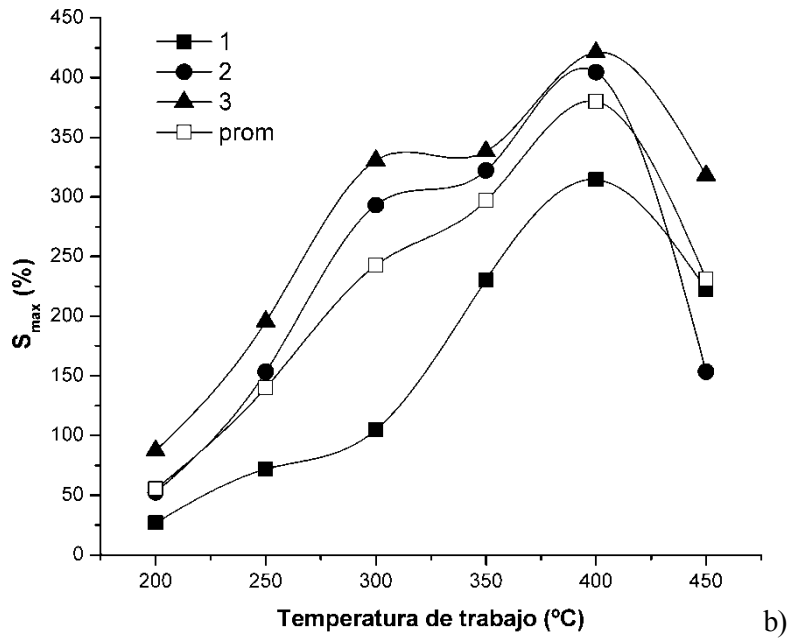
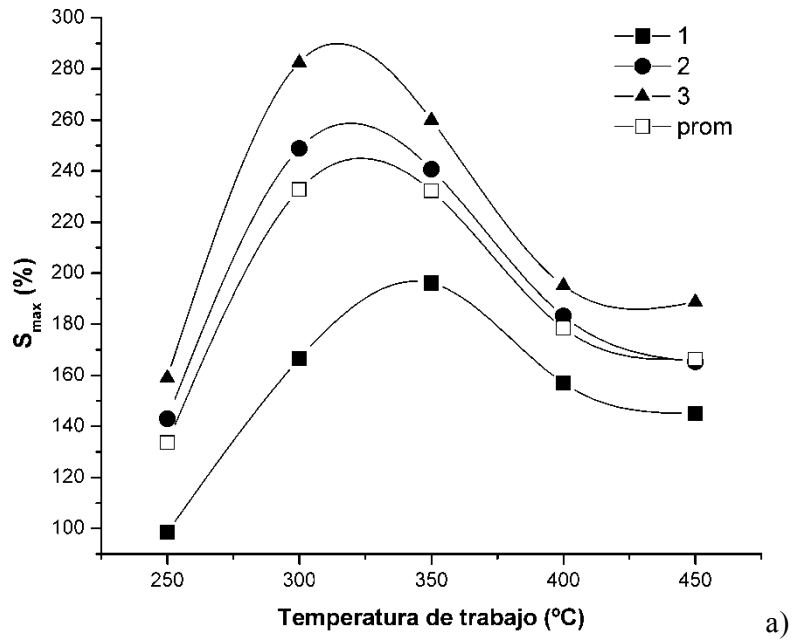
#### **4.4 Resultados y análisis de la caracterización de sensores: segunda prueba a distintas concentraciones de litio y distintas temperaturas de trabajo.**

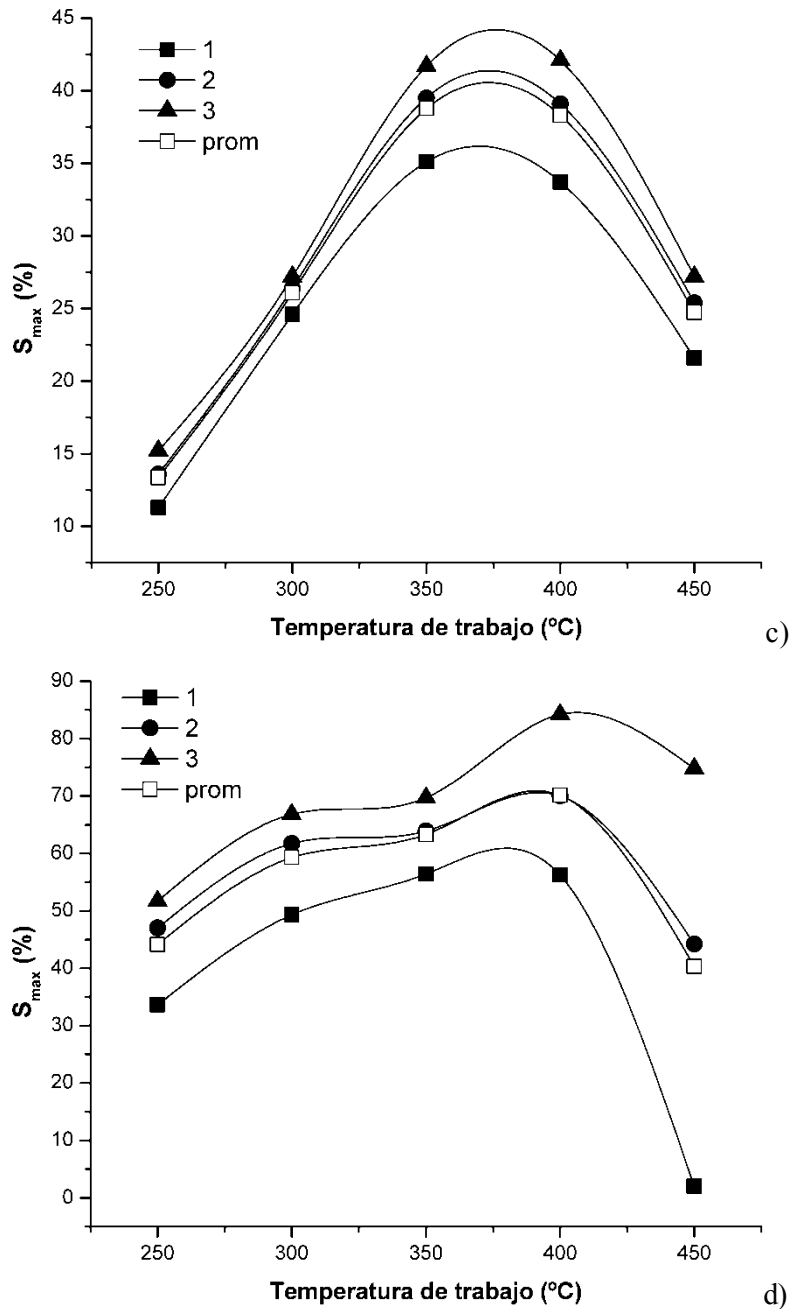
Para la segunda prueba, en donde la línea base fue establecida con un flujo de aire y los cambios en conductividad provocados por la presencia de hidrógeno, se obtuvieron las gráficas de la figura 4.8 donde se presentan las curvas obtenidas correspondientes a los sensores con 0% y 45% a una temperatura de trabajo de 300°C. En acuerdo con la teoría el hidrógeno ha provocado un aumento en la resistencia del óxido de níquel, ya sea por la remoción de las partículas de oxígeno previamente adsorbidas, tanto como por la posible remoción de oxígenos pertenecientes a la película activa, así como por la quimisorción de átomos individuales de hidrógeno; los sensores recuperan en buena parte la resistividad original una vez que se ha detenido el flujo de hidrógeno, sin embargo en este caso el que la resistencia inicial no se alcance se debe tanto a la remoción de oxígenos de la estructura cristalina, como a la de oxígenos difundidos en poros, y a que la recuperación de estos requiere de presiones parciales de oxígeno mayores, o un mayor tiempo de recuperación.



**Figura 4.8:** Sensibilidad contra tiempo de dos sensores, mostrando el aumento en la resistencia eléctrica debido a la presencia de hidrógeno en la atmósfera que los rodea, se indica también los tiempos de los tres intentos a partir de los cuales se dejó entrar el hidrógeno a la cámara.

En este caso, para una mayor claridad en el análisis de la sensibilidad como función de la temperatura, se realizaron las gráficas 4.9a, 4.9b, 4.9c y 4.9d donde se presenta en cada una de ellas la sensibilidad como función de la temperatura para el sensor con 0%, 15%, 30% y 45% de litio, respectivamente; en ellas cada punto representa el valor de la sensibilidad máxima del sensor, medida a los 300 segundos de haber iniciado el flujo de hidrógeno; cada conjunto de puntos hace referencia a los distintos intentos en los que se dejó entrar el hidrógeno, esto es, que el primer intento se dio a los 300 segundos, el segundo a los 900 segundos y el tercero a los 1500 segundos del experimento, tal cual se indica en la figura 4.8; también se presenta el promedio obtenido de cada uno de los distintos intentos a las distintas temperaturas de trabajo.





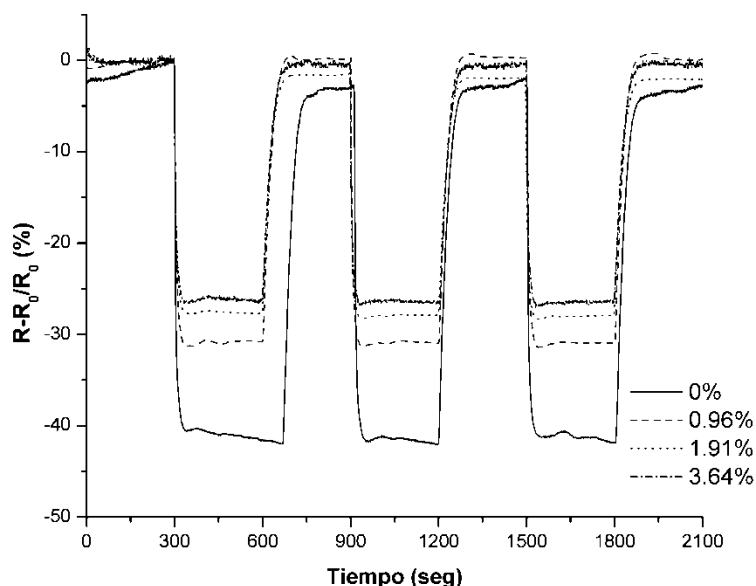
**Figura 4.9:** Sensibilidad máxima Vs Temperatura de trabajo de los sensores con concentración en solución de litio de a) 0%, b) 15%, c) 30% y d) 45%. Se presentan los grupos de sensibilidades obtenidos durante los tres intentos así como el promedio de las mismas.

Los intervalos dentro de los cuales varían las sensibilidades fueron (90% - 280%), (25% - 430%), (12% - 43%) y (1% - 85%) para las concentraciones de litio de 0%, 15%, 30% y 45%, respectivamente, así es que de nuevo los sensores con mayor sensibilidad fueron el no-impurificado y aquel con la menor concentración de litio en solución, siendo el de mayor sensibilidad el de 15%. De lo anterior se puede concluir que el impurificar con litio es benéfico para la sensibilidad de los sensores, en tanto no se utilicen concentraciones de litio superiores a un umbral que debe encontrarse entre el 15% y el 30% de concentración. Comparando estos dos sensores, se observa que el máximo de sensibilidad se encuentra entre los 300°C y los 350°C para el primero, y cerca de los

400°C para el segundo. Este corrimiento del máximo de sensibilidad, que también se presenta en las muestras con concentraciones superiores de litio, puede una vez más deberse a la difusión activada, promovida por la temperatura, que implica una mayor cantidad de átomos de oxígeno capaces de ser removidos por el hidrógeno; mas también puede deberse al incremento del número de portadores de carga debido a la impurificación con litio. Esto último se refiere a que la cantidad de portadores de carga es superior en el sensor impurificado, de modo que es posible realizar una mayor cantidad de intercambios de carga con el hidrógeno en la atmósfera que lo rodea: el hidrógeno cede su electrón al material, enlazándose con él y provocando la recombinación de los portadores de carga, lo que genera una barrera de potencial positiva en la superficie que repele a los huecos que puede ser salvada al aumentar la temperatura de trabajo.

#### 4.5 Resultados de las primeras dos pruebas para los sensores con depósito de platino como catalizador

Dado que el sensor cuya película activa impurificada con la concentración en solución de 15% de litio fue el que tuvo los mayores valores de sensibilidad, fue esta película la utilizada para observar su comportamiento al depositar platino sobre la superficie activa. Como ya se mencionó, este depósito se realizó utilizando el mismo tipo de mascarilla utilizado para el óxido de níquel impurificado, manteniendo los parámetros de depósito indicados en la sección 3.4 y cambiando únicamente el tiempo de depósito. Así es que se obtuvieron cuatro sensores con tiempos de depósito de platino de 0, 3, 6 y 9 minutos, correspondientes a los porcentajes de incorporación de 0.96%, 1.91% y 3.64%, respectivamente, mostrados en la tabla 3.3.



**Figura 4.10:** Sensibilidad Vs tiempo de la primer prueba, a una temperatura de trabajo de 250°C, aplicada a los cuatro sensores con platino depositado como catalizador a distintos tiempos de depósito.

Cuando analizamos los resultados de la primer prueba aplicada a estos sensores, obtenemos gráficas similares a las antes presentadas, en donde la resistencia disminuye respecto de la línea base al entrar el aire y recupera su

resistencia original al ser retirado. La figura 4.10 muestra el tipo de gráficas obtenidas para todos los sensores a una temperatura de trabajo de 250°C, tanto en esta imagen como en la figura 4.11 se hace notable la disminución de la sensibilidad de los sensores al aumentar la cantidad de platino depositado, que se debe a la disminución de la superficie efectiva de la película de óxido de níquel en contacto con el gas que rodea al sensor, lo cual disminuye la cantidad de sitios de adsorción.

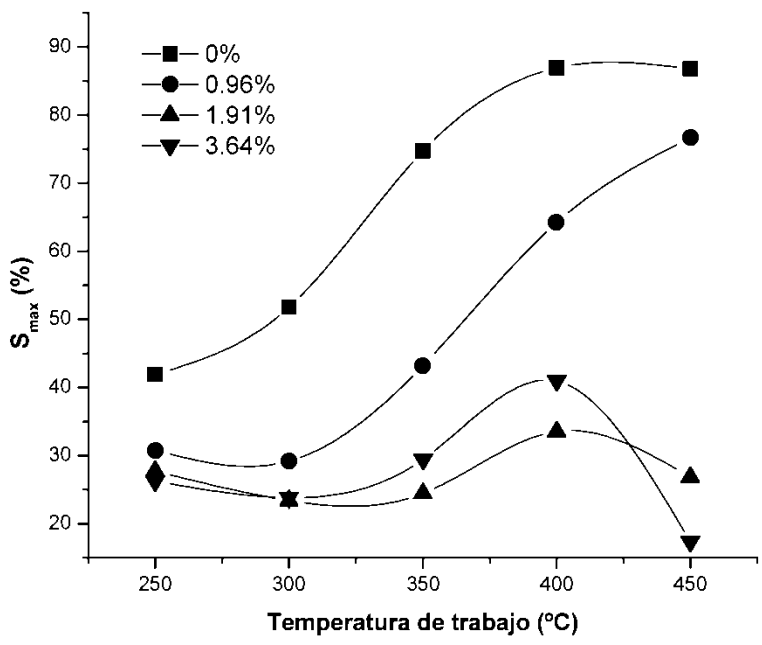


Figura 4.11: Sensibilidad máxima Vs temperatura de trabajo de los cuatro sensores con platino depositado como catalizador.

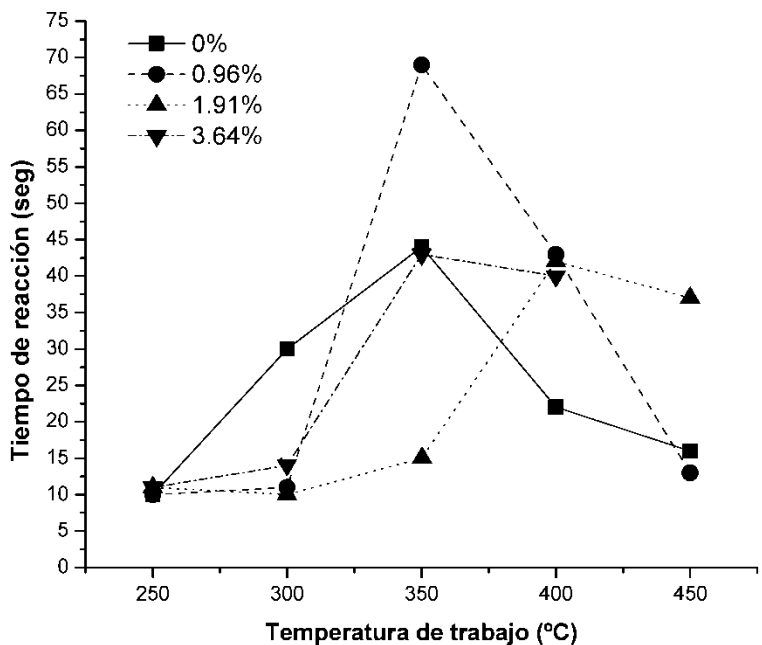
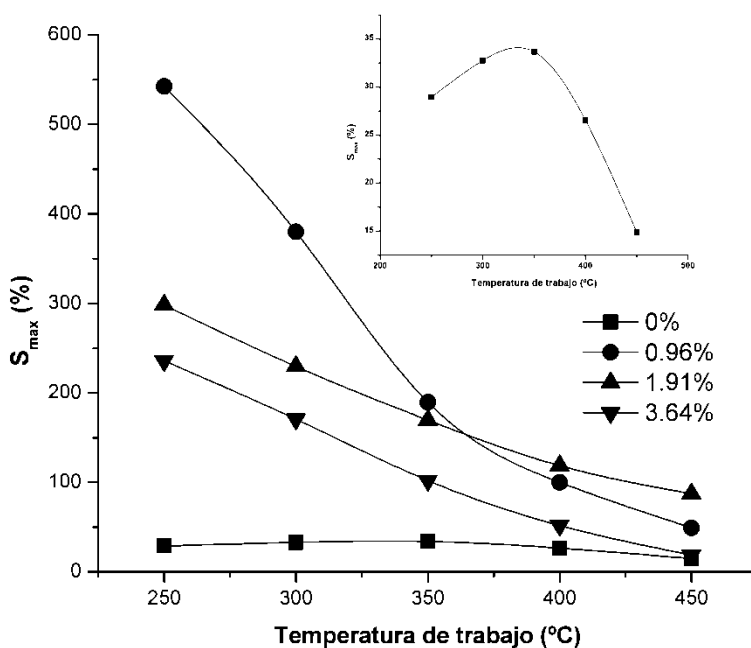


Figura 4.12: Tiempos de reacción Vs temperatura de trabajo de los sensores con distintas cantidades de platino incorporado.

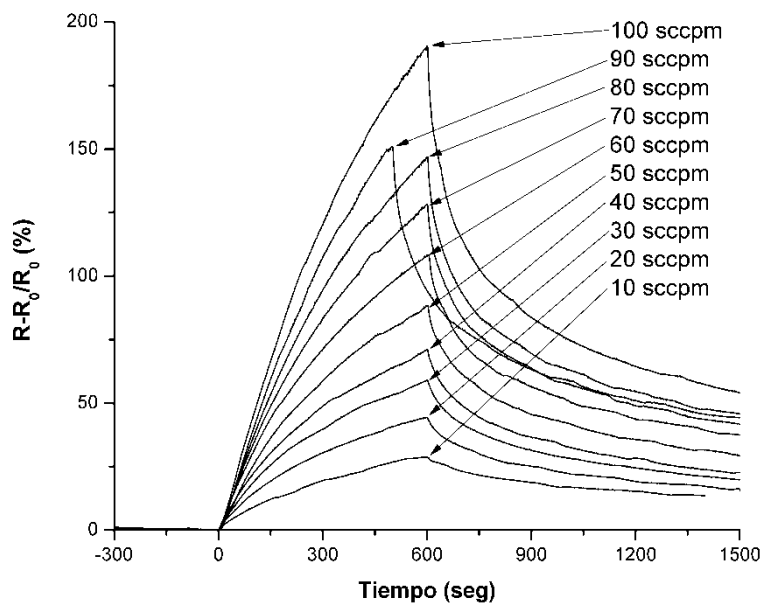
La figura 4.12 muestra los tiempos de reacción obtenidos de los distintos sensores, en ella puede observarse que únicamente para el intervalo que va de los 250°C a los 350°C el tiempo de reacción en los sensores con platino es menor o igual que el del sensor sin depósito de platino, en tanto que para las temperaturas de trabajo por encima de este rango los tiempos de respuesta aumentan. De esta gráfica, y de la figura 4.11 es posible decir que para sensar oxígeno, el uso del platino no es conveniente ya que las sensibilidades de los sensores en los que se utiliza se ven disminuidas y los tiempos de reacción son mayores. Sin embargo, en contraste con la disminución en la sensibilidad al sensar oxígeno, en la segunda prueba realizada, los sensores mostraron mejoras significativas al sensar hidrógeno. Como se observa en la figura 4.13 la sensibilidad se mostró superior en todos los casos en los que se utilizó platino respecto del caso en el que no se utilizó, lo cual indica que la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno en la superficie del óxido de níquel se está viendo promovida por la presencia del platino. Dos cosas son notables en ésta gráfica: la sensibilidad se ve aumentada en todos los casos en los que se incluyó platino, respecto del caso en donde no se utilizó, y el máximo de sensibilidad se desplaza a temperaturas de trabajo menores a los 250°C. Lo anterior indica que el platino sí está siendo involucrado en la mejora de la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno, pues el tener un mayor cambio en la resistencia a una menor temperatura implica que la energía de activación de la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno se ve disminuida, lo cual a su vez permite que una mayor cantidad de hidrógeno remueva átomos de oxígeno de la superficie de la película sensible y modifique en mayor cantidad la resistencia de la misma.



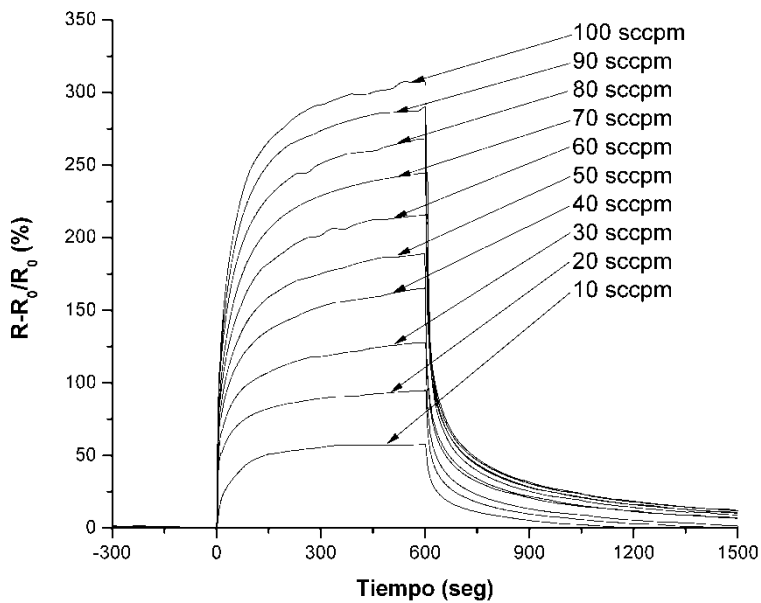
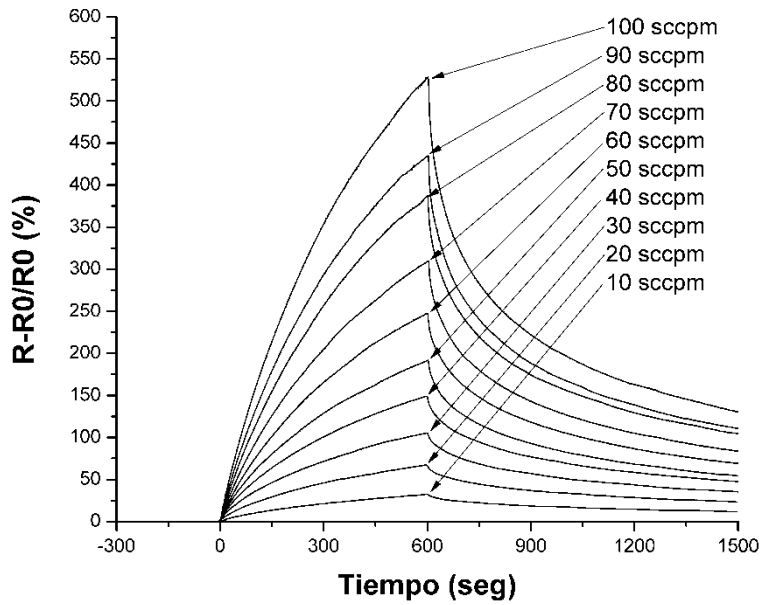
**Figura 4.13:** Sensibilidad máxima Vs temperatura de trabajo de los distintos sensores con platino depositado en la superficie. El recuadro muestra la gráfica del sensor sin platino.

#### 4.6 Resultados y análisis de la caracterización de sensores: tercer prueba a distintas tasas de flujo de hidrógeno.

Como se mencionó en la introducción a este capítulo la tercer prueba se llevó a cabo únicamente en sensores escogidos, estos sensores fueron aquellos cuya película activa no estaba impurificada, aquel con película activa impurificada con un 15% de litio en solución, y aquel con tres minutos de tiempo de depósito de platino. En esta tercer prueba se buscó observar el comportamiento de los sensores utilizando en cada uno de ellos las condiciones que permitieran obtener la máxima sensibilidad, de modo que la temperatura de trabajo utilizada en el primer sensor fue de 350°C, de acuerdo con la figura 4.9a; basándonos en la figura 4.9b el sensor con 15% de litio se analizó a una temperatura de trabajo de 400°C; por último, el sensor con depósito de platino fue analizado a 250°C. Los resultados de esta tercer prueba se presentan en la figura 4.14a-c, donde se observa el incremento en el cambio de la resistencia eléctrica debido al aumento en la concentración de hidrógeno en la mezcla de gases. En la figura 4.14c se vuelve notable la capacidad del sensor con depósito de platino de alcanzar la estabilidad de la señal dentro de los diez minutos que dura el flujo de hidrógeno en el experimento, a la vez que el porcentaje alcanzado en las curvas de recuperación, al final de los 15 minutos contados después de haber detenido el flujo de hidrógeno, es menor que en los primeros dos casos.



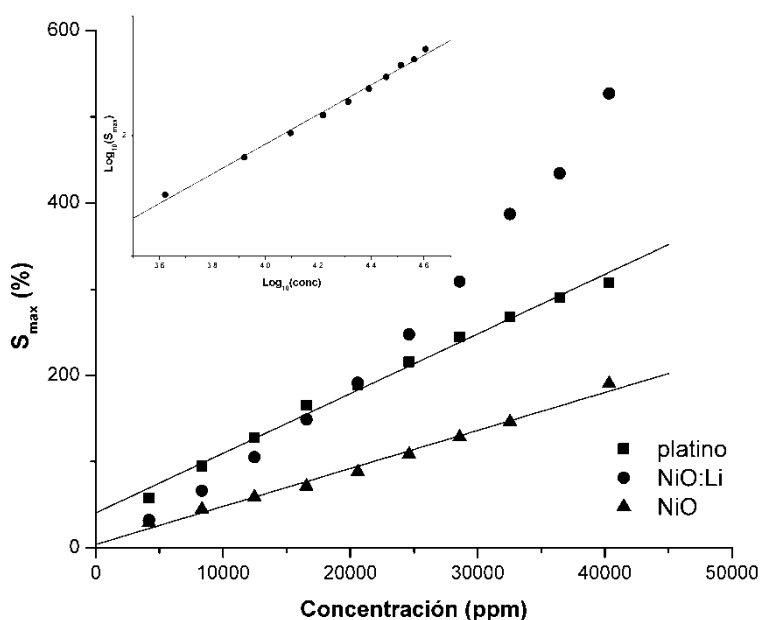




**Figura 4.14:** Gráficas obtenidas de la tercer prueba llevada a cabo en los sensores con 0% de impurificación (a), 15% de impurificación (b) y 3 minutos de depósito de platino (c).

Con el fin de poder comparar mejor los resultados anteriores la figura 4.15 muestra la relación entre la sensibilidad máxima (tomada al término de los 10 minutos que dura el flujo de hidrógeno) y la concentración a la que se encuentra el hidrógeno en la mezcla de gases. En ella se puede observar que en el caso de los sensores sin impurificar y con platino la relación entre ambas variables muestra ser lineal, en tanto que la relación entre estas variables, para el sensor que tiene únicamente litio, parece ser del tipo potencial. Lo anterior se demuestra al obtener una gráfica log-log de los mismos datos, mostrada en el recuadro, donde se obtiene una relación lineal

entre las nuevas variables. El comportamiento lineal observado en los sensores va de acuerdo con lo predicho en la teoría de Langmuir (ecuación 1.25), donde se espera que al graficar la sensibilidad como función de la concentración, en el caso de concentraciones pequeñas, el comportamiento de ésta sea lineal. El caso del sensor en donde se obtiene la relación potencial queda como uno en el que se requiere de tomar en cuenta otras consideraciones aparte de las mencionadas en la teoría de Langmuir, principalmente el hecho de que la gran rugosidad y la porosidad de las películas impurificadas con litio impiden que una mayor cantidad de sitios tengan una probabilidad de adsorción diferente; a su vez, el aumento en la presión parcial permite un mayor contacto de las partículas del gas con la superficie haciendo más probable el que éstas penetren en los poros. Podríamos esperar que esto último ocurriese también en la película con platino, pues también está impurificada, sin embargo el platino depositado incrementa la probabilidad de que la interacción del hidrógeno con el oxígeno adsorbido se dé en la superficie que rodea al platino, y no así en los poros. En cualquier caso los sensores impurificados, tanto con catalizador como sin él, mostraron tener una mayor sensibilidad que el sensor hecho únicamente con óxido de níquel, lo que los hace una mejor opción a la hora de querer sensor hidrogeno presente en aire, situación que podría darse, por ejemplo, durante una fuga de este gas en un laboratorio.



**Figura 4.15:** Relación entre la sensibilidad máxima de los tres sensores y la concentración de hidrógeno en la mezcla de gases. Se observa una relación lineal para los sensores NiO y platino, en tanto que se observa una relación potencial para el sensor NiO:Li (recuadro).

Comparando estos resultados con la literatura, Stamataki [43] produce sensores de óxido de níquel sobre sustratos de silicio utilizando depósito por láser pulsado, y en su análisis dinámico utiliza concentraciones de 30,000ppm de hidrógeno en aire, y obtiene sensibilidades del 80% en tiempos que se encuentran por encima de los 20 min. En nuestro caso la tasa de flujo de 70 sccm, que corresponde a una concentración de 28,500 ppm, genera en el sensor sin impurificar un valor de la sensibilidad de 140%, así como un valor de 430% para el

sensor impurificado con litio, y un valor de 270% para el sensor con platino, todo ello en un tiempo de 5 minutos. El que incluso el sensor sin impurificar muestra una mejor respuesta puede deberse en buena medida a la morfología superficial tanto del sustrato de alúmina como de las películas depositadas, tal como se observa en las imágenes de HRSEM presentadas en el capítulo 3, que al compararla con la morfología de las muestras de Stamataki (quien muestra imágenes de microscopía de fuerza atómica) se observa que la topografía en nuestras muestras es más complicada. En el caso de los otros dos sensores no solo influye la morfología sino el hecho de haber impurificado las muestras con litio y haber utilizado catalizadores de platino.

## **Resumen**

En este capítulo se producen sensores que utilizan como película activa el óxido de níquel, tanto puro como impurificado con litio. Cuando se observa la respuesta de estos sensores a la presencia de un flujo de aire, el cambio en la resistencia eléctrica comprueba que la conductividad del material sensible es del tipo  $p$ . Por otra parte se observa que el incorporar al óxido de níquel cantidades de litio altas, la sensibilidad cae e incluso es menor que aquella del sensor que no ha sido impurificado, en tanto que concentraciones de litio pequeñas (menores al 15% atómico en solución de partida) muestran tener una sensibilidad mayor. El modificar la temperatura de trabajo nos indicó cómo la sensibilidad se ve mejorada con el incremento de la temperatura hasta la zona en la cual el fenómeno de desorción se vuelve considerablemente mayor al de quimisorción, y la sensibilidad se ve disminuida. También el modificar la temperatura de trabajo nos permitió observar el tiempo de respuesta de los sensores, que en todos los casos se vio aumentado por la temperatura.

Al probar los sensores bajo una atmósfera en la cual se tiene hidrógeno se obtuvo que el máximo de sensibilidad para el hidrógeno se corre hacia mayores temperaturas de trabajo, teniendo un valor entre los 300°C y los 350°C para el sensor sin litio, y un valor cercano a los 400°C para los sensores impurificados con litio. Una vez más el sensor con la concentración más baja de litio mostró una sensibilidad superior a la del resto.

Cuando se utilizó el platino como catalizador, éste permitió tener mejoras en las sensibilidades y en los tiempos de reacción de los sensores y disminuyó la temperatura de trabajo requerida para tener el máximo de sensibilidad a valores menores a los 250°C

Por último, se observó que la relación entre la concentración de hidrógeno en la mezcla de aire y la sensibilidad del material es del tipo lineal para el sensor sin impurificar, y para aquel impurificado al cual se le depositó platino como catalizador. El sensor impurificado sin catalizador mostró que esta relación es del tipo potencial, debido al efecto de difusión activada que permite una mayor adsorción de partículas en la superficie.



## Conclusiones

A partir de la hipótesis de que es posible producir un sensor de aire e hidrógeno utilizando películas de óxido de níquel impurificadas con litio y depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico, y con base en el análisis de los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis podemos concluir lo siguiente:

Es posible depositar películas delgadas de óxido de níquel sobre sustratos de alúmina mediante la técnica de rocío pirolítico, así como llevar a cabo su impurificación con litio mediante la misma técnica y condiciones de depósito. El análisis de composición química hace posible establecer una relación entre la concentración de litio en la solución y la cantidad de litio incorporado en la película, lo cual nos permite controlar esta última. Así mismo, las pruebas de composición química también permitieron concluir que los átomos de litio incorporados están sustituyendo a los átomos de níquel en los lugares de la red cristalina; éstas pruebas, junto con las pruebas de difracción de rayos-x, no mostraron indicios de segregación de litio, ni de producción de óxido de litio ni de algún otro compuesto que sea capaz de ser producido por los tres átomos involucrados, incluso para la concentración más alta utilizada, de modo que en caso de estar presentes su concentración es prácticamente despreciable.

La incorporación de litio nos permitió modificar la resistividad del material en un intervalo que va de los  $10^6$  a los  $10^2$  Ohm-cm. Por otra parte la inclusión de litio no modificó el ancho de la brecha prohibida del material, ni el tamaño de grano promedio de los cristales de óxido de níquel, manteniendo el primero dentro del intervalo que va de los 3.65 eV a los 3.70 eV, y el segundo en el rango de los 59 nm a los 67 nm. Así mismo la incorporación de litio disminuyó la energía de activación de la conductividad eléctrica, debida a portadores de carga libres, de 1.06 eV para la muestra no impurificada a valores del orden de 0.22 eV para las muestras impurificadas.

Se concluye también sobre la capacidad de depositar platino sobre la superficie de las películas de óxido de níquel impurificadas con litio, manteniendo también las condiciones de depósito utilizadas para crecer estas últimas.

Con base en lo anterior se logró producir sensores capaces de detectar oxígeno en aire, e hidrógeno en una mezcla de aire e hidrógeno.

La temperatura de trabajo de los sensores permitió detectar oxígeno con mayor eficiencia a temperaturas dentro del rango de los 300 °C a los 350 °C, así mismo la temperatura de trabajo permitió detectar hidrógeno con mayor eficiencia a temperaturas cercanas a los 400°C. Por otra parte, la misma

temperatura de trabajo provocó un aumento en el tiempo de respuesta de los sensores, atribuido a un posible efecto de difusión activada, que se vio mejorado con el uso de platino como catalizador.

La sensibilidad se vio mejorada al incluir litio en una concentración de hasta un 15% en la solución de partida, del mismo modo, la sensibilidad mejoró con el depósito de platino en la superficie de los sensores, teniendo la mayor sensibilidad aquel sensor con la menor cantidad de platino incorporada: 0.96%.

La relación obtenida entre la sensibilidad y la concentración de hidrógeno en la mezcla aire-hidrógeno resultó ser lineal, tanto para el sensor sin impurificar como para el sensor con platino depositado en la superficie, confirmando lo esperado por la teoría de Langmuir expuesta en el primer capítulo; esta relación resultó ser del tipo potencial para el sensor impurificado al cual no se le depositó platino en la superficie, lo cual es atribuido al efecto que la porosidad del material tiene sobre el número de centros de absorción y la probabilidad de que estos lleguen a ser ocupados.

Al comparar los resultados obtenidos con resultados publicados en los cuales se lleva a cabo el depósito por láser pulsado sobre sustratos de silicio, se observa una superioridad de nuestros resultados debida tanto a la morfología superficial de los sustratos como a la generada por la técnica de depósito, así como a la influencia del uso de impurezas de litio y de catalizadores de platino.

Aun cuando ya antes el óxido de níquel ha sido depositado sobre sustratos de alúmina, hasta ahora esto no se había llevado a cabo mediante la técnica de rocío pirolítico, lo cual constituye uno de los principales aportes de este trabajo. Por otra parte, el ser capaces de utilizar la misma técnica, con las mismas condiciones de depósito, tanto para depositar el óxido de níquel como para impurificarlo y depositar platino en su superficie, nos permite llevar a cabo la producción de sensores en un menor tiempo de donde, si se hiciera un estudio, se esperaría que disminuyese el costo de producción. Y, por último, el uso de platino como catalizador mostró una disminución considerable en la temperatura de trabajo para la cual se obtiene un máximo en la sensibilidad de los sensores, quedando incluso fuera del intervalo de temperaturas con el que se trabajó en esta tesis, esto indica que es posible producir sensores cuyo consumo de energía es considerablemente menor comparado con el de otros sensores.

## Apéndices

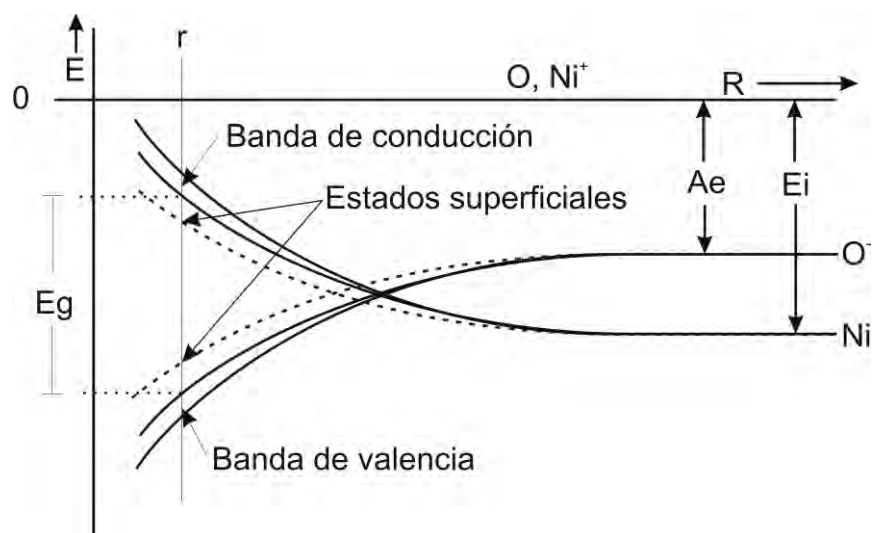
### Apéndice 1: Generación de bandas de estados electrónicos en cristales iónicos

Para el caso de un cristal iónico, de acuerdo con la teoría (o modelo) que desarrollaron Seitz, Mott y Gurney, las bandas de energías prohibidas y permitidas se generan físicamente debido a un potencial generado por la interacción coulombiana de los iones en el material, que tiende a atraerlos entre sí, y por la interacción de intercambio y correlación de los orbitales electrónicos, que es del tipo repulsivo, y que se vuelve importante cuando los átomos se acercan lo suficiente como para que se de un traslape de sus orbitales. Este potencial es llamado potencial de Madelung e incluye el término del potencial de Coulomb y un segundo término que corresponde a la interacción entre los orbitales que se traslapan, y depende de la distancia entre los átomos de la siguiente forma:

$$U_{ij} = \pm \frac{C}{r_{ij}} + Ar_{ij}^b \quad (A1)$$

Donde  $U_{ij}$  es el potencial de Madelung del  $j$ -ésimo átomo sobre el  $i$ -ésimo;  $A$ ,  $b (>1)$  y  $C$  son constantes; y  $r_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo átomo.

El potencial total, que se obtiene de la suma sobre todos los átomos del cristal a excepción del  $i$ -ésimo, modifica la energía de los estados electrónicos de los átomos siguiendo un comportamiento que es dominado por el potencial de Coulomb a distancias interatómicas grandes, aumentándola o disminuyéndola tal como se muestra en la figura A1. De modo que la energía de los estados del catión se ve aumentada, incrementando así su contribución a la generación de la banda de conducción; a la vez que la energía de los estados del anión se ve disminuida, incrementando su contribución a la generación de la banda de valencia. Este desplazamiento de los estados atómicos junto con el desdoblamiento de sus estados degenerados es lo que lleva a la generación de las bandas prohibidas y permitidas en un cristal.



**Figura A1:** Modificación de la energía de los estados atómicos debida a la contribución del potencial de Madelung, en el cristal estos estados se desdoblan y contribuyen en la formación de las bandas de valencia y conducción.

Debido a que el potencial de Madelung es obtenido de la suma de la contribución de cada uno de los átomos del material, al obtenerlo para los átomos de la superficie su magnitud será menor a la de aquellos en el bulto, de modo que la energía de los estados de los átomos superficiales quedará dentro de la brecha de energía prohibida, como se observa en la figura A1. Cabe mencionar que la contribución del potencial de Madelung a la energía de los átomos que se encuentren en aristas o vértices del material será aún menor respecto de aquellos que se encuentren en un plano, de modo que sus estados se encontrarán cada vez más adentro de la brecha prohibida. A estos estados generados dentro de la brecha de energía prohibida por átomos superficiales habremos de llamarles estados superficiales intrínsecos, con el fin de diferenciarlos de los estados superficiales de los que hablamos a continuación, y en el texto, que son generados por especies adsorbidas y que serán de gran importancia para el entendimiento del funcionamiento de los sensores, especialmente porque serán estas especies aquellas cuya concentración se deseará determinar por medio de los cambios en la conductividad del sensor.

Los estados superficiales intrínsecos, son generados por la simple ruptura de la simetría del espacio que rodea a los átomos en la superficie, sin embargo, otra forma de obtener estados superficiales se tiene cuando algún átomo o molécula tal como el oxígeno o el hidrógeno, con los que habremos de trabajar en esta tesis, y que pueden encontrarse presentes en la atmósfera circundante, interactúa con el material. Estas partículas, al ser neutras, se ven pobremente afectadas por el potencial de Madelung que ejerce todo el material sobre ellas, pues a distancias grandes es la interacción coulombiana el término dominante del potencial de Madelung; no es si no hasta que la distancia entre superficie del material y



la partícula es suficientemente pequeña, como para que el término de traslape sea considerable, que la energía del estado base de ésta se ve alterada. Mas aún cuando la energía de los estados de valencia de la partícula se ve alterada, esto no le permite alcanzar a formar parte de la banda de valencia o de conducción, por lo que su nivel energético queda determinado también dentro de la brecha prohibida de energía del material. A estos estados bien podríamos llamarles extrínsecos, sin embargo, dada su importancia, es que los llamamos simplemente estados superficiales.

## Apéndice 2: Isoterma BET

Aun cuando la isoterma de Langmuir da buenos resultados a presiones parciales bajas, esta teoría tiene ciertas limitaciones que provienen directamente de sus premisas, principalmente de aquellas que hablan de la independencia de la probabilidad de adsorción de cada sitio y de la no interacción entre las partículas adsorbidas. El hecho de no permitir la interacción entre partículas impide a la teoría de Langmuir predecir la condensación del gas en la superficie, y a presiones parciales altas no es capaz de ajustarse a los datos experimentales. De modo que se hizo necesaria una nueva teoría capaz de predecir este fenómeno y de ajustarse mejor a los resultados experimentales. De este modo es que Brunauer, Emmet y Teller desarrollaron la llamada teoría BET, en donde se considera como premisa, en adición a las de Langmuir, la interacción entre partículas en la dirección vertical. En esta teoría se redefinen las variables  $q_i$  como la razón de sitios de adsorción sobre los cuales se encuentran  $i$  partículas de modo tal que se establecen las siguientes relaciones:

$$1 = \sum_i q_i \quad (A2)$$

$$\Gamma_{\text{BET}} = Z \sum_i i q_i \quad (A3)$$

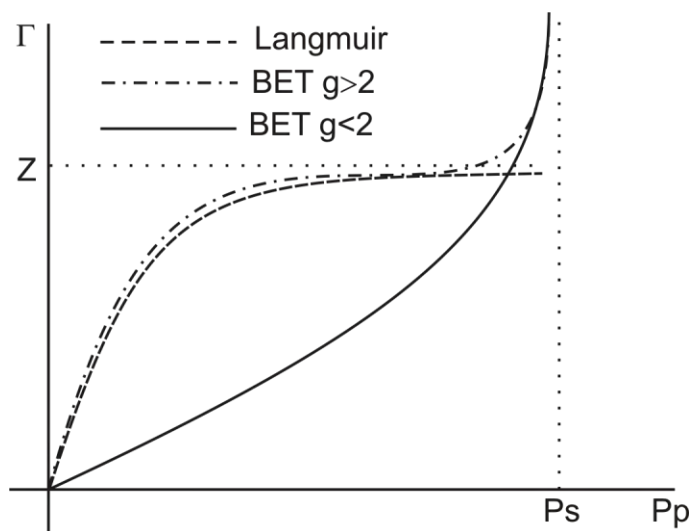
de donde se obtiene la isoterma BET:

$$\Gamma_{\text{BET}} = \frac{Z g \frac{p}{p_s}}{\left(1 + \frac{g p}{p_s} - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} \quad (A4)$$

Con  $g = b p_s$  y donde  $p_s$  es la presión de vapor saturado del gas, y  $\Gamma_{\text{BET}}$  es el número de partículas de gas adsorbido. Esta isoterma es capaz de predecir la condensación del gas en la superficie, pues al tomar el límite cuando  $p$  tiende a  $p_s$ ,  $\Gamma$  tiende a infinito. Y tiene otra cualidad, pues como esta ecuación tiene un punto de inflexión en  $g = 2$ , para valores de  $g > 2$  y presiones parciales bajas se reduce a la curva de Langmuir, lo que implica que hay muchos sitios ocupados con una sola partícula, en tanto que para  $g < 2$  y presiones parciales bajas se ajusta a datos experimentales reportados e implica que hay pocos sitios ocupados con una gran cantidad de partículas cada uno.

La figura A2 muestra los dos tipos de gráficas obtenidos con la teoría BET, comparadas con la isoterma de Langmuir. En ésta se puede observar cómo la teoría de Langmuir se vuelve inválida a presiones parciales altas, cómo la curva BET predice la condensación, cómo se reduce a la curva de Langmuir (ecuación A5) a presiones parciales bajas y la forma que toma cuando el valor de  $g$  es menor a 2.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \Gamma_{\text{BET}} \rightarrow \frac{Zbp}{(1+bp)} = \Gamma_{\text{Langmuir}} \quad (\text{A5})$$



**Figura A2:** Isothermas de Langmuir y BET, esta última se presenta en sus dos casos, cuando  $g > 2$  y cuando  $g < 2$ , y se observa el fenómeno de condensación

En nuestro caso esperamos una curva del tipo  $g > 2$  pues la quimisorción solo permite adsorción de una monocapa, además de que, a las temperaturas de trabajo que suelen usarse en los sensores químicos, mayores a 200 °C, la presión de vapor saturado de los gases a utilizar en este trabajo, oxígeno e hidrógeno, es superior a la presión atmosférica por un par de ordenes de magnitud.

### Apéndice 3: Presentaciones en congresos y publicaciones

Avances de este trabajo fueron presentados en tres congresos internacionales, el primero de ellos fue el “International Materials Research Congress XIX” llevado a cabo en la ciudad de Cancún, México del (fechas) al (fecha) de 2009, en él se presentaron algunos de los resultados obtenidos de la caracterización estructural (XRD y microscopía de fuerza atómica, AFM), así como resultados de las caracterizaciones eléctrica y óptica. La figura A3 muestra el poster presentado, cuyo resumen es el siguiente:

*“Lithium-doped nickel oxide thin films have been grown on alumina substrates by spray pyrolysis, the changes on its optical and electrical properties were studied as a function of lithium concentration in the start solution. It was varied from 0 to 50 at%. From X-Ray diffraction spectra it is seen a displacement in Bragg diffraction angle as the concentration rises, which is associated with Li incorporation in deposited material. The optical gap shows no significant changes; in all cases it has values around 3.6eV. Transmittance and electrical properties were considerably changed, as the amount of Li increases, the average transmittance decreases and, from current-voltage measurements the electrical resistivity changes from  $10^6$  up to  $10^2$  Ohm-cm. Dependence of electrical conductivity on the temperature gave an activation energy of 0.24eV”*

El segundo trabajo fue presentado en el “Fall Meeting 2010” de la “European Materials Research Society” llevado a cabo en la ciudad de Varsovia, Polonia, del (fecha) al (fecha). Este trabajo presentó parte de la caracterización de los sensores, principalmente las caracterizaciones de las primeras dos pruebas como función de la temperatura. La figura A4 muestra el poster presentado y su resumen es el siguiente:

*“Nickel oxide and lithium-doped nickel oxide films were prepared on alumina substrates by spray pyrolysis, and two gas sensors, using these materials as active layers, were also prepared and tested under flowing air and air-hydrogen atmospheres. The changes in the electrical resistivity due to lithium incorporation and the change in conductivity as a function of the temperature were studied, obtaining values of conduction activation energy of 0.2eV and 0.02eV for high and low temperatures respectively. The sensors were tested to study the effect of lithium incorporation, the surface activation of the sensing layers, and the changes in their electrical resistances due to the adsorption or desorption of the oxygen from their surfaces, showing a decrease in resistance with incoming oxygen and an increase when the hydrogen flow is let in; it is also observed that a signal stabilization is not reached, which is attributed to an activation diffusion effect.”*

El tercer trabajo fue presentado en el “International Materials Research Congress” realizado en la ciudad de Cancún, México, del (fecha) al (fecha) de 2010. En este trabajo se presentaron algunos de los resultados

obtenidos de las pruebas de composición química realizados con las técnicas de ERDA y RBS, así como el comportamiento de los sensores sobre los cuales fue depositado platino como catalizador. El poster se observa en la figura A5 y su resumen es el siguiente:

*“The present work aims to improve the sensing properties of lithium-doped nickel oxide gas sensors, produced by the spray pyrolysis technique. It presents the results of a combination of the energy recoil detection analysis (ERDA) and the Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) techniques, where the chemical composition of four samples is studied as a function of the lithium concentration in the sprayed solution. Platinum is deposited on the surface of four sensors, using different deposition times of platinum (0, 3, 6 and 9 min). The sensors are tested under both air and air-hydrogen atmospheres, as well as under different work temperatures. It is observed from the chemical analysis that lithium has a larger desorption rate than nickel and is incorporated in substitution of nickel atoms. The deposited platinum diminishes the sensitivity and improves the time response of the sensors while being tested under an air atmosphere. On the other hand, platinum improves their sensitivity, but not the time response, while being tested under an air-hydrogen atmosphere.”*



# OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LITHIUM DOPED NICKEL OXIDE FILM DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS ONTO ALUMINA SUBSTRATE



Jorge A. Sánchez, Juan Carlos Alvarán, Armando Ortiz  
 Instituto Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México  
 S.P. 70-360, Copacoyan 04530, D.F. México

## ABSTRACT

Lithium-doped nickel oxide thin films have been grown on alumina substrates by spray pyrolysis. The changes in the optical and electrical properties were studied as a function of lithium concentration in the starting solution. It was varied from 0 to 20 wt%. From X-ray diffraction spectra it is seen to be phase-pure in the range of the stoichiometric ratios, which is associated with Li incorporation in interstitial positions. The optical gap shows the significant increase, in all cases it has values around 3.8 eV. Transmittance and electrical properties were considerably changed, as the amount of Li increases, the average transmittance decreases and, from current-voltage measurements the electrical resistivity changes from 30 $\Omega$ cm to 110 $\Omega$ cm. Dependence of electrical resistivity on the temperature gives an activation energy of 0.25 eV.

## INTRODUCTION

The necessity of gas-sensing films, in particular hydrogen, takes on an increasing importance. The presence of NiO points to a promising material to be used as active layer in a chemical gas-sensing structure that is needed to detect and control the electrical properties. In order to have an adequate response against moisture, an easy way of growing an active layer with an appropriate structure is also required. To solve the last two requirements the porous-like spray pyrolysis technique has been used to grow NiO thin films on alumina substrates. This gives a three-dimensional network of particles, which has an adequate structure, with a stable substrate and the ability of being repeatedly washed and reused. The last requirement was the introduction of the electrical properties not only of pure NiO but also of Li-doped NiO, which in this way allows to study some of the electrical properties of the porous-like film.

## EXPERIMENTAL

Thin film nickel oxide thin films were grown on alumina and fused quartz substrates by the porous-like spray pyrolysis technique. The first step was to dissolve lithium in the solution of NiO, this was done by adding different concentrations of lithium-oxide, from 0 to 20 wt% in stages of 5 wt%, to the nickel oxide 0.05M solution. After the solution was ready, the substrates were kept at different temperatures, from 400 to 500°C, with a constant flow of nitrogen. The substrate energy of the NiO thin films was controlled by controlling the spray rate (temperature from 400 to 500°C) and the spray time (from 10 to 30 min).

## RESULTS



Low angle X-ray diffraction, performed on samples deposited on fused quartz substrates, gave XRD diffraction patterns where peaks related to nickel oxide appeared. By fitting a peak to the NiO (111) diffraction peak it is analyzed, to make it possible to study higher samples, related to the "non-stoichiometric" film layers, produced due to oxygen incorporation. The peaks related to the material are listed in table 1, where the interplanar distance, taking the necessary measurements on the peak, in all samples, and determining the obtained values in terms of the interplanar distance in the samples. This shows that the average grain size (111) and is not altered by the introduction of lithium in the material.

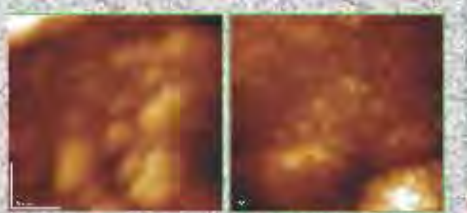


Figure 1: SEM images showing the porous morphology of the spray-pyrolyzed films. The images show a granular, interconnected network of particles.



Figure 2: Graphs showing the optical gap (Eg) and optical density (OD) versus lithium concentration (wt%). The optical gap increases from approximately 3.8 eV to 4.2 eV as Li concentration increases. The optical density also increases with Li concentration.

Current-voltage tests around a decreasing trend of the conductivity as the amount of lithium content is increased in the starting solution (Li ranges). This means that NiO thin film surface is the material to use, equipped. The calculated values of resistivity ranged from 30 to 110  $\Omega$ cm. The possibility to give an idea of the temperature dependence of the resistivity (about which is expected to be exponential). By plotting the dependence it is found the activation energy (about 0.25 eV), related to being structure from intercalated in the sprayed levels, which has a value of 0.25 eV.



## CONCLUSIONS

On one hand, by synthesizing NiO thin films, we showed that it is possible to grow nickel oxide thin films on alumina substrates by porous-like spray pyrolysis technique, which gives a unique and easy way of production, and the above electrical tests can be used in gas sensors. On the other hand it is demonstrated the ability of other NiO electrical resistivity and dependence by adding lithium from thin film grown by NiO the possibility of being used in different devices, one of them, an active layer in gas sensors. The electrical properties were not to be altered by NiO.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. C. Silva and C. Pérez for technical assistance and to CONACyT (A380701) for partial financial support.

Figura A3: Poster presentado en el XIX IMRC en Cancún, México



# NICKEL OXIDE AND LITHIUM-DOPED NICKEL OXIDE GROWN ONTO ALUMINA SUBSTRATES BY THE SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE FOR GAS SENSOR APPLICATIONS



Jaroslava A. Šarbošková, J. C. Alonso, M. Elizarro, A. Ortiz\*  
 Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México  
 A.P. 70-362, Ciudad de México 04510, D. F. México

## ABSTRACT

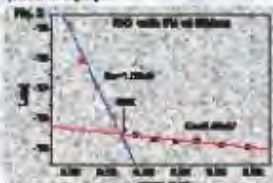
This article reports the synthesis of nickel oxide and lithium-doped nickel oxide grown onto alumina substrates by the spray pyrolysis technique. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a porous structure and a high surface area. The samples were tested as gas sensors for the detection of hydrogen gas. The results show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high sensitivity and a fast response time. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas.

## INTRODUCTION

The large surface area of the samples and the porous structure of the samples are the main reasons for the high sensitivity and fast response time of the samples. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high stability and a long lifetime.

## EXPERIMENTAL

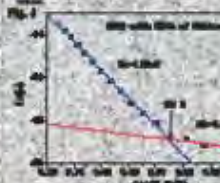
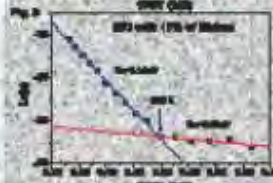
The samples were synthesized by the spray pyrolysis technique. The samples were grown onto alumina substrates. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a porous structure and a high surface area. The samples were tested as gas sensors for the detection of hydrogen gas. The results show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high sensitivity and a fast response time.



When testing with hydrogen gas, it is observed that the response time of the samples is very low. This is due to the porous structure of the samples and the high surface area. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas.



The lithium-doped nickel oxide samples show a higher response time compared to the pure nickel oxide samples. This is due to the presence of lithium ions in the samples, which affects the electronic structure and the surface area. The results also show that the lithium-doped samples have a higher selectivity towards hydrogen gas.



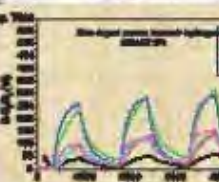
The response time of the samples decreases as the temperature increases. This is due to the increase in the surface area and the porous structure of the samples at higher temperatures. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high stability and a long lifetime.

The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high sensitivity and a fast response time.



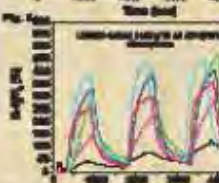
The response time of the samples is stable over time. This is due to the porous structure of the samples and the high surface area. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas.

The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high sensitivity and a fast response time. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high stability and a long lifetime.



The response time of the samples is stable over time. This is due to the porous structure of the samples and the high surface area. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas.

The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high sensitivity and a fast response time. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high stability and a long lifetime.



## CONCLUSIONS

The results show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a porous structure and a high surface area. The samples were tested as gas sensors for the detection of hydrogen gas. The results show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high sensitivity and a fast response time. The results also show that the samples grown by the spray pyrolysis technique have a high selectivity towards hydrogen gas.

ACKNOWLEDGMENTS: The authors wish to thank the support of the Secretaría de Investigación y Desarrollo Científico y Tecnológico (CONACYT) and the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Figura A4: Poster presentado en el "Fall Meeting" de la EMRS en Varsovia, Polonia



# PLATINUM DEPOSITED BY THE SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE, AS CATALYST ON LITHIUM-DOPED NICKEL-OXIDE GAS SENSORS.



Jesús A. González\*, Luis Rodríguez-Parronday\*, J. C. Alfonso\*,  
 Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México A.P. 70-360, Ciudad de México, México  
 \*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México A.P. 20-364, Ciudad de México, México

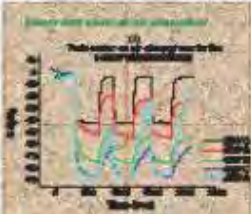
## ABSTRACT

The present work aims to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

## INTRODUCTION

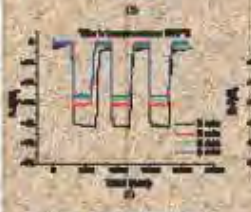
The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.



The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

Oxygen concentration in the spray solution	Oxygen incorporated (± 10%)	Nickel incorporated (± 10%)	Lithium incorporated (± 10%)	LiNiO in the film	NiO in the film
0%	52.381%	47.619%	0%	0%	91.0%
10%	51.354%	48.646%	5.572%	12.9%	83.9%
20%	51.520%	47.480%	10.072%	27.9%	73.2%
30%	54.545%	30.945%	14.505%	46.5%	53.7%



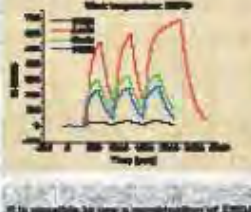
The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.



The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.



The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.



The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

The aim of this work is to improve the sensing properties of NiO-based metal oxide gas sensors prepared by the spray pyrolysis technique. It consists of the study and characterization of sensors with different platinum (Pt) concentrations deposited on the sensing surface. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

## CONCLUSIONS

It is possible to use a combination of NiO-PtO<sub>2</sub> for obtaining the structural composition of the sensing material. It was observed that PtO<sub>2</sub> incorporation rate is higher than that of NiO. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties. The results show that the addition of Pt to the NiO-based sensors improves their sensing properties.

ACKNOWLEDGMENTS: The authors wish to thank the Mexican Government for providing financial support.

Figura A5: Poster presentado en el XXI IMRC realizado en la ciudad de Cancún, México



Este trabajo ha permitido la publicación de un artículo en una revista internacional arbitrada: “*Journal of Crystal Growth*” [55]. A continuación se muestra la portada del mismo (figura A6):



Figura A6: Primera página del artículo publicado con información de esta tesis.

## Referencias

- [1] Honeywell, Honeywell, <http://honeywell.com/Pages/Home.aspx>. (n.d.).
- [2] SIEMENS INC. global web site, [Http://www.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications\\_pof/pof\\_fall\\_2004/sensors\\_articles/gas\\_sensors.htm](Http://www.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications_pof/pof_fall_2004/sensors_articles/gas_sensors.htm). (n.d.).
- [3] FIGARO ENGINEERING INC, <Http://www.figaro.co.jp/en/company3.html>. (n.d.).
- [4] FIS Inc, <Http://www.fisinc.co.jp/en/>. (n.d.).
- [5] AppliedSensor, <Http://www.appliedsensor.com/>. (n.d.).
- [6] G. Leo, Sprayed SnO<sub>2</sub> thin films for NO<sub>2</sub> sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 58 (1999) 370-374.
- [7] N. Barsan, U. Weimar, Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 15 (2003) R813-R839.
- [8] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 121 (2007) 18-35.
- [9] S. Roy, S. Basu, Improved zinc oxide film for gas sensor applications, *Sensors And Actuators*. 25 (2002) 513-515.
- [10] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol – gel processing for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 68 (2000) 189-196.
- [11] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek, The influences of preparation parameters on NiO thin film properties for gas-sensing application, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 78 (2001) 126-132.
- [12] M. Matsumiya, Thin-film Li-doped NiO for thermoelectric hydrogen gas sensor, *Thin Solid Films*. 419 (2002) 213-217.
- [13] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, Sensing characteristics of NiO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor, *Thin Solid Films*. 418 (2002) 9-15.
- [14] J. a. Dirksen, K. Duval, T. a. Ring, NiO thin-film formaldehyde gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 80 (2001) 106-115.
- [15] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A.K. Arof, Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique, *Journal of Materials Science*. 32 (1997) 3001-3006.

- [16] Z. Jurasz, K. Adamaszek, R. Janik, Z. Grzesik, S. Mrowec, Doping Effect in Nickel Oxide, Defect and Diffusion Forum. 289-292 (2009) 775-782.
- [17] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p -type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, Thin Solid Films. 236 (1993) 27-31.
- [18] I. Hotový, Preparation and characterization of NiO thin films for gas sensor applications, Vacuum. 58 (2000) 300-307.
- [19] S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 68 (1985) 40-43.
- [20] Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu, M. Egashira, High Ammonia Sensitive Semiconductor Gas Sensors with Double-Layer Structure and Interface Electrodes, Journal of The Electrochemical Society. 141 (1994) 1028-1034.
- [21] a Kolmakov, D.O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, Enhanced gas sensing by individual SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles., Nano Letters. 5 (2005) 667-73.
- [22] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Combined effects of small gold particles on the optical gas, Catalysis Today. 36 (1997) 135-141.
- [23] P.A. Sermon, G.C. Bond, Hydrogen Spillover, Catalysis Reviews. 8 (1973) 211-239.
- [24] W.J. Curtis Conner, G.M. Pajonk, S.J. Teichner, Spillover of Sorbed Species, Advances in Catalysis. 34 (1986) 1-79.
- [25] R.C. Tenent, D.T. Gillaspie, A. Miedaner, P. a. Parilla, C.J. Curtis, A.C. Dillon, Fast-Switching Electrochromic Li<sup>+</sup>-Doped NiO Films by Ultrasonic Spray Deposition, Journal of The Electrochemical Society. 157 (2010) H318.
- [26] W.-L. Jang, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, W.-C. Chen, Electrical properties of Li-doped NiO films, Journal of the European Ceramic Society. 30 (2010) 503-508.
- [27] H. Kamal, Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis, Journal of Crystal Growth. 262 (2004) 424-434.
- [28] L. Kadam, Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique, Solar Energy Materials and Solar Cells. 69 (2001) 361-369.
- [29] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, Surface and Coatings Technology. 198 (2005) 138-142.
- [30] R. Newman, R. Chrenko, Optical Properties of Nickel Oxide, Physical Review. 114 (1959) 1507-1513.

- [31] R.C. Korošec, P. Bukovec, Sol-Gel Prepared NiO Thin Films for Electrochromic Applications, *Acta. Chim. Slov.* 53 (2006) 136-147.
- [32] E. Oh, H.-Y. Choi, S.-H. Jung, S. Cho, J.C. Kim, K.-H. Lee, et al., High-performance NO<sub>2</sub> gas sensor based on ZnO nanorod grown by ultrasonic irradiation, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 141 (2009) 239-243.
- [33] T.S. Kim, Y.B. Kim, K.S. Yoo, G.S. Sung, H.J. Jung, Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO<sub>3</sub> thin films as an NO<sub>x</sub> gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 62 (2000) 102-108.
- [34] V. Vaishnav, P. Patel, N. Patel, Indium Tin Oxide thin film gas sensors for detection of ethanol vapours, *Thin Solid Films*. 490 (2005) 94-100.
- [35] U. Joshi, R. Takahashi, Y. Matsumoto, H. Koinuma, Structure of NiO and Li-doped NiO single crystalline thin layers with atomically flat surface, *Thin Solid Films*. 486 (2005) 214-217.
- [36] J. Kang, Chemical vapor deposition of nickel oxide films from Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, *Thin Solid Films*. 391 (2001) 57-61.
- [37] P. Patil, Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films, *Applied Surface Science*. 199 (2002) 211-221.
- [38] C. Cantalini, M. Post, D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci, Gas sensing properties of nanocrystalline NiO and CoO in porous silica sol-gel films, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 108 (2005) 184-192.
- [39] G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO, *Physical Review Letters*. 53 (1984) 2339-2342.
- [40] S.A. Gad, M. Boshta, A.M.A.B.O. El-soud, M.Z. Mostafa, SOME CHARACTERISTIC PHYSICAL PROPERTIES OF NICKEL OXIDE, *Fizika A*. 18 (2009) 173-184.
- [41] S. Mahmoud, Opto-structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica B: Condensed Matter*. 311 (2002) 366-375.
- [42] S.P. Mitoff, Electrical Conductivity and Thermodynamic Equilibrium in Nickel Oxide, *The Journal of Chemical Physics*. 35 (1961) 882.
- [43] M. Stamatakis, D. Tsamakidis, N. Brilis, I. Fasaki, a. Giannoudakos, M. Kompitsas, Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures, *Physica Status Solidi (a)*. 205 (2008) 2064-2068.
- [44] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, *Electronic conduction in oxides*, 1993.
- [45] M. Sánchez Elizondo, *Caracterización física de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rocío pirolítico*, 2009.

- [46] J. Hong, G. Guo, K. Zhang, Kinetics and mechanism of non-isothermal dehydration of nickel acetate tetrahydrate in air, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 77 (2006) 111-115.
- [47] B. Reguig, a Khelil, L. Cattin, M. Morsli, J. Bernede, Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 4330-4334.
- [48] S.J. Cochran, F.P. Larkins, An X-Ray Photoelectron Study of Doped and Supported Nickel Oxide, *Aust. J. Chem.* 38 (1985) 1293-1300.
- [49] B. Pejova, T. Kokareva, M. Najdoski, G. Ivan, A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, *Applied Surface Science*. 165 (2000) 271-278.
- [50] B. a. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, a. Khelil, M. Addou, J.C. Bernède, Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90 (2006) 1381-1392.
- [51] N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, 1st ed., Oxford Science Publications, 1987.
- [52] A.J. Bosman, C. Crevecoeur, Mechanism of the electrical conduction in Li-Doped NiO, *Physical Review*. 144 (1966) 163-770.
- [53] W.E. Spear, D.S. Tannhauser, Hole Transport in Pure NiO Crystals, *Physical Review B*. 7 (1973) 831-833.
- [54] V. Biju, M. Abdul Khadar, DC conductivity of consolidated nanoparticles of NiO, *Materials Research Bulletin*. 36 (2001) 21-33.
- [55] I.A. Garduño, J.C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodríguez-Fernández, A. Ortiz, Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates, *Journal of Crystal Growth*. 312 (2010) 3276-3281.

## **Bibliografía**

S. M. Sze. "Semiconductor Sensors", John Wiley & Sons, INC. EE.UU. 1994

L. Yu. Kupriyanov (editor), "Handbook of Sensors and Actuators Volume 4: Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies", Elsevier Science B.V., Países Bajos, 2002

S.M. Sze, Kwok K. Ng "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, INC. EE.UU. 2007

Peter Grundler, "Chemical Sensors An Introduction to Scientists and Engineers", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 2007

R. F. Taylor, J. S. Schultz, "Handbook of Chemical and Biological Sensors", IOP Publishing Ltd., Reino Unido, 2003

John W. Patrick, "Porosity in Carbons: Characterization and Applications" Halsted Press, 1995, Gran Bretaña

N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, "Electronic Conduction in Oxides", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 2000

John P. McKelvey, "Solid State Physics", Krieger Publishing Company, EE.UU., 2003

A. Many, Y. Goldstein y N. B. Grover, "Semiconductor Surfaces", North-Holland Publishing Company—Amsterdam

K. V. Shalimova, "Física de los Semiconductores", Editorial Mir, Moscú, 1975.

Adrian P. Sutton, "Electronic Structure of Materials", Oxford University Press INC., EE.UU. 1996

Cristopher Hammond, "The Basics of Crystallography and Diffraction", Oxford University Press. Gran Bretaña, 2001

B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, INC., EE.UU., 1956

Mark Fox, "Optical Properties of Solids", Oxford University Press, Gran Bretaña, 2001

Langlet M., Joubert J.C, "The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol"  
C.N.R Rao (compilación) "Chemistry of Advanced Materials"

Arthur H. Lefebvre, "Atomization and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, EE. UU. 1989