



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DEL FUNCIONAMIENTO DE  
SENSORES DE GAS DE HIDRÓGENO,  
CON PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC  
IMPURIFICADAS CON ALUMINIO.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

PRESENTA:

**OMAR FRANCISCO CRUZ MATA**

TUTOR DE TESIS:

**DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN**

2015

México, D. F.





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

1. Datos del alumno.

Cruz Mata  
Omar Francisco  
52-90-19-32  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Licenciatura en Física  
305133252

2. Datos del Tutor.

Dr.  
Juan Carlos  
Alonso  
Huitrón

3. Datos del Sinodal 1

Dr.  
Luis  
Rodríguez  
Fernández

4. Datos del Sinodal 2

Dr.  
Mayo  
Villagrán  
Muniz

5. Datos del sinodal 3

Dr.  
Doroteo  
Mendoza  
López

6. Datos del sinodal 4

M. en C.  
Ricardo Martín  
Hernández  
Flores.

7. Datos del trabajo escrito

Preparación y estudio del funcionamiento  
de sensores de gas de hidrógeno, con  
películas delgadas de óxido de zinc  
impurificadas con aluminio.

68 p.  
2015

*Diego no conocía la mar. El padre, Santiago Kovadloff, lo llevó a descubrirla.*

*Viajaron al sur.*

*Ella, la mar, estaba más allá de los altos médanos, esperando.*

*Cuando el niño y su padre alcanzaron por fin aquellas dunas de arena, después de mucho caminar, la mar estalló ante sus ojos. Y fue tanta la inmensidad de la mar, y tanto su fulgor que el niño quedó mudo de hermosura.*

*Y cuando por fin consiguió hablar, temblando, tartamudeando, pidió a su padre;*

*- ¡Ayúdame a mirar!*

*Eduardo Galeano*

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por su apoyo en la dirección y realización de esta tesis, la oportunidad de trabajar con él durante el desarrollo del proyecto y de adquirir nuevos conocimientos. Así mismo agradezco al proyecto PAPIIT – UNAM IG100614-2 por apoyarnos con la beca otorgada para nuestra parte de este trabajo de investigación.

Agradezco a mi familia por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de toda mi vida, su ayuda y su consejo me han motivado a seguir mi camino a lo largo de esta carrera universitaria.

Agradezco a mis sinodales por brindarme su tiempo para revisar esta tesis. Su opinión y sugerencias, han sido de gran ayuda para mejorar mi trabajo y formación científica.

Agradezco a mis amigos y compañeros que he conocido a lo largo de mi vida, por tantas experiencias que hemos compartido juntos así como también tantas palabras. Su compañía y su consejo han sido muy importantes para mí.

Agradecimientos al Químico Juan Manuel García León del (IIM- UNAM) y al Físico Rene Ortega Alvarado (Fac. Ciencias- UNAM) por brindar su ayuda y asesoría técnica en el laboratorio, así como también a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz (IIM-UNAM) por la caracterización de rayos X.

Un agradecimiento especial a la UNAM, la cual ha sido mi segunda casa desde que entre a la preparatoria hasta la fecha. El que me haya abierto las puertas, me ha brindado la oportunidad de lograr mis metas.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM, UNAM) por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis en sus instalaciones, así como también formar parte de su comunidad.

# Resumen

En la actualidad el hidrógeno es considerado una de las fuentes de energía más prometedoras, por lo cual es importante desarrollar tecnologías que sea capaces de manipularlo y en particular detectarlo.

El objetivo de esta tesis es el estudio y elaboración de sensores que detecten el gas de hidrógeno utilizando un semiconductor, el cual fue depositado como película delgada mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

El material semiconductor utilizado fue el óxido de zinc (ZnO) al cual se le ha impurificado con aluminio (Al), esto con la finalidad de reducir su resistencia y doparlo para que se como resultado un semiconductor tipo n.

El proceso para elaborar los sensores se llevó a cabo depositando primeramente los electrodos que conforman el sensor sobre substratos de vidrio, utilizando un sistema de evaporación del laboratorio. Posteriormente una vez que los electrodos estuviesen listos, se depositó sobre ellos la película de óxido de zinc con aluminio a una temperatura de 450° C. Todo esto mediante un sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

La impurificación de aluminio se llevó a cabo a través de la preparación de una solución fuente, la cual consistía de zinc dihidratado  $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$  mezclado con cloruro de aluminio dihidratado  $AlCl_3 \cdot (H_2O)_6$ , como solventes se utilizaron metanol ( $CH_4O$ ) y agua desionizada. Se crearon 4 muestras, y a cada una la impurificamos con 0, 5, 10 y 15% de aluminio.

Por último una vez que las muestras estaban listas, se incorporó nanopartículas de Oro (Au) sobre ellas, con la finalidad de que este actuara como catalizador para las reacciones que se llevarían a cabo en la detección del gas de hidrogeno.

La estructura cristalina de las películas elaboradas se determinó mediante la difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos, esto con ayuda del difractómetro del Instituto de Investigación en Materiales. En cada muestra se encontraron patrones de difracción cuyos picos más intensos corresponden al plano (002) de la fase wurzita del óxido de zinc. También se observó que entre más cantidad de aluminio contenga nuestro sensor, se empieza a notar una modificación en la estructura del material completo.

Posteriormente se realizaron mediciones para detectar el cambio en la resistencia eléctrica de los sensores, así como también su respuesta al estímulo del gas de hidrógeno, se utilizó un dispositivo de caracterización establecido para estos fines. El sistema se compone principalmente de una cámara de vacío, un circuito eléctrico y un sistema controlador de gases para poder variar las partes por millón del gas a detectar.

En la primera fase de la medición, se caracterizaron los 4 sensores creados para obtener gráficas de sensibilidad vs tiempo a diferentes temperaturas de operación. El rango de temperatura establecido para medir fue entre 250° C - 450° C y el flujo de gas de hidrógeno en una tasa de 100ppm.

En la segunda fase se caracterizaron dos de los sensores que obtuvieron los valores de sensibilidad y temperatura de trabajo óptimos. Estos sensores contienen 5% y 10% de impurificación de aluminio. En este caso el flujo fue la variable a manipular, se partió por exponer cada uno de los sensores a una concentración de gas de hidrógeno entre el rango de 10ppm – 100ppm.

Los resultados en conjunto, mostraron que es posible preparar sensores que detecten el gas de hidrógeno, con características similares a aquellos preparados por otros métodos más costosos.

# Índice

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
<b>Introducción</b>	
Objetivo General	3
Objetivos Particulares	3
Hipótesis	3
Justificación	4
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	<b>5</b>
1.1 Hidrógeno y problemática	5
1.2 Sensores Semiconductores	6
1.3 Óxidos semiconductores	7
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b>	<b>8</b>
2.1 Propiedades Generales del Óxido de Zinc	8
2.1.1 Estructura Cristalina.	9
2.1.2 Bandas de Energía.	10
2.2 Conductividad Eléctrica en un Semiconductor.	12
2.3 Absorción de hidrógeno y oxígeno en la superficie de un óxido semiconductor.	16
2.4 Catálisis Heterogénea.	18
2.5 Sensores Químicos de Gas.	20
2.6 Características de un Sensor.	21
2.7 Difracción de rayos X (DRX).	23

<b>Capítulo 3. Desarrollo Experimental</b>	25
3.1. Preparación de sustratos: elección y limpieza.	25
3.2. Depósito de electrodos interdigitados mediante evaporación térmica.	26
3.3. Elaboración de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio (ZnO: Al) mediante la técnica Roció Pirofítico Ultrasónico.	28
3.4. Incorporación de Oro (Au) como catalizador mediante la técnica de Sputtering.	31
3.5. Caracterización de los Sensores de gases.	32
3.6 Rayos X.	35
<b>Capítulo 4. Resultados y Análisis</b>	37
4.1 Caracterización Estructural: Difracción de Rayos X.	37
4.2 Resultados y análisis de la detección de Hidrógeno.	41
4.2.1 Respuesta de los sensores.	45
4.2.2 Sensibilidades.	50
4.2.3 Tiempos de Respuesta.	56
4.2.4 Sensores Óptimos.	58
<b>Conclusiones</b>	61
<b>Trabajos a Futuro</b>	62
<b>Bibliografía</b>	63
<b>Apéndice</b>	65

## Objetivo General

Construir y caracterizar sensores de gas de hidrogeno, utilizando Óxido de Zinc impurificado con Aluminio (ZnO: Al) e incorporar a estos nanocúmulos de Oro (Au) como catalizador, para optimizar su propiedades sensoras.

## Objetivo Particulares

- Construir varios sensores de ZnO:Al de tipo resistivo, todos con distintas concentraciones de Aluminio (0% ,5%,10%,15%).
- Realizar la caracterización eléctrica y estructural correspondiente de cada sensor.
- Con los datos obtenidos, llevar a cabo el análisis para obtener las curvas de sensibilidad a flujo constante de gas de hidrógeno, características de cada sensor e identificar la temperatura optima de sensado.
- Llevar a cabo mediciones de sensibilidad para cada temperatura óptima en cada sensor, variando la concentración de flujo de H<sub>2</sub>. Comparar los datos.

## Hipótesis

Se espera producir un sensor utilizando Óxido de Zinc (ZnO), en el cual se pueda detectar un cambio en su resistencia, en presencia de un estímulo o respuesta al estar en contacto con el gas de H<sub>2</sub>.

## Justificación

La problemática del hidrógeno como nueva fuente de combustible y el desarrollo de dispositivos orientados a su caracterización, en particular a su detección, ha implicado la investigación y desarrollo dispositivos que permitan realizar y mejorar este proceso.

Para esto, a nivel mundial se ha desarrollado sensores de todo tipo (Gas, Eléctricos, Térmicos, etc.), comúnmente utilizando diversos óxidos semiconductores, dado que son materiales que se utilizan frecuentemente en la electrónica avanzada. Dentro de estos existen sensores comerciales del tipo resistivo que se fabricaran con óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ).

Sin embargo debido a la abundancia, bajo costo y estabilidad del óxido de zinc comparado con el óxido de estaño, recientemente existe un gran interés en sensores resistivos con películas de ZnO: Al.

Es por eso que en esta investigación se propuso utilizar Óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) como principal componente del sensor de hidrogeno, para estudiar y evaluar la respuesta al estímulo de este gas.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 HIDRÓGENO Y PROBLEMÁTICA.

La utilización masiva de combustibles fósiles y nucleares representa un serio daño al ambiente lo cual se traduce en un grave deterioro de los recursos naturales, emisión de ingentes cantidades de gases contaminantes, generación de desperdicios y cambio climático global. Como resultado de la conciencia de esta realidad, se han logrado acuerdos en el sentido de establecer la necesidad de nuevas tecnologías que sean renovables, limpias y novedosas, capaces de aprovechar el hidrógeno como elemento energético.

Las tecnologías del hidrogeno pueden ser un soporte y punta de lanzamiento para estos retos mundiales de producir energía sin dañar el medio ambiente natural y contribuir al desarrollo tecnológico de la industria.

El hidrógeno es el elemento químico más simple y ligero de la tabla periódica. Su densidad en estado gaseoso en forma de  $H_2$  ( $0.0899 \text{ kg/Nm}^3$ ) es quince veces menor que la densidad del aire. El hidrogeno es un combustible<sup>[1]</sup> con un amplio rango de inflamabilidad tanto en el aire, del 4% al 75% en volumen, como en oxígeno, del 4% al 95% en volumen. Asimismo es el combustible con el mayor contenido energético por unidad de masa siendo su valor de calentamiento más alto igual a  $3.54 \text{ kWh/Nm}^3$  ( $39.42 \text{ kWh/KG}$ ) es decir, 2.5 y 3 veces mayor que el metano y la gasolina, respectivamente.

Por otra parte el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, altamente inflamable y explosivo, por tanto, el desarrollo de dispositivos de seguridad orientados a su detección resulta necesario para la implementación de las tecnologías relacionadas con este factor energético. En la actualidad existe una variedad muy importante de sistemas de detección de hidrógeno cuyos principales inconvenientes son las elevadas temperaturas de operación, el empleo de técnicas complejas para su preparación o su alto coste de producción.

Los sensores basados en óxidos semiconductores son capaces de detectar el gas de hidrogeno debido a la gran respuesta al estímulo de este, el cual da origen a un cambio en la resistencia eléctrica de estos materiales, sin embargo las complicaciones ya mencionadas dificultan el trabajo de manera que la energía utilizada para su detección es considerablemente alta. Por otro lado, la gran variedad de materiales utilizados en la fabricación de estos sensores, ha permitido obtener resultados importantes y versátiles en el sensado del hidrógeno, lo cual ha aportado al desarrollo y mejora de estas tecnologías.

## 1.2 SENSORES SEMICONDUCTORES.

La palabra sensor se deriva del latín sentiré lo cual significa percibir. Por lo cual hay una analogía entre los sentidos humanos y estos dispositivos, los cuales pueden proveer de información acerca de señales físicas y químicas, que pueden ser apreciadas por nosotros.

Los sensores semiconductores son dispositivos en los cuales los materiales semiconductores son responsables de la operación de sensado. Sin embargo, cuando un semiconductor no está hecho del material más óptimo para un algún tipo de sensor, materiales alternativos pueden ser depositados sobre un substrato para formar el sensor, por ejemplo un sensor acústico de óxido de zinc (ZnO) depositado sobre silicio. Esto abre una posibilidad de integrar sensores semiconductores en circuitos microelectrónicos.

Algo característico del sensor es el tipo de señal y la conversión de esa energía de una forma a otra. Usualmente se consideran diferentes formas de energía por lo cual diferentes tipos de señales, pero en general todas tienen que ver con procesos físicos o químicos.

Cada forma de energía tiene una señal asociada, a pesar de que hay diferentes tipos de energía tales como: energía atómica, eléctrica, magnética, mecánica, molecular, etc., podemos clasificarlas en los siguientes tipos: señal química, eléctrica, mecánica, de radiación, térmica.

A lo largo de los años de investigación se han desarrollado dispositivos aplicados a estos tipos de señales con la finalidad de hacerlos más óptimos. En particular en este trabajo se utiliza un sensor cuya señal es eléctrica, debido a que hay un cambio en la resistencia del sensor que es ocasionado por la interacción con el gas de Hidrógeno.

### 1.3 ÓXIDOS METÁLICOS

Actualmente, el desarrollo de óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz, dieléctricos entre otros, han demostrado que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos, cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una diversidad de aplicaciones que solo se pueden encontrar en estos materiales.

La formación de estos, es debido a que el oxígeno (O) se combina con los metales (M) formando compuestos los cuales llamamos óxidos metálicos, Metal + Oxígeno -> Óxido Metálico. Uno de los principales problemas que presentan los óxidos, es la necesidad de emplear altas temperaturas de pre-tratamiento para activar los sólidos.

Los óxidos tienen un gran uso en muchas áreas de la industria, ya que sus características como la estabilidad térmica, durabilidad física y bajos costos son excelentes para ser procesados. En este sentido, el desarrollo e investigación de métodos de síntesis sencillos, reproducibles y que permitan obtener verdaderas nano-estructuras con una distribución estrecha de tamaños de partícula, es una labor importante para seguir avanzando en el desarrollo de la ciencia y sus aplicaciones.

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta a grandes rasgos los conceptos y teoría necesarios para el estudio de este proyecto de tesis. Partiremos de enunciar las propiedades generales del óxido de zinc (ZnO) y los semiconductores, para después ver los mecanismos de sensado y todos los procesos involucrados. Por último se enunciarán las características que debe tener un sensor para su funcionamiento óptimo.

### 2.1 PROPIEDADES GENERALES DEL ÓXIDO DE ZINC.

En la ciencia de materiales, el óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n, el cual pertenece al grupo de semiconductores II-VI y cuya brecha de energía es aproximadamente de 3.37 eV <sup>[2]</sup>.

Este material presenta varias propiedades favorables, tales como: buena transparencia, alta movilidad de electrones, amplia banda prohibida, estabilidad térmica, un punto de fusión alto (1,970°C) <sup>[3]</sup> y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente.

El uso y aprovechamiento de esas propiedades ha permitido a la industria e investigación, crear múltiples dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, mecánicos y fotovoltaicos. Al igual que otros muchos óxidos semiconductores, el ZnO también se utiliza en sensores de gases <sup>[4]</sup> El principio básico de estos, está basado en el cambio que presenta la conductividad eléctrica del óxido semiconductor. Cuando una molécula de un gas se deposita sobre la superficie de este material, su conductividad cambia ya que la molécula atrapa electrones de la banda de conducción del material.

En particular para este trabajo, el gas que se ha sensado ha sido el Hidrógeno y esto mediante un sensor creado con óxido de zinc.

### 2.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.

El óxido de zinc tiene tres fases cristalinas, la sal de roca, blenda de zinc y wurzita, las cuales se muestran en la figura 2.1.

La estructura blenda de zinc puede ser formada por crecimiento de ZnO sobre substratos con estructura cristalina cúbica, por otro lado la sal de roca puede obtenerse a presiones relativamente altas [5].

La estructura de wurzita en condiciones ambientales normales, es la fase más estable encontrada en el ZnO [5]. Esta estructura tiene una celda unitaria de forma hexagonal la cual tiene dos parámetros de red,  $c$  y  $a$  tales que  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ , considerando una estructura cristalina ideal, la figura 2.2 muestra la fase wurzita del óxido de zinc junto con sus parámetros de red.

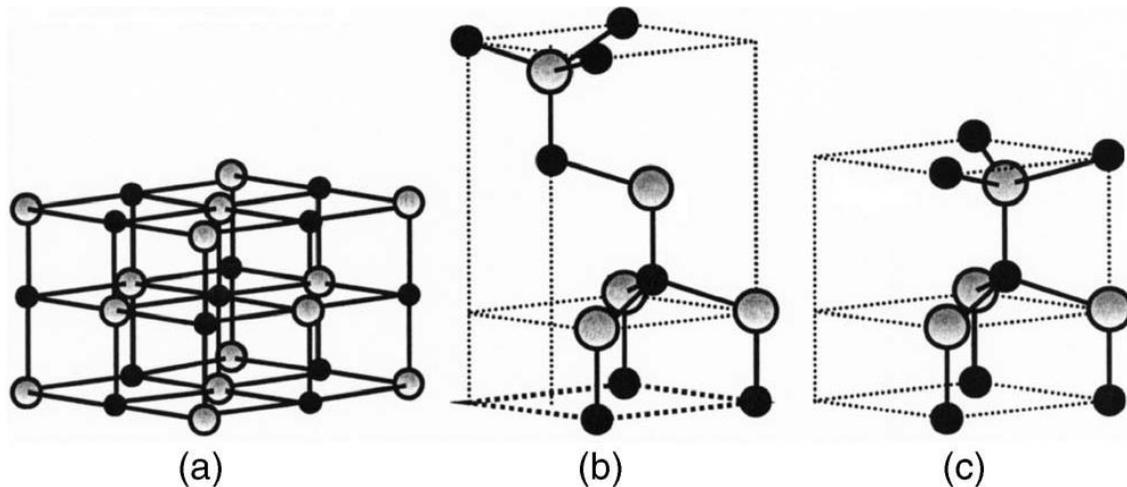


Figura 2.1. Estructuras cristalinas de óxido de zinc (ZnO): (a) Sal de roca, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas grises corresponden a los átomos de Zinc y las esferas negras a los átomos de Oxígeno.

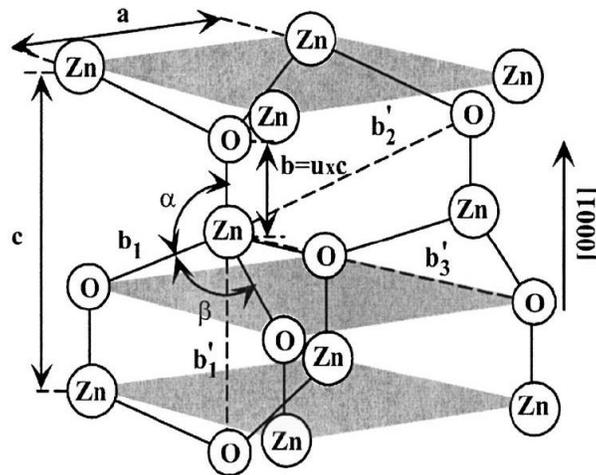


Figura 2.2. Representación esquemática de una estructura wurzita de óxido de zinc (ZnO) teniendo como constantes de red  $a$  en el plano basal y  $c$  perpendicular a la base,  $\alpha$  y  $\beta$  son los ángulos de enlace.

### 2.1.2 BANDAS DE ENERGÍA.

Cuando una gran cantidad de átomos se unen para formar una estructura sólida cristalina, el número de orbitales de valencia es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas de energías permitidas en lugar de niveles de energía tal como ocurre en los átomos. Las bandas permitidas están separadas por regiones prohibidas las cuales determinan las propiedades eléctricas de un sólido cristalino o brecha. Estas bandas son: la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida [6].

La banda de valencia, es aquella que está ocupada por aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Por otro lado, la banda de conducción está ocupada por electrones libres que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente dentro del cristal. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica. Por último la banda prohibida es aquella que separa por una diferencia de energía a la banda de valencia de la banda de conducción. La figura 2.3 muestra un modelo simple de las bandas presentes en un material.

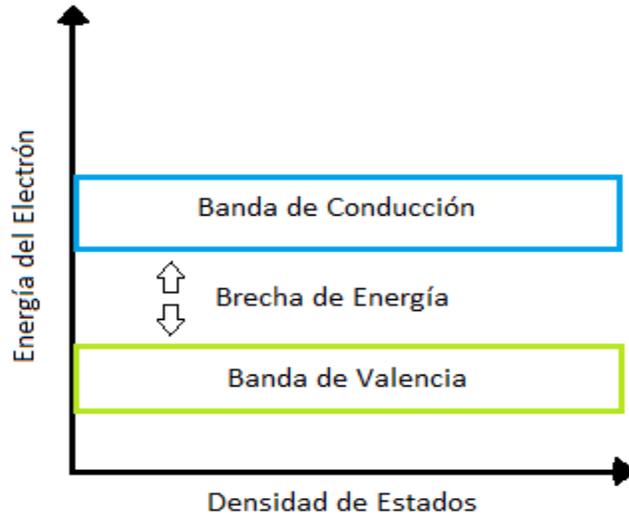


Figura 2.3. Modelo más general de la Teoría de Bandas, se ve representada la banda de Valencia, la Banda prohibida (Brecha de Energía) y la banda de Conducción.

Cabe mencionar que la banda prohibida es nula si se trata de un metal, sin embargo si es un semiconductor, la banda prohibida es mayor que cero y si la banda prohibida es mayor de 4 eV se consideraría un material aislante [6,7].

El ZnO es un material con un ancho de energías prohibidas del orden de 3.37 eV [8]. El diagrama de bandas y la densidad de estados se muestran en la figura 2.4.

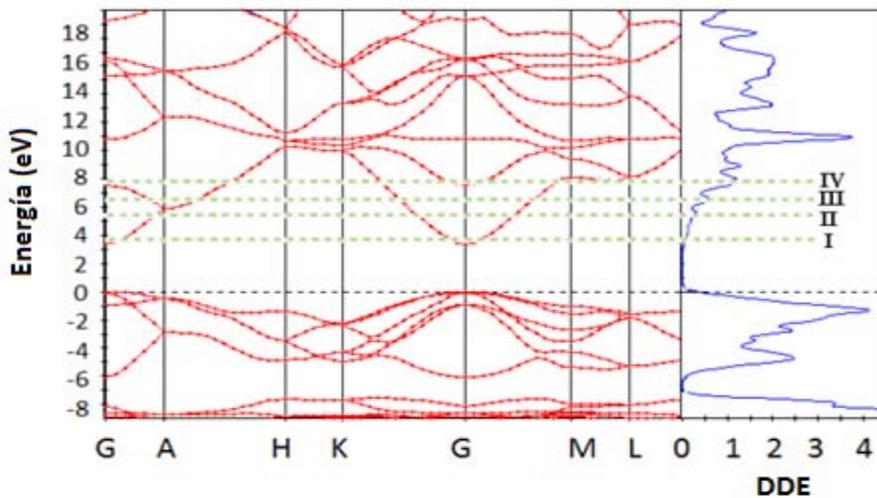


Figura 2.4. Estructura de bandas del y densidad de estados del óxido de zinc (ZnO), se puede observar que el GAP se encuentra en un valor de energía aproximado de 3.3 eV.

## 2.2 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE LOS SEMICONDUCTORES.

Se sabe que el átomo está compuesto de un núcleo el cual contiene partículas tales como el protón (con carga positiva) y los neutrones sin carga. En su periferia, orbitando alrededor del núcleo están los electrones con mucha menor masa que las partículas del núcleo y con carga negativa. Estos electrones pueden ser de dos tipos:

Electrones ligados al núcleo: aquellos que orbitan capas interiores del átomo, muy cerca de este y difícilmente pueden escapar del mismo.

Electrones de valencia: orbitan en capas exteriores del átomo, en niveles superiores de energía y pueden escapar en determinadas condiciones del átomo. Estos electrones son los que determinan las propiedades eléctricas de un material, en particular de los semiconductores

Los semiconductores son materiales que se comportan como aislantes a bajas temperaturas pero a temperaturas más altas se comportan como conductores. La razón de esto es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficiente, pues al añadir energía elevando la temperatura son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material.

En cuanto un electrón abandona un átomo, en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red. Estos se pueden clasificar en dos tipos: los semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

En los semiconductores intrínsecos, se supone que todo el material es idealmente puro, y que por efecto de la temperatura los electrones de los estados más altos de la banda de valencia pasan a los estados más bajos de la banda de conducción, superando la brecha de energía  $E_G$  entre ellas.

De este modo en la generación intrínseca por cada electrón que pasa a la banda de conducción, se generan dos portadores: el electrón propiamente dicho, y el estado desocupado que éste deja en la banda de valencia, que se denomina "hueco".

Si indicamos con “n” y con “p” las densidades numéricas de electrones y huecos, respectivamente, y con “ $\mu_e$ ” y “ $\mu_h$ ” las correspondientes movilidades [9], la conductividad de un semiconductor intrínseco se puede expresar como:

$$\sigma = (n \mu_e q) + (p \mu_h q) \quad (1)$$

Donde “q” es la carga del electrón. Pero ya que por cada electrón que conduce hay un hueco, entonces debe verificarse que  $n = p$ , y por lo tanto la conductividad se puede escribir:

$$\sigma = n q (\mu_e + \mu_h) \quad (2)$$

Por otro lado, un semiconductor extrínseco [3] es aquel al que se le ha agregado impurezas o un dopaje, los cuales permiten la generación de portadores con energías que permiten la conducción. La figura 2.5 representa el fenómeno que se lleva a cabo en las bandas de un material, al doparlo ya sea de manera n (-) o p (+).

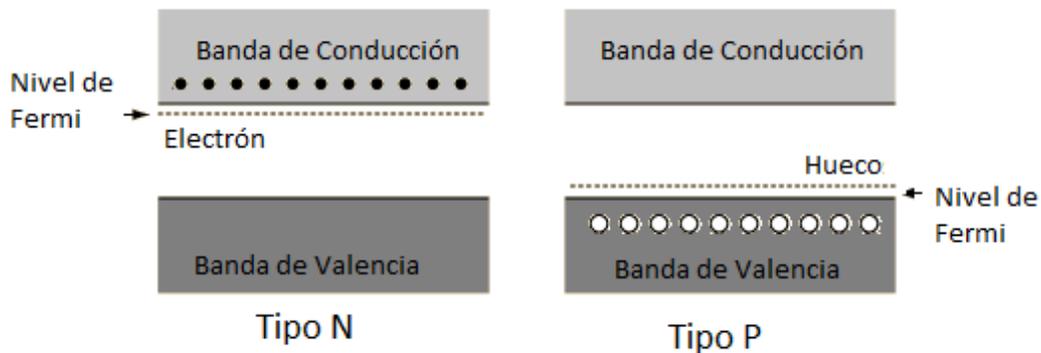


Figura 2.5. Representación de Bandas de Energía para un material tipo n (-) y uno tipo p (+).

Lo interesante de este caso es que las impurezas donadoras sólo aportan electrones a la banda de conducción, y las impurezas aceptadoras solo generan huecos en la banda de valencia. Por lo cual en los semiconductores extrínsecos se puede controlar el nivel de conducción eléctrica de acuerdo a la cantidad y al tipo de impureza que se le agregue, considerando también la temperatura.

Por lo cual, si indicamos con  $\sigma_n$  y  $\sigma_p$  las conductividades de semiconductores tipo n y tipo p, respectivamente, se podrán expresar como:

$$(a) \quad \sigma_n = (n \mu_e e) , \quad n \gg p \qquad (b) \quad \sigma_p = (p \mu_h e) , \quad p \gg n \qquad (3)$$

Por lo tanto, si se analiza el cambio que presenta el comportamiento eléctrico de un material al cual se le han introducido átomos de otras especies de manera que el dopaje sea tipo n, habría que considerar que si  $N_c$  es la concentración de impurezas donadoras,  $E_c$  es la energía del nivel más bajo de la banda de conducción y  $n$  la concentración de electrones en dicha banda, se tiene la siguiente ecuación:

$$n = N_c \exp \left( - (E_c - E_f) / kT \right) \qquad (4)$$

Con un nivel de Fermi:

$$E_f = E_c - kT \ln (N_c / n) \qquad (5)$$

La figura 2.6 se ve representado el nivel de Fermi así como también la concentración de portadores en un material tipo n.

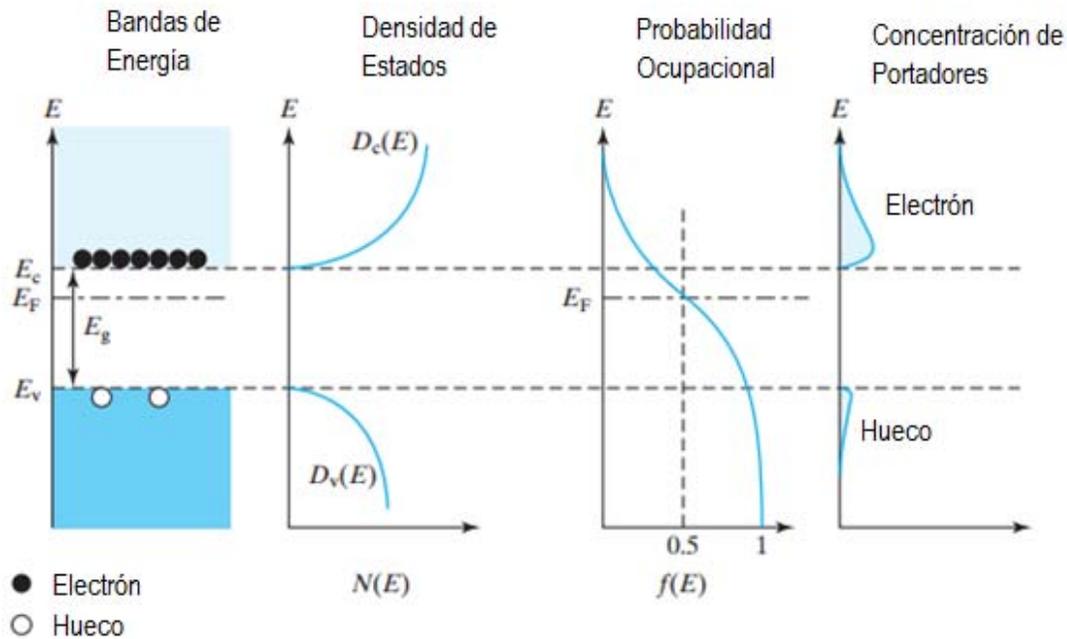


Figura 2.6. Esquema del diagrama de bandas, densidad de estados, nivel de Fermi y distribución de portadores vs energía, para un material tipo n.

Por otro lado la conductividad eléctrica en función de la temperatura, se expresa con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_n \exp - (\Delta E_a) / kT \quad (6)$$

Una manera para determinar la energía de ionización de la impureza agregada al semiconductor, es analizar el comportamiento de la conductividad eléctrica respecto a la temperatura. La siguiente figura 2.7 se muestra la curva característica de este fenómeno.

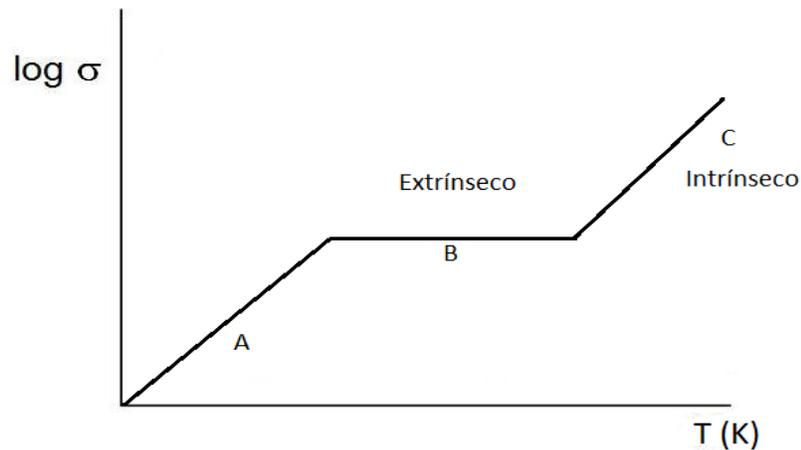


Figura 2.7. Conductividad en un semiconductor en función de la temperatura.

Se puede apreciar que a bajas temperaturas, la energía térmica en el cristal no es suficiente para ionizar todas las impurezas presentes. A medida que la temperatura incrementa, no hay un aumento en la conductividad debido a que el proceso de conducción se debe a los portadores de carga cedidos por la impureza, además la temperatura no es lo suficientemente grande para generar pares de portadores, por lo cual  $\sigma$  es constante y pertenece a la región extrínseca. Posteriormente la temperatura es tal que se llega a un punto donde la concentración de portadores de carga es igual a los huecos generados por impurezas aceptadoras. En esa región el semiconductor se convierte en un semiconductor intrínseco.

### 2.3 ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO EN LA SUPERFICIE DE UN ÓXIDO SEMICONDUCTOR (OSM).

Estudios previamente realizados sobre la variación de las propiedades eléctricas del ZnO cuando es expuesto a gases reductores<sup>[10,11]</sup>, han motivado la investigación con los óxidos semiconductores (OSM) y su comportamiento al ser expuestos a un gas reductor como el Hidrogeno (H<sub>2</sub>).

Generalmente los sensores resistivos creados con óxidos semiconductores consisten en un dispositivo con una capa del material oxido depositada sobre un substrato con electrodos. Durante el sensado se exponen a una temperatura óptima de operación, esto con la finalidad de que la sensibilidad del sensor considerablemente cambie. La resistencia (R) del sensor deberá variar al ser expuesto al gas de H<sub>2</sub>, esta variación depende de la concentración de hidrógeno así como también del tiempo de exposición.

El mecanismo de sensado más aceptado que llevan a cabo los OSM, se basa en el fenómeno que se lleva a cabo en la superficie del sensor y la variación de la región conocida como zona de depleción, la cual cambia debido a la interacción entre el hidrogeno y el oxígeno absorbidos. La figura 2.8 muestra este fenómeno.

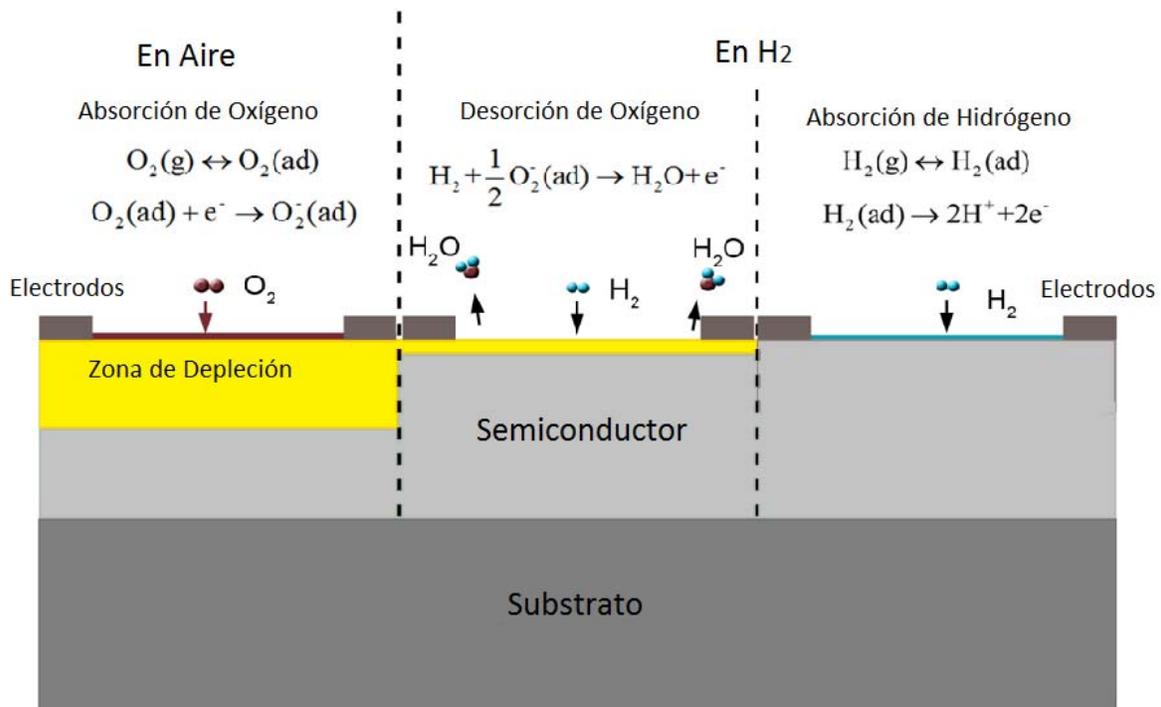


Figura 2.8. Proceso de absorción y desorción del Oxígeno e Hidrógeno en un sensor semiconductor.

En una atmosfera de aire, las moléculas de oxígeno pueden ser absorbidas en la superficie del semiconductor y extraer los electrones de la banda de conducción para formar iones de oxígeno. Esto da origen a la formación de una zona de depleción cerca de la superficie, la cual puede incrementar la resistencia debido a que la cantidad de portadores de carga ha disminuido.

Cuando el sensor se expone a una atmosfera de hidrógeno, las moléculas de este gas reaccionaran con el oxígeno previamente absorbido, de tal manera que se lleva a cabo una reacción exotérmica en la cual se forman moléculas de H<sub>2</sub>O y además se liberan electrones que regresan al sensor, los cuales reducen el grosor de la zona de depleción y la resistencia ( $R$ ) del semiconductor.

Cuando el sensor es nuevamente expuesto a una atmosfera de aire, la superficie del sensor se volverá a saturar de moléculas de oxígeno, por lo cual volverá a su estado original, eventualmente la resistencia del sensor ganará el mismo valor que tenía antes de someter el sensor a una atmosfera de hidrógeno.

Por otro lado, es importante mencionar que el intercambio de electrones que se lleva a cabo en la superficie es el responsable de que haya un cambio en la conductividad del material, así como también un doblamiento de las bandas de conducción y valencia. La carga negativa atrapado en las especies de oxígeno causa un doblamiento hacia arriba de las bandas y por lo cual reduce la conductividad. Este fenómeno se representa en la figura 2.9 figura.

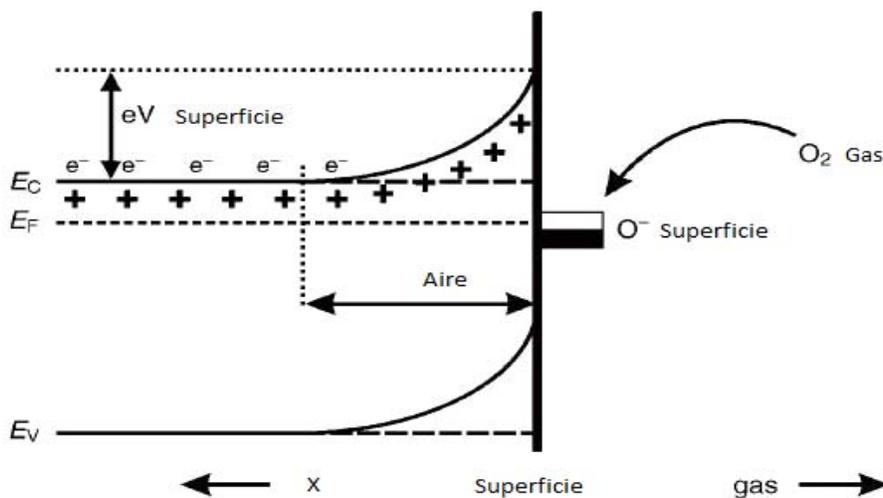


Figura 2.9. Doblamiento de bandas en un material debido a la interacción del oxígeno con su superficie.

Como ya se mencionó las moléculas de  $O_2$  absorbidas en la superficie del semiconductor, extraerán electrones de la banda de conducción  $E_c$ , los atrapa en la superficie en forma de iones y así dará origen a una zona de depleción cuyo grosor corresponde al largo de la región donde se ha doblado la banda.

El doblamiento se puede apreciar matemáticamente ya que, debido a que la densidad de portadores de carga del material tipo n representada por la ecuación  $n = N_c \exp^{-(E_c - E_f)/kT}$  disminuye, el valor de la diferencia entre la energía del inicio la banda de conducción y la energía de Fermi ( $E_c - E_f$ ) aumenta y esto estará en función de que tantos portadores de carga sean removidos por acción del  $O_2$ .

## 2.4 CATALISIS HETEROGENEA.

Si queremos que una reacción química tenga lugar, se debe superar el valor de la energía de activación y una vez vencida esa barrera, el sistema evoluciona de forma tal que llegará al estado final de la reacción.

La velocidad de reacción podría incrementarse de dos maneras: aumentando la concentración del "complejo activado" o eventualmente disminuyendo la energía de activación. Este último proceso es el que lleva acabo cuando se utilizan determinadas sustancias llamadas catalizadores, las cuales aceleran las reacciones químicas disminuyendo la energía libre de activación, se combinan con los reactivos para producir un estado de transición de menor energía en comparación con el estado de la reacción no catalizada <sup>[12,13]</sup> tal como se muestra en la figura 2.10.

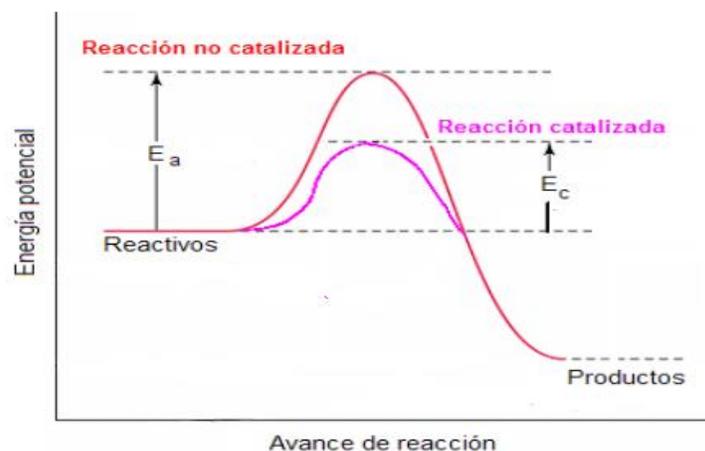


Figura 2.10. Esquema energético de una reacción no catalizada y una reacción catalizada.

Por ejemplo el hidrógeno ( $H_2$ ) y el oxígeno ( $O_2$ ) gaseoso a temperatura ambiente, reaccionan más rápido cuando están expuestos a un catalizador como platino (Pt). Cuando los productos de la reacción se forman, se regenera el catalizador al estado libre. El catalizador cambia una velocidad de reacción promoviendo un mecanismo molecular diferente para la reacción pero no modifica el equilibrio termodinámico <sup>[12]</sup>.

Los efectos catalíticos juegan un papel muy importante en el campo de la detección del gas. Esto debido a que los sensores de gas de estado sólido, están relacionados con el fenómeno de la catálisis.

La catálisis y su proceso, no solo controlan la cantidad en la que la reacción química se acerca al equilibrio si no también afectan la sensibilidad y la selectividad. La catálisis ideal es aquella donde se incrementa la interacción gas - superficie sin verse afectada por la reacción, por lo cual, el tiempo de respuesta será rápido y el proceso podrá ser reversible (hasta cierto punto) y esto da lugar a que el sensor pueda presentar tres propiedades importantes: velocidad, durabilidad y reversibilidad.

En la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases y la reacción tiene lugar en la interfase. Generalmente el catalizador es un sólido y los reactivos son líquidos o gases.

Para que la reacción entre el sistema gaseoso reactivo y el catalizador sólido tenga lugar es necesario que se den las siguientes etapas:

1. Difusión de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido.
2. Absorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie.
3. Reacción química sobre la superficie.
4. Desorción de los productos de la superficie.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.

El mecanismo se muestra en la figura 2.11.

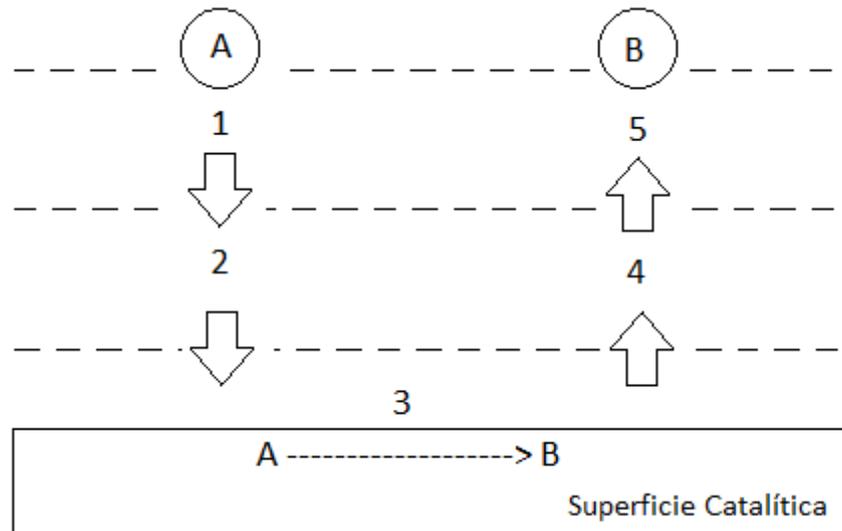


Figura 2.11. Proceso de reacción catalítica heterogénea.

## 2.5 SENSORES QUIMICOS DE GAS.

Los sensores químicos de gas son dispositivos que presentan un estímulo o respuesta, al estar expuestos a ciertos eventos donde se vean involucrados fenómenos eléctricos, magnéticos, ópticos y térmicos. En general cuando la composición química de la atmosfera que rodea el sensor, es alterada por diferentes medios.

Estos pueden clasificarse en base a sus características tales como:

1. La región de operación, donde se lleva a cabo la actividad química, ya sea superficialmente o volumétricamente.
2. El tipo de material característico que se utilizó en su elaboración, generalmente se trata de óxidos metálicos y semiconductores <sup>[14]</sup>.
3. Sus parámetros de medición tales como resistencia eléctrica y corriente eléctrica.

En particular en este trabajo se estudió y trabajó con sensores de químicos de gas cuyo parámetro principal de medición fue la resistencia eléctrica superficial.

## 2.6 CARACTERISTICAS DE UN SENSOR.

Como bien se sabe, un sensor es un dispositivo que produce una señal medible en respuesta a un estímulo y generalmente este responde a fenómenos externos. A diferencia de los detectores que solo registran la presencia de un evento medible, los sensores son empleados para poder calcular cambios de estos eventos.

Las características de estos sensores son importantes para poder detectar los parámetros tanto de entrada como de salida, y así poder hacer un mapeo o análisis de estos <sup>[15]</sup>.

Las principales características son las siguientes:

- **Sensibilidad:** representa el incremento en el valor de la señal de salida en comparación con el valor de la señal de entrada. Por ejemplo si tenemos un sensor cuya señal de salida de voltaje, incrementa por 1 V cuando la concentración de oxígeno es de 1000ppm, entonces la sensibilidad será de 1/1000 V/ppm.
- **Selectividad:** la habilidad de los sensores para poder detectar un solo componente en presencia de otros, es conocida como selectividad. Si tenemos un sensor de oxígeno que no muestra alguna respuesta a otros gases tales como CO, CO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> podría considerarse como selectivo.
- **Límite de detección:** es la menor magnitud de medición que puede registrar el sensor.
- **Reproducibilidad:** Es la habilidad que presenta el sensor para producir las mismas respuestas o valores de salida, por cada una de las mediciones realizadas por este cuando las operaciones y condiciones permanecen constantes.
- **Estabilidad:** la habilidad del sensor para producir el mismo valor de salida cuando se está midiendo una valor de entrada establecido.

- Tiempo de respuesta: el tiempo que le toma al sensor llegar a un valor estable de medición. Generalmente se expresa como el tiempo en el que la señal de salida alcanza un cierto porcentaje (por ejemplo 80%) del valor final, en comparación con el valor de entrada.
- Tiempo de recuperación: es el proceso inverso del tiempo de respuesta, se parte de la señal de salida para llegar a la señal inicial.

Todas estas propiedades deben ser consideradas en la implementación de sensores ya que están involucradas en el funcionamiento de este, sin embargo, que un sensor presente una gran sensibilidad y un rango de medición grande, resulta ser muy atractivo para poder buscar una aplicación de este dispositivo.

Cabe mencionar que los sensores por lo regular estarán expuestos al ambiente por lo cual es inevitable su degradación con el paso del tiempo y principalmente con la presencia de factores<sup>[16, 17, 18]</sup> como: cambios de temperatura, la humedad y los gases o combustibles contaminantes, ya que estos en gran medida, van afectando las propiedades ya mencionadas. Por cual, tienen un tiempo de vida limite el cual hay que considerar dependiendo que aplicación se les dé.

## 2.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que es utilizada para los estudios relacionados con la estructura de muchos materiales, como por ejemplo: la estructura cristalina, la constante de red, identificación de materiales, etc. Estos son formados cuando se aceleran o desaceleran electrones los cuales radian energía electromagnética con una longitud de onda entre 0.1 y 100 Å. La figura 2.12 muestra los fenómenos de transición que experimentan los electrones de las capas internas de un átomo para llevar a cabo la producción de Rayos X.

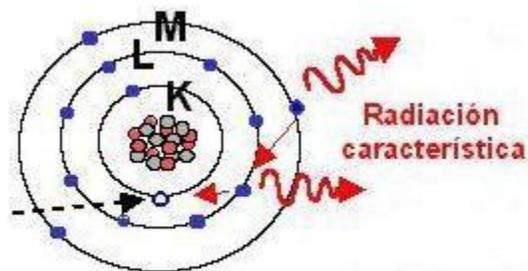


Figura 2.12. El electrón proyectil interacciona con un electrón de la capa K, posteriormente se produce la transición de un electrón desde el orbital de una capa más externa hasta la capa interna donde se ha sido expulsado el electrón K y ha dejado un hueco. Esto va acompañado de la emisión de un fotón de rayos X.

Debido a la naturaleza ondulatoria que presenta la radiación electromagnética, los rayos X presentan el fenómeno conocido como difracción.

La difracción consiste en la superposición de ondas que atraviesan un obstáculo, en este caso un material y sus planos cristalográficos, dentro del material las ondas presentan una interferencia destructiva o constructiva el cual da lugar a cierto patrón <sup>[19]</sup>. Es importante mencionar que el tamaño del objeto o material con el que interacciona la onda, debe ser del mismo orden de longitud de onda.

La difracción que se lleva a cabo en material considerado como una estructura cristalina, debe verificar la ley de Bragg (*ver Apéndice*)  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , las variables que juegan un papel importante en esta ley, son la distancia entre los planos del cristal  $d$ , la longitud de onda  $\lambda$  y el ángulo  $\theta$  de difracción.

Durante la caracterización del material, la forma de satisfacer la ley de Bragg es variando ya sea el ángulo  $\Theta$  o la longitud de onda  $\lambda$ . Así, la forma en que son manipuladas estas variables permite definir tres métodos diferentes para una difracción de rayos x:

Método	Angulo $\Theta$	Longitud de Onda $\lambda$
Polvos	Variable	Fijo
Cristal Rotante	Semivariable	Fijo
Laue	Fijo	Variable

Tabla 1. Métodos de caracterización, difracción de rayos X.

# CAPÍTULO 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo llevado a cabo para crear los sensores de gas de H<sub>2</sub> con películas delgadas de ZnO, su impurificación con Al y la incorporación de Au como catalizador, así como también las diferentes técnicas que se usaron para su caracterización.

### 3.1 PREPARACION DE SUBSTRATOS: ELECCIÓN Y LIMPIEZA.

Primeramente se llevó a cabo la elección y limpieza de substratos que serían usados como base de depósito de nuestra película delgada de ZnO. Los substratos utilizados fueron de vidrio Corning (proveedor) Estos fueron cortados de tal manera que quedaran rectángulos con dimensiones aproximadamente de 11 por 12 mm. Para limpiar los substratos se utilizó un baño ultrasónico cuya marca es Cole Parmer mod 8891, el cual permite remover impurezas de las muestras mediante pequeñas y rápidas vibraciones ultrasónicas. Las soluciones utilizadas fueron: metanol (CH<sub>4</sub>O), acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) y tricloroetileno (ClCH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>) J.T. Baker.

La limpieza de los substratos de vidrio Corning consta de los siguientes pasos:

- i) Cinco minutos de baño ultrasónico en tricloroetileno para desengrasar.
- ii) Cinco minutos en baño ultrasónico en metanol.
- iii) Cinco minutos en baño ultrasónico en acetona.
- iv) Cinco minutos en baño ultrasónico en metanol.
- v) Por último los substratos son secados utilizando gas de nitrógeno (N<sub>2</sub>) puro y seco.

Una vez realizado esto, los substratos estarán listos para depositar sobre ellos los electrodos interdigitados de aluminio (Al)

### 3.2 DEPÓSITO DE ELECTRODOS INTERDIGITADOS MEDIANTE EVAPORACIÓN TÉRMICA.

La incorporación de electrodos fue llevada a cabo en el sistema de evaporación térmica el cual se muestra en la figura 3.1.

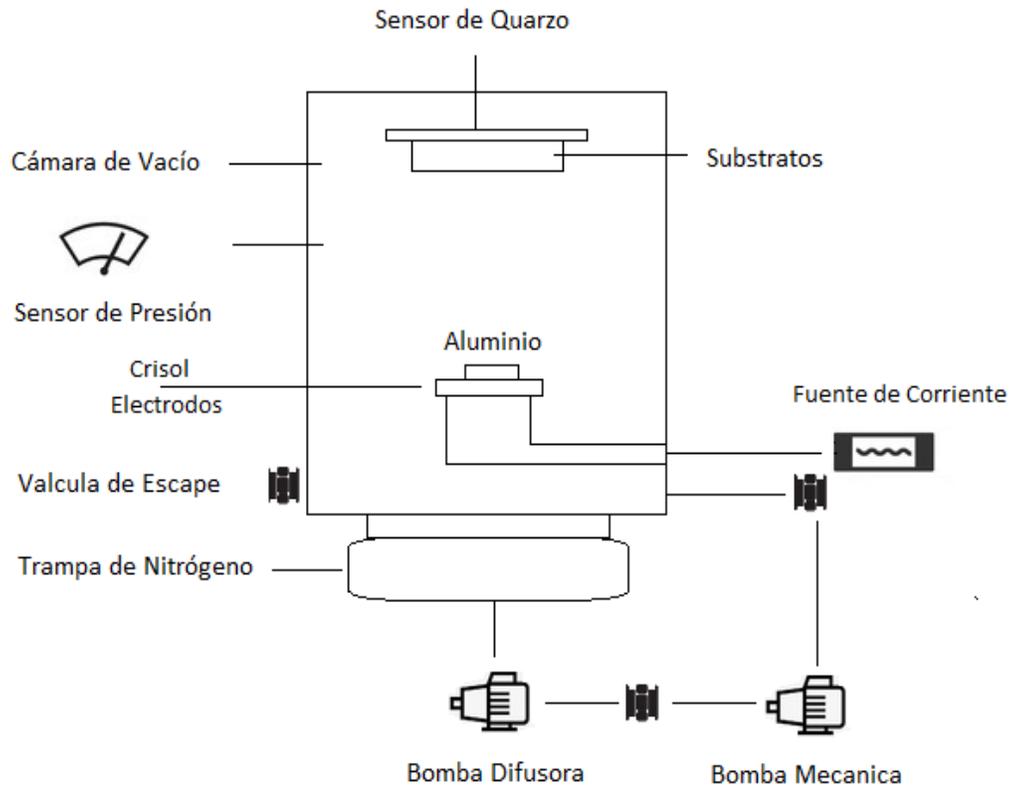


Figura 3.1. Sistema de evaporación térmica utilizado para depositar los electrodos de aluminio.

Para llevar a cabo este proceso fue necesario realizar lo siguiente:

Para evaporar en condiciones ideales, se requiere tener una presión aproximada de  $10^{-5}$  torr, por lo cual la cámara de evaporación se ve apoyada por 2 bombas de vacío conectadas entre sí y apoyadas por una trampa de nitrógeno. La primera es una bomba mecánica la cual alcanza presiones de  $10^{-2}$  torr <sup>[20]</sup>, su finalidad es comenzar con la extracción del aire dentro de la cámara y posteriormente dar apoyo a una bomba difusora la cual permitirá alcanzar un vacío mayor ( $10^{-5}$  torr) adecuado para depositar los electrodos..

Previamente a la obtención del vacío, se limpió la cámara para evitar impurezas en el depósito, se une el crisol de tungsteno a los electrodos de la cámara y sobre este, se coloca el aluminio marca Aldrich Chem Co. cuya pureza es de 99.999%.

El substrato fue colocado en la parte superior de la cámara, sobre un molde con mascarillas, esto con la finalidad de que la película adquiriera la forma que se muestra en la figura 3.2.

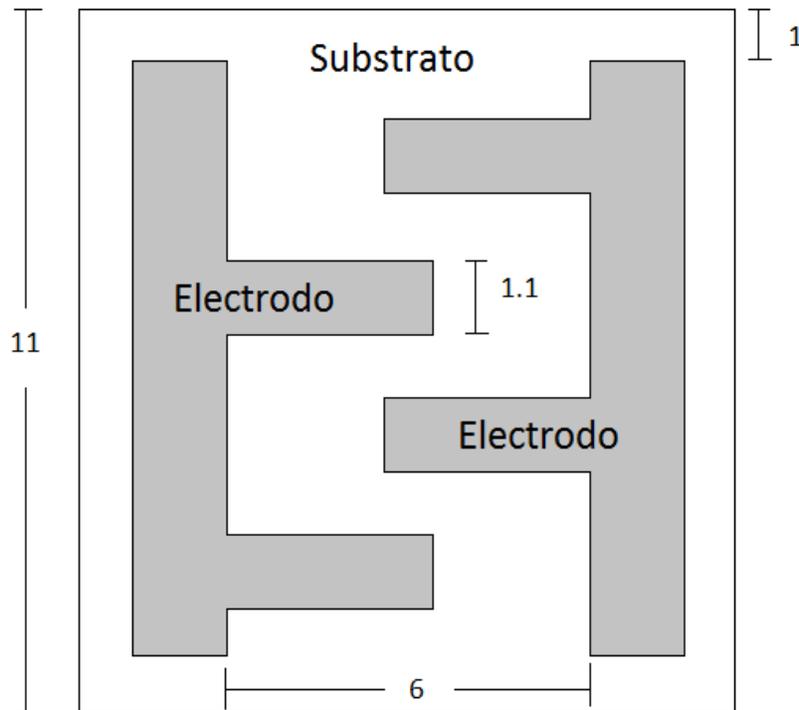


Figura 3.2. Vista superior del substrato con los electrodos ya incorporados, las unidades de las dimensiones de la figura están en milímetros (mm)

Una vez que se tiene el vacío indicado, se realizó la evaporación calentando el crisol para que el aluminio se evapore y se deposite sobre el substrato.

Se utilizó un sensor resonador de cuarzo para monitorear la cantidad del material que se está depositando en el substrato, permitiendo así obtener el valor del grosor de la película delgada.

El espesor, la uniformidad de la película y la rugosidad de esta, se ven afectados por la posición que tiene el substrato con respecto al crisol de tungsteno el cual contiene el material depositar.

Una vez depositados los electrodos sobre los substratos, se prepararon para llevar a cabo el depósito de la película de óxido de zinc impurificada con aluminio (ZnO: Al) la cual actuará como nuestro sensor.

### 3.4. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADAS CON ALUMINIO (ZnO: Al) MEDIANTE LA TECNICA DE ROCIO PIROLÍTICO.

La película de óxido de zinc impurificada con aluminio (ZnO: Al) fue depositada utilizando el sistema de rocío pirolítico ultrasónico del laboratorio, el cual se muestra en la figura 3.3.

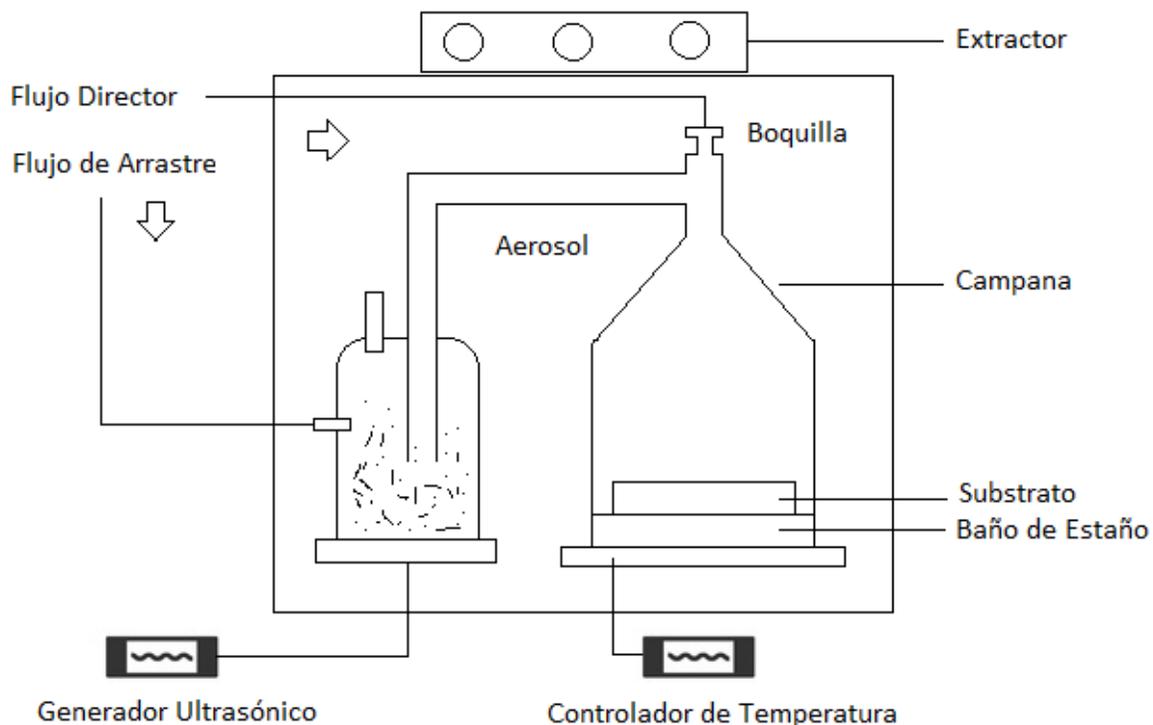


Figura 3.3. Sistema de Roció Pirolítico Ultrasónico, utilizado para depositar la película de óxido de zinc impurificada con aluminio (ZnO:Al).

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico <sup>[21]</sup>, permitió crear 4 muestras de ZnO con diferentes concentraciones de Al los cuales fueron 0%, 5%, 10% y 15%. Los porcentajes fueron propuestos considerando los trabajos de investigación que han realizado con películas de ZnO y con impurificaciones de Al <sup>[22,23]</sup>.

Los parámetros de depósito para todas las muestras fueron las siguientes:

- i) La temperatura del sustrato fue de 450° C.
- ii) El volumen de solución fue de 30 ml con materiales fuente: acetato de zinc dihidratado  $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$  mezclado con cloruro de aluminio dihidratado  $AlCl_3 \cdot (H_2O)_6$ . Todo con una concentración de 0.03 Mol.
- iii) Los solventes utilizados fueron metanol ( $CH_4O$ ) y agua desionizada. Se utilizó aire atmosférico como gas director y gas de arrastre cuyas tasas de flujo fueron de 0.1 l/min y 30 ml/min, respectivamente.
- iv) El tiempo de depósito fue de 22.5 min en promedio.

El principio y desarrollo de la técnica llevado a cabo en el depósito, se explica a continuación:

La técnica de Rocío Piroclítico permite crear películas delgadas de algún material, mediante la interacción de una solución que contenga los elementos que formaran la película y el sustrato, el cual provee la energía térmica requerida para la descomposición de los materiales fuente y la reacción química entre los elementos que formaran el compuesto deseado.

Un generador ultrasónico, crea un haz de vibraciones que va dirigido a una interfaz sólido - líquido, permitiendo formar un geiser en la superficie del líquido y a la vez un rocío formado por gotas microscópicas. Con ayuda de un flujo director y un flujo de arrastre es transportado este rocío y dirigido hacia una campana donde se encuentra nuestro sustrato, el cual está colocado sobre un baño de estaño líquido a una cierta temperatura, en nuestro caso se trabajó con 450° C con la finalidad de obtener un depósito estable.

El proceso de reacción que se lleva a cabo durante el depósito, depende totalmente de la temperatura que hay sobre la superficie del sustrato, es por eso que pueden considerarse varios procesos de depósito. La figura 3.4 ilustra los procesos que pueden llevarse a cabo.

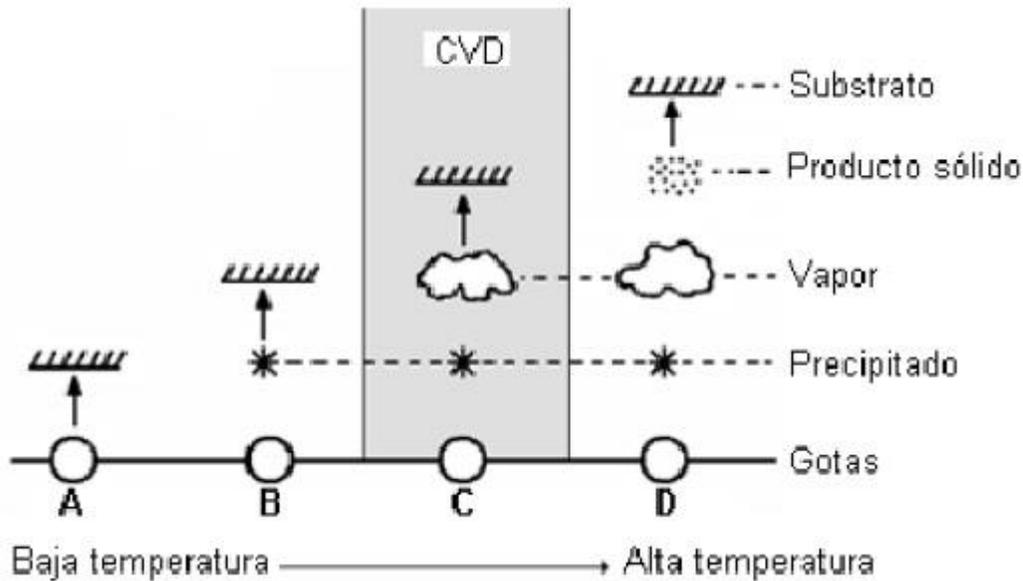


Figura 3.4. Posibles etapas de descomposición de la solución en función de la temperatura.

- A. En este esquema se considera temperaturas bajas, las gotas alcanzan el sustrato en su estado líquido, por lo cual el solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.
- B. Para temperaturas mayores el solvente logra evaporarse antes de llegar al sustrato por lo que los precipitados alcanzan el sustrato en forma sólida.
- C. Con una temperatura lo suficientemente alta y con una solución muy volátil, la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado llegan a ocurrir en sucesión. Los vapores que se obtienen, se difunden en el sustrato donde se lleva a cabo una reacción química en la fase gas-sólido para producir el compuesto o material final.
- D. A una temperatura sumamente alta, la reacción química se lleva a cabo antes de que los vapores alcancen el sustrato, por lo que el material se deposita sobre el sustrato en forma de un polvo fino.

Una vez depositada la película de ZnO: Al sobre los electrodos, estos son preparados para depositar las partículas de oro Au, los cuales actuaran como catalizadores de nuestro sensor.

### 3.4 INCORPORACIÓN DE ORO (Au) COMO CATALIZADOR MEDIANTE LA TECNICA DE SPUTTERING.

La idea de incorporar catalizadores en el sensor es permitir que aumente la rapidez de la reacción química durante la detección del gas a sensor, lo cual se verá reflejado en las propiedades eléctricas del sensor, aumentando la sensibilidad de este al estar en contacto con el gas de H<sub>2</sub>. El elemento que se usó fue oro (Au), esto debido a que se ha reportado en diferentes trabajos que el oro confinado cuánticamente actúa como un catalizador [24,25] el cual puede disociar las moléculas del gas que utilizamos llevándolas de un estado molecular a uno atómico y así, favorecer las reacciones químicas involucradas en el intercambio de electrones entre los gases y el semiconductor.

La incorporación del catalizador fue utilizando el sistema de sputtering por plasma [26], en la figura 3.5 se muestra el diagrama simplificado del equipo.

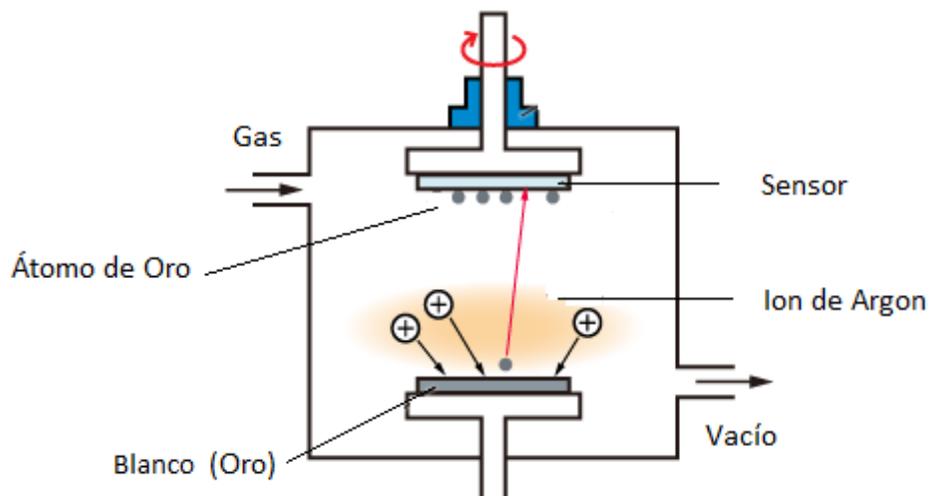


Figura 3.5. Diagrama de la cámara de sputtering utilizada para depositar las nanopartículas de oro.

El principio básico de esta técnica consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo (objetivo) mediante al intercambio de momento ( $m$ ) con iones que bombardean los átomos de la superficie. Básicamente el sputtering es un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies, sin embargo, también es posible realizar depósito de películas delgadas.

Se emplea un blanco del material que va a ser depositado como cátodo. El material es transportado desde el objetivo hasta el substrato donde se forma la película y de esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles como el Argón (Ar).

Durante 10 segundos se incorporó el oro sobre nuestros sensores y se obtuvo un grosor relativo de 1.9 nm. Se utilizó una corriente de operación de 40 mA, una presión de cámara de 0.08 milibars y un vacío mínimo de 0.035 milibars.

Una vez que el catalizador ha sido incorporado sobre los sensores, estos están listos para llevar acabo la caracterización.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SENSORES DE GASES.

Para llevar a cabo la caracterización de los sensores se utilizó el sistema que se muestra en la figura 3.6. El sensor fue colocado dentro de una cámara la cual fue evacuada a una presión de 320 Torr con ayuda de una bomba mecánica. Esta cámara permite introducir varios gases simultáneamente y de manera controlada, en nuestro caso utilizamos los gases: aire grado cero (mezcla de nitrógeno- oxígeno: 19.5 – 23.5% de O<sub>2</sub>) e hidrógeno H<sub>2</sub>.

Así mismo dentro de la cámara, el sensor se coloca sobre una base la cual permite mediante un controlador OMEGA CN4400 conectado a una fuente de poder a 120 V, variar la temperatura del sensor en un intervalo entre 20 – 500 ° C.

Para introducir el voltaje directo, se utiliza una fuente Keithley mod. 230 mediante 2 puntas de tungsteno conectadas a los electrodos del sensor dentro de la cámara. Con las mismas puntas conectadas a un electrómetro, se registra el valor de la corriente con un electrómetro Keithley mod 619, este a la vez manda la señal a la computadora donde son capturados los datos de la corriente y el tiempo mediante el software.

Una vez que este todo conectado adecuadamente se lleva acabo el siguiente desarrollo para cada uno de los sensores, esto con la finalidad de registrar un cambio en la corriente cada vez que se expone a gas de hidrógeno:

- i) Se elevó la temperatura del sensor a 250 ° C.
- ii) El sensor fue expuesto al vacío cuya presión fue de 200mTorr, esto durante 60 minutos para remover las posibles impurezas en él.
- iii) Se inyectó aire grado cero durante 70 minutos para estabilizar la señal del sensor.
- iv) Se dejó una línea de base de 5 minutos, donde se sigue inyectando el flujo de aire.
- v) Sin cortar el flujo de aire, se inyectó el gas de hidrógeno durante 5 minutos para después cortarlo, durante los siguientes 5 minutos solo estuvo presente el flujo de aire y posteriormente se inyectó de nuevo el gas de hidrógeno. Este proceso se repitió 2 veces más.
- vi) Por último elevar la temperatura del sensor a 300, 350, 400 y 450 ° C y para cada temperatura repetir los pasos iii, iv y v.

Una vez que los datos se registraron en la computadora, con ayuda de la Ley de Ohm (ver apéndice) calculamos la resistencia correspondiente a cada medición y así obtuvimos las gráficas de sensibilidad  $S = (R_o - R_{gas}) / R_{gas}$  <sup>[27]</sup> de cada uno de los sensores,  $R_o$  es la resistencia base y  $R_{gas}$  la resistencia obtenida al medir el gas de hidrógeno.

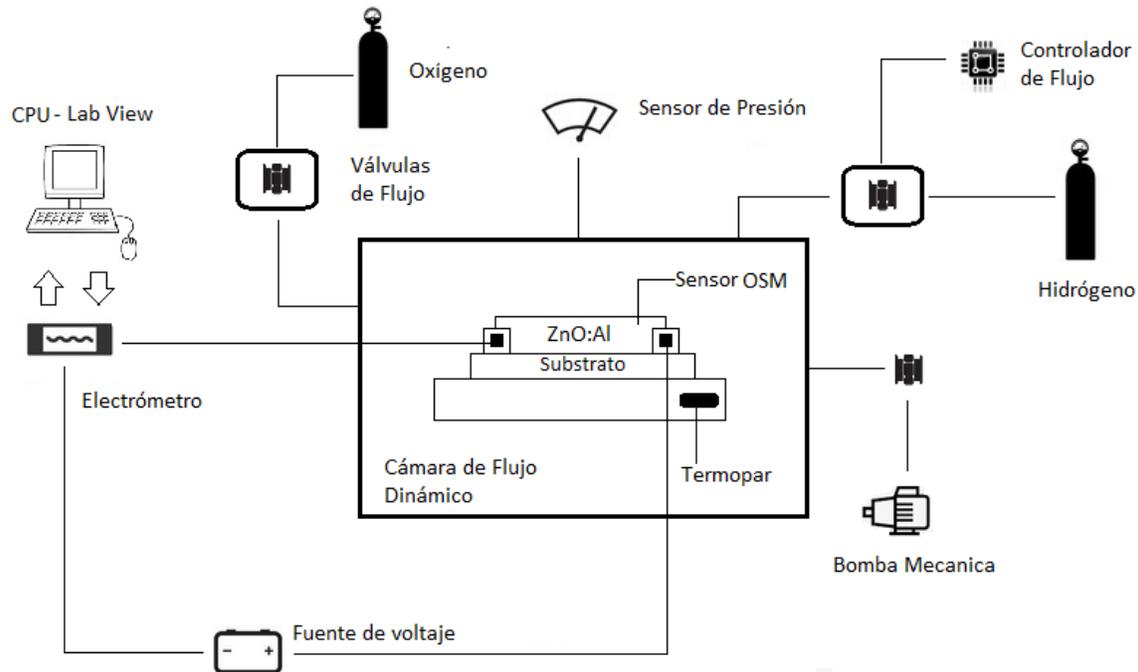


Figura 3.6. Esquema del sistema utilizado para realizar las mediciones eléctricas en temperatura y atmosfera controlada.

Después de analizar las gráficas, se seleccionaron aquellos sensores que presentaron una mayor sensibilidad, esto con la finalidad de realizar pruebas secundarias que permitan variar la concentración del flujo de H<sub>2</sub> es decir variar las partes por millón (ppm), en un intervalo de 10-100 incrementado 10 ppm en cada medición con ayuda de un controlador de flujo MKS instruments.

Por último preparamos otra muestra análoga al sensor (previamente ya creado y caracterizado) que tuvo mayor sensibilidad, solo que esta vez no se incorporará el catalizador con la finalidad de repetir la medición y así poder comparar los resultados que se obtengan, entre la muestra con catalizador y la muestra sin catalizador.

### 3.5 RAYOS X.

En particular en este trabajo se utilizó el método de polvos así como también una variación del método que es el ángulo rasante.

El método de polvos consiste en analizar el material considerando un polvo muy fino. El haz de rayos X interacciona con dicho polvo donde cada partícula de este, es un pequeño cristal orientado de manera aleatoria respecto del haz que incide. Esto da como resultado que aquellos cristales que están orientados respecto al haz de rayos X, se difractaran y mostraran un grupo particular de los planos de difracción de dicho material.

Por otro lado si utilizamos un ángulo rasante, se puede estudiar la estructura de la película delgada sobre un substrato de características de difracción ya conocidas. Con la finalidad de evitar algún tipo de ruido que el substrato pueda generar, se trabaja a un ángulo muy pequeño (menor a  $5^\circ$ ), donde se mantiene fija la muestra y el haz incidente. Esto proporciona un análisis mucho más sensible sobre la superficie de la muestra.

La manera en que operan estos métodos es a través de un aparato conocido como difractómetro, el consiste en una fuente de rayos X y un detector tal como se muestra en la figura 3.7.

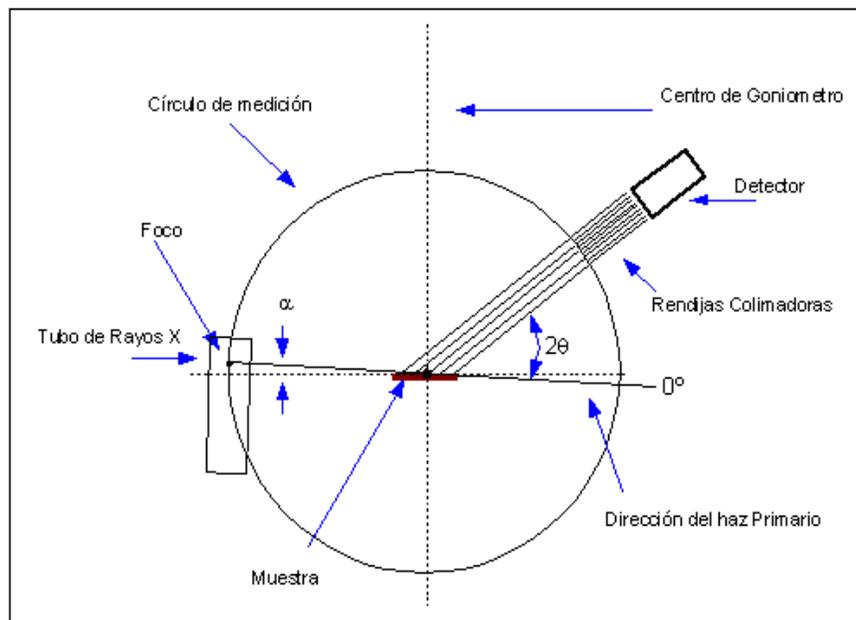


Figura 3.7. Diagrama de un difractómetro utilizado para hacer análisis de rayos X por el método de ángulo rasante.

El detector recibe el conjunto de máximos de difracción que provienen de la muestra irradiada con aquellos rayos X producidos en la fuente. Cada máximo de difracción se caracteriza por 2 parámetros, el primero, su distancia interplanar  $d$  la cual generalmente se mide en Armstrongs (Å) o nanómetros (nm) y el segundo, su intensidad  $I$  (cuentas por segundo). Bajo estos parámetros podemos obtener el patrón de difracción de cada material así como también la fase cristalina.

# Capítulo 4

## Resultados y Análisis

En este capítulo se exponen los resultados y el análisis de los datos obtenidos a partir de la caracterización estructural y eléctrica de los sensores de ZnO: Al: Au.

Este trabajo se divide en dos etapas:

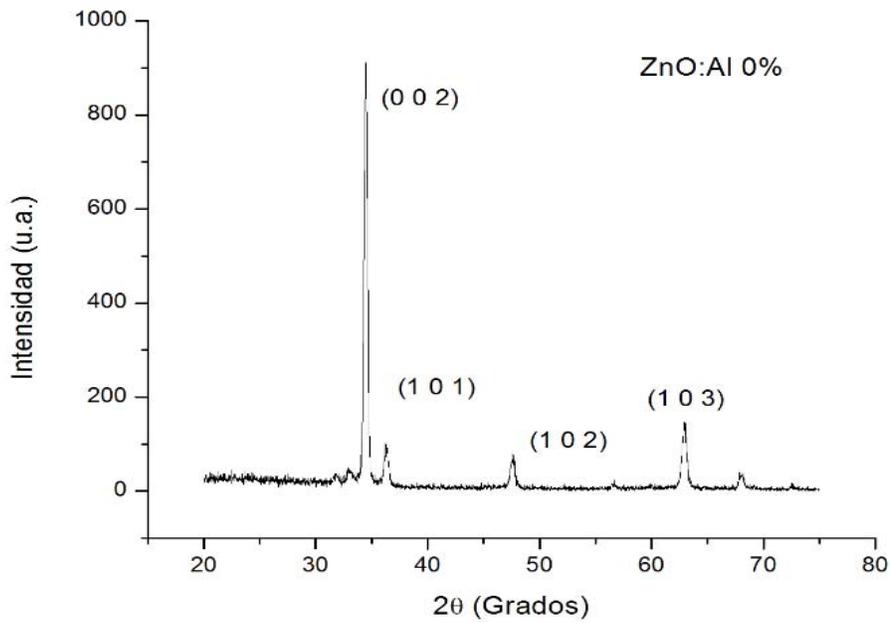
- i) Caracterización de los sensores por rocío pirolítico ultrasónico, variando el valor de la temperatura para cada uno y manteniendo un flujo constante de gas de H<sub>2</sub> (100ppm).
- ii) Selección y caracterización de aquellos sensores que mostraron una mayor sensibilidad en presencia del gas de H<sub>2</sub> y que operaban con la menor temperatura posible dentro del intervalo establecido (250- 450 ° C).

### 4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

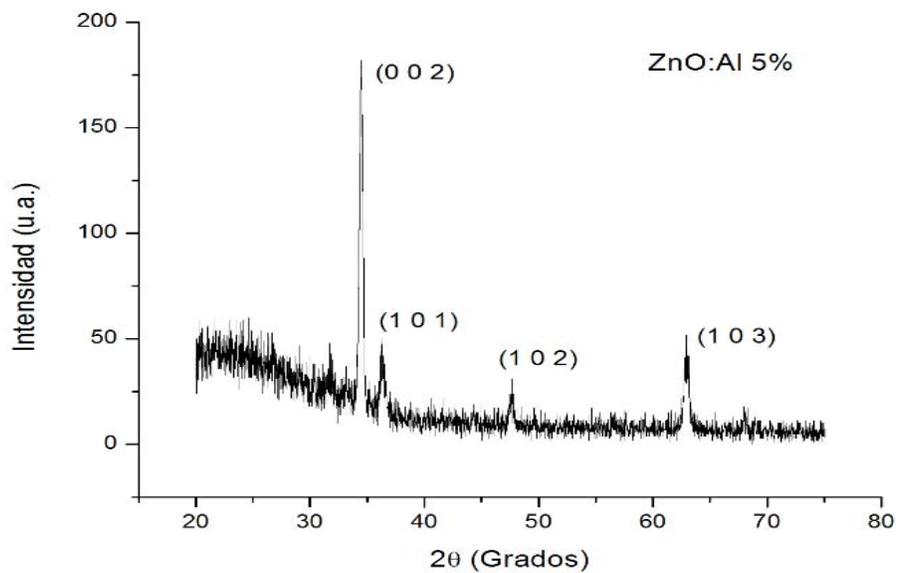
Se llevó a cabo el análisis de rayos X para poder identificar y obtener la estructura cristalina de las muestras que utilizamos como sensores. Para esto, se obtuvo un patrón de difracción de rayos-x con un difractómetro RIGAKU modelo ULTIMA-IV que utiliza radiación Cu $\alpha_{1,\alpha 2}$  del cobre y con una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 1.5418 Å.

Tal como se mencionó en el capítulo 3, las muestras creadas de óxido de zinc (ZnO) se depositaron sobre los substratos a 450° C bajo las mismas condiciones y parámetros. La única variable será la concentración de aluminio (Al) con la que se ha impurificado cada muestra (0%, 5%, 10%, 15%).

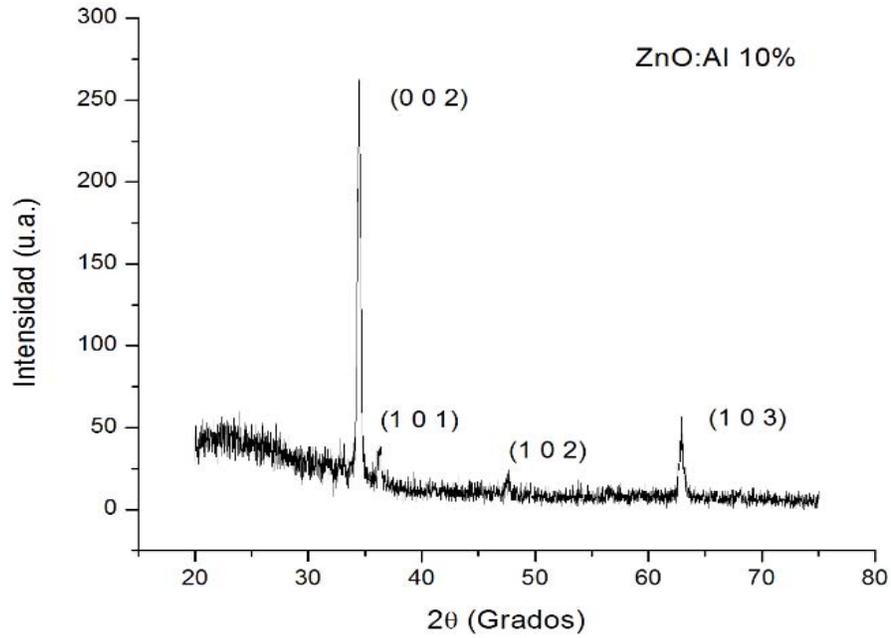
Las siguientes gráficas presentan los diferentes patrones de difracción obtenidos en el análisis de rayos-x de cada una de las muestras:



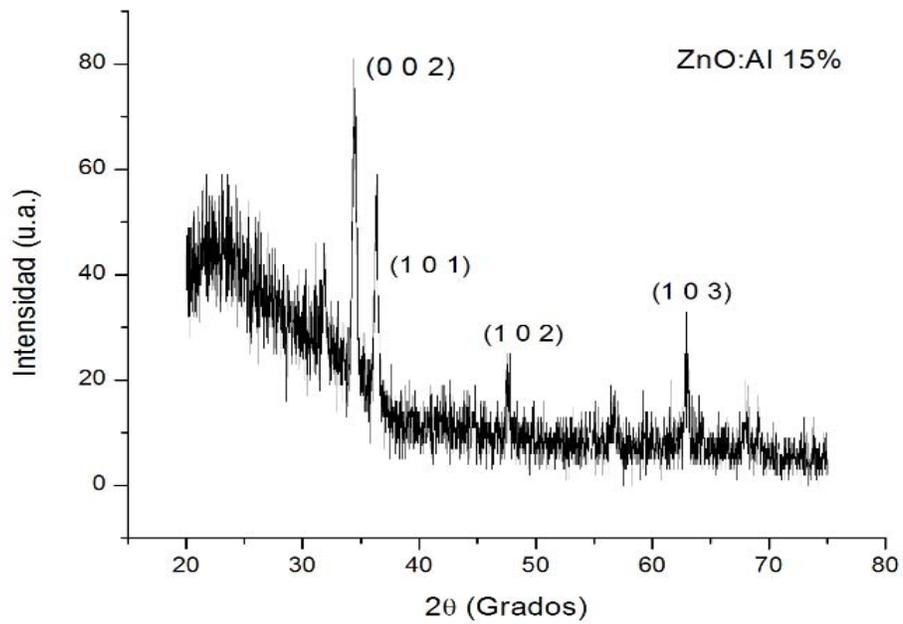
Gráfica 1. Espectro de difracción de rayos-x de película delgada de ZnO con 0% de impurificación de Al.



Gráfica 2. Espectro de difracción de rayos-x de película delgada de ZnO con 5% de impurificación de Al.



Gráfica 3. Espectro de difracción de rayos-x de película delgada de ZnO con 10% de impurificación de Al.



Gráfica 4. Espectro de difracción de rayos-x de película delgada de ZnO con 15% de impurificación de Al.

En estos difractogramas se pueden identificar picos de difracción en 34.4, 36.3, 47.5 y 62.9 para posición angular  $2\theta$ ; dichas posiciones se asocian a los planos (002), (101), (102) y (103) respectivamente.

En todos los casos se observa que el pico asociado a reflexiones en la familia de planos (002) es el de mayor intensidad, por lo que el patrón indica que la fase estructural del ZnO que presentan las muestras es del tipo wurzita y su orientación preferencial es este plano.

Sin embargo previas investigaciones <sup>[28]</sup> han mostrado que a medida que aumenta la cantidad de aluminio (Al) con la que se impurifica, aparte de la fase del óxido de zinc (ZnO), se empieza a formar óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ).

Como podemos observar en la gráfica 4 el patrón empieza a deformarse de tal manera que la intensidad del pico en el plano (002) empieza a disminuir y para ángulos menores a este, empiezan a tomar forma otros picos correspondientes a otra fase cristalina la cual posiblemente sea del óxido de aluminio.

Los valores de los parámetros de red que obtuvimos fueron  $a = 3.24982$  y  $c = 5.20661$ , estos corresponden a la fase wurzita del Óxido de Zinc. La base de datos del difractómetro mostro estas constantes, las cuales concuerdan con el estándar de valores previamente registrados en otras investigaciones <sup>[29]</sup>.

## 4.2 RESULTADOS Y ANALISIS DEL SENSADO DE HIDRÓGENO.

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los dispositivos sensores de hidrógeno en una atmosfera de oxígeno. La caracterización consiste esencialmente, en el estudio del comportamiento de la resistencia eléctrica de cada sensor y cómo cambia al ser expuesto a un gas reductor como el hidrogeno.

El comportamiento de la resistencia eléctrica de estos dispositivos se obtuvo en base a la concentración de flujo constante de H<sub>2</sub> molecular a 100 ppm, con el cual se trabajó bajo diferentes valores de temperatura. Las temperaturas variaron en el rango de 250 a 450 ° C.

Antes de continuar, es preciso explicar el modelo más simple para poder entender con mayor claridad el proceso que llevan a cabo los sensores.

Si operamos con un sensor resistivo, fabricado con un semiconductor oxido metálico tipo- n, tal como el ZnO: Al, consideramos lo siguiente:

Se define la conductividad de un semiconductor tipo-n como:

$$\sigma = en\mu_n \quad (a)$$

Donde  $e$  es el la magnitud de la carga del electrón,  $n$  es la concentración de electrones en la banda de conducción del semiconductor y  $\mu_n = \frac{|\bar{v}_e|}{|\bar{\mathcal{E}}|}$  es la movilidad de los electrones de conducción dentro del semiconductor.

La resistividad de este mismo semiconductor es:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{en\mu_n} \quad (b)$$

Por lo tanto la resistencia del semiconductor es:

$$R = \rho \frac{w}{ld} = \frac{1}{en\mu_n} \frac{w}{ld} \quad (c)$$

Donde  $w$  es la separación o brecha entre los electrodos interdigitados del sensor,  $l$  es el largo del borde interno de los electrodos interdigitados, y  $d$  el espesor de la película.

Si la temperatura T del sensor es suficientemente elevada, cuando el oxígeno ( $O_2$ ) del aire se adsorbe en la superficie de la película activa del sensor, este se disocia para formar  $2O^-$ , de acuerdo a la ecuación:



Donde los dos electrones son extraídos del semiconductor.

Así, por cada molécula de  $O_2$  adsorbida se extraerán 2 electrones del semiconductor, lo cual hace que en la presencia de oxígeno adsorbido la concentración de electrones en la superficie se reduzca ( $n_o < n$ ), y por lo tanto que aumente la resistencia

$$R_o = \frac{1}{en_o\mu_n} \frac{w}{ld} \quad (e)$$

De donde se ve que

$$\frac{R_o}{R} = \frac{n}{n_o} > 1 \quad (f)$$

En presencia de un gas combustible, tal como el hidrógeno ( $H_2$ ), el hidrógeno adsorbido en la superficie se disocia y reacciona con el  $O^-$  adsorbido para formar agua, y el electrón del  $O^-$  es reinyectado al semiconductor de acuerdo a la ecuación:



la presencia de hidrógeno adsorbido hará que la concentración de electrones en la superficie aumente respecto a la que había con oxígeno adsorbido ( $n_H > n_o$ ), y por lo tanto que disminuya la resistencia

$$R_H = \frac{1}{en_H\mu_n} \frac{w}{ld} \quad (h)$$

De donde se ve que

$$\frac{R_H}{R_o} = \frac{n_o}{n_H} < 1 \quad (i)$$

Así, entre más hidrógeno llegue a la superficie del sensor menor será la densidad de  $O^-$ , mayor la densidad de electrones reinyectados al semiconductor, y así, menor será la resistencia.

Entonces, al operar el sensor es necesario aplicarle un voltaje  $V$  constante de 5 volts y con ayuda de la ley de Ohm, obtendremos el valor de la corriente.

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

Al exponerlo al aire  $R_O > R$ , lo que implica que la corriente disminuya:

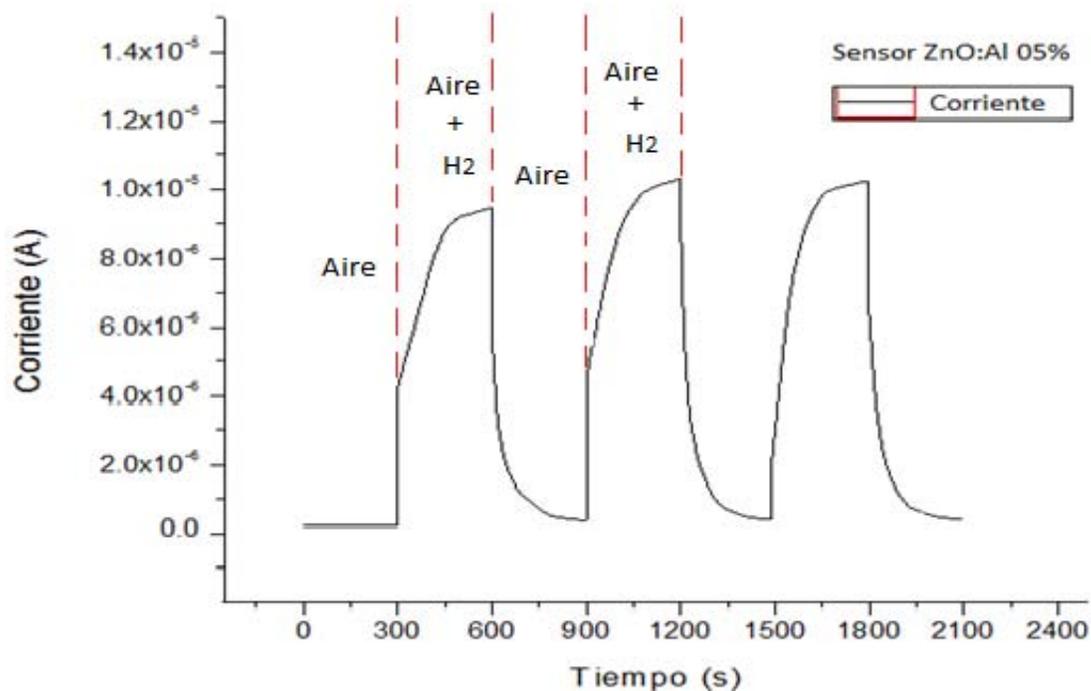
$$I_O = \frac{V}{R_O} < I = \frac{V}{R} \quad (k)$$

Al introducir una concentración de hidrógeno mezclado en el aire tenemos  $R_H < R_O$ , por lo tanto la corriente aumenta

$$I_H = \frac{V}{R_H} > I_O = \frac{V}{R_O} \quad (l)$$

Por último, el catalizador ayudará en el proceso de las reacciones que se involucran en el cambio en la conductividad del sensor, utilizando menos energía, debido a que permite disociar las moléculas del gas reductor y oxidante y por lo cual, contribuye a que el intercambio de electrones entre los gases y la superficie del semiconductor sea más sencillo.

En la gráfica 5 se muestra un ejemplo de los datos obtenidos al medir el cambio de la corriente eléctrica en el sensor de óxido de zinc impurificado con aluminio al 5% y con un catalizador de Oro (ZnO: Al: Au) a medida que es sometido a un flujo (100ppm) de gas de hidrógeno ( $H_2$ ).



Gráfica 5. Curvas de corriente ( $I$ ) obtenidas al realizar mediciones a  $350^{\circ}\text{C}$  para el sensor ZnO: Al con 5% de impurificación.

En la gráfica se puede observar cómo los valores de la corriente aumentan debido a la presencia del gas de Hidrógeno así como también disminuyen en su ausencia todo esto en intervalos de tiempo de 300 segundos. Este fenómeno es debido a que la resistencia de los sensores está disminuyendo en presencia del hidrógeno y aumenta en presencia del aire, tal como se explicó anteriormente.

Cabe mencionar que el dopaje de nuestras muestras es de tipo n, este se caracteriza por aportar electrones a la banda de conducción, por lo cual el cambio en la resistencia de nuestra muestra nos da la información de las interacciones y procesos tales como los “intercambios” de electrones que se llevan a cabo entre las bandas del material y los gases de hidrógeno y oxígeno.

Para poder analizar estos patrones, se hará uso de la ley de Ohm (ver apéndice) ya que nos permite sacar el valor de la resistencia eléctrica ( $R$ ) a partir de los datos obtenidos de la medición de la corriente ( $I$ ) de cada uno de los sensores.

Posteriormente, ya que se tenga el valor de la resistencia se hará uso de la ecuación de sensibilidad <sup>[27]</sup>  $S = (R_o - R_{gas}) / R_{gas}$ , donde  $R_o$  representa la resistencia de la línea base que se ha establecido con el aire grado cero por 5 minutos en cada medición y  $R_{gas}$  representa la resistencia en presencia del gas de hidrógeno  $H_2$ .

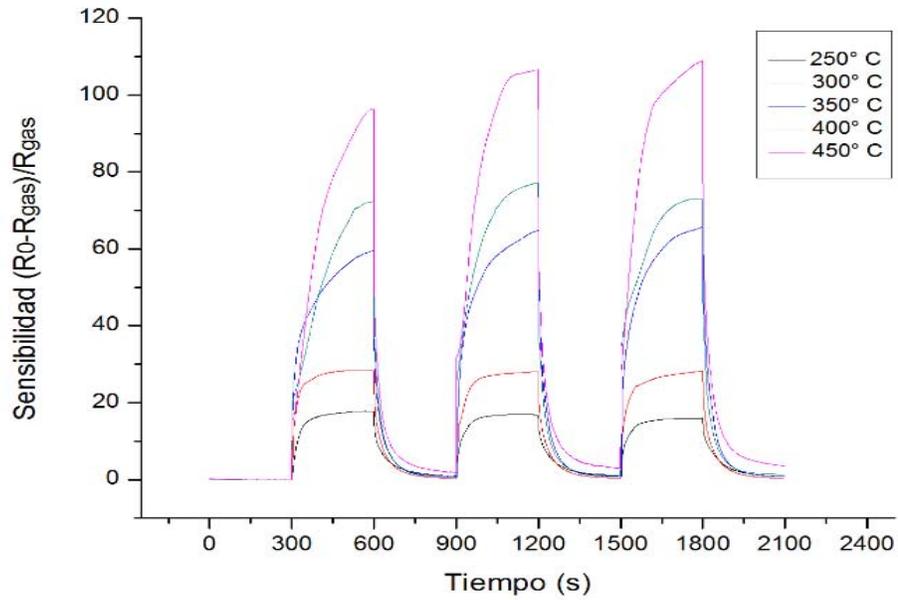
Es importante considerar una muestra base que no utilice catalizadores, la cual permita hacer una comparación de esta, con las muestras con un catalizador. Es por eso que se ha realizado una prueba de sensado utilizando un sensor de muestra el cual contiene una impurificación del 15% de aluminio, pero sin la presencia del oro (Au) como catalizador.

La gráfica correspondiente al sensado de este sensor, no presenta cambio alguno o respuesta a la hora de someter la muestra al gas de hidrogeno, su tendencia es simplemente una línea de base que por acción del oxígeno se sigue estabilizando conforme pasa el tiempo. Cabe mencionar que la temperatura de trabajo fue de 450 ° C.

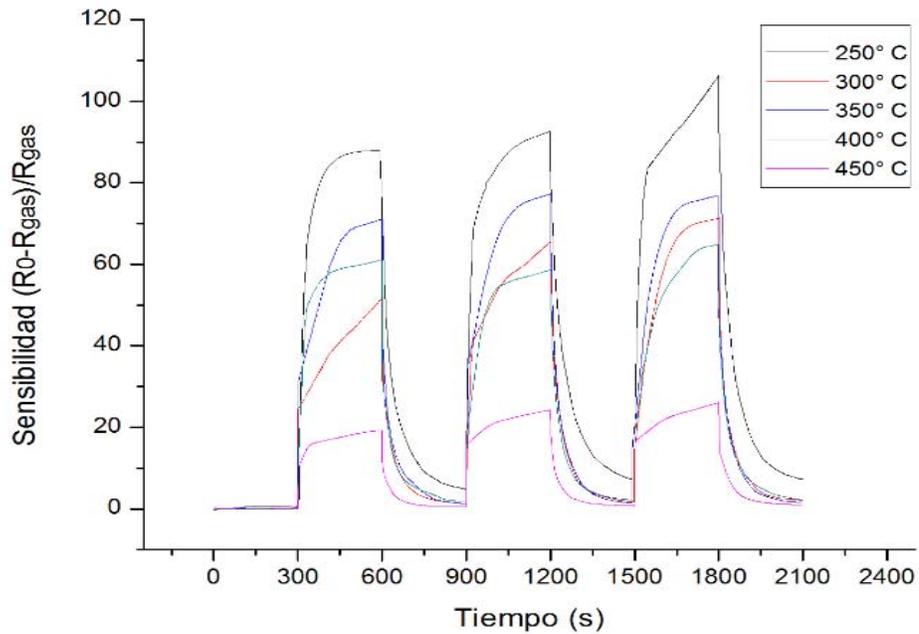
#### 4.2.1 RESPUESTA DE LOS SENSORES.

En las siguientes gráficas, se muestran las respuestas de sensibilidad al estímulo del gas de hidrógeno en una concentración de 100ppm, presente en cada uno de los sensores de óxido de zinc con aluminio y oro como catalizador (ZnO: Al: Au) con 0, 5, 10 y 15 % de impurificación.

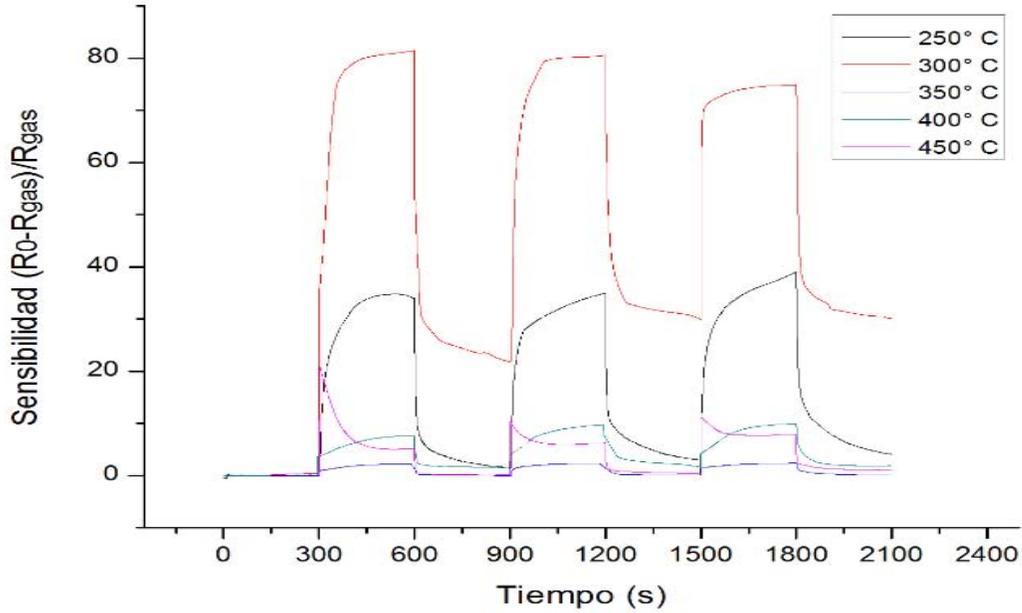
Las curvas obtenidas son semejantes en cada caso a pesar de que la temperatura de operación se fue variando. Tal como se mencionó, estas presentan un patrón característico que corresponde a los sensores de gases cuya resistencia en la película activa, cambia en presencia del gas a detectar.



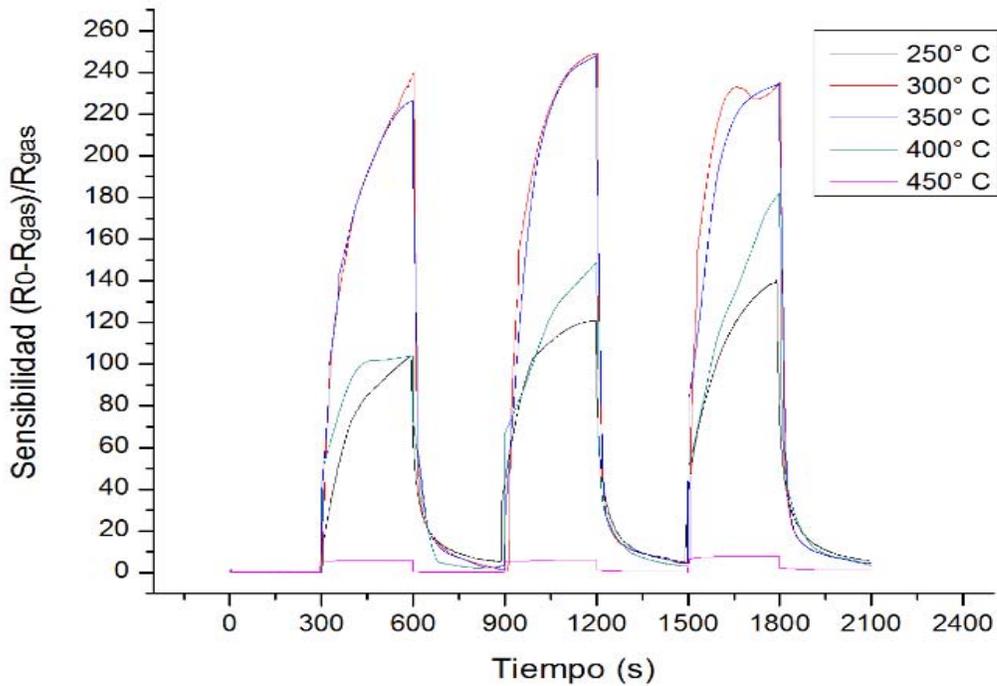
Gráfica 6. Variación de la sensibilidad en el tiempo, que presenta el sensor con 0% de impurificación de aluminio al introducir el gas de hidrógeno en una concentración de 100ppm, a diferentes temperaturas de operación.



Gráfica 7. Variación de la sensibilidad en el tiempo, que presenta el sensor con 5% de impurificación de aluminio al introducir el gas de hidrógeno en una concentración de 100ppm, a diferentes temperaturas de operación.



Gráfica 8. Variación de la sensibilidad en el tiempo, que presenta el sensor con 10% de impurificación de aluminio al introducir el gas de hidrógeno en una concentración de 100ppm, a diferentes temperaturas de operación.



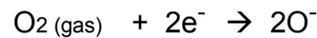
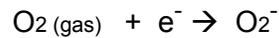
Gráfica 9. Variación de la sensibilidad en el tiempo, que presenta el sensor con 15% de impurificación de aluminio al introducir el gas de hidrógeno en una concentración de 100ppm, a diferentes temperaturas de operación.

La forma más común que adoptan estas curvas se explica debido a que en la superficie de nuestro sensor se localiza toda una variedad de especies de gas, absorbidas. En particular podemos considerar las siguientes:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{O}^-$ , las cuales de estas especies las que predominan son  $\text{O}^-$  y  $\text{O}_2^-$ .

Los fenómenos que ocurren en el proceso de sensado se ven afectados por estas especies, por lo cual hay un cambio en el comportamiento eléctrico de la capa activa del sensor.

Como las especies que predominan están ionizadas de manera negativa, esto implica que han adquirido un electrón desde el óxido, principalmente desde la banda de conducción, lo cual resulta un incremento del valor de la resistencia eléctrica.

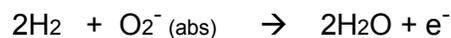
Las reacciones químicas que se llevan a cabo para producir estas especies ionizadas, son las siguientes:



Debido a que el oxígeno es un gas oxidante, este adquiere electrones una vez que entra en contacto con el sensor y debido a eso la zona de depleción aumenta, tal como se menciona en la teoría.

Por otro lado cuando se expone frente al gas de hidrógeno, este reacciona con las especies absorbidas en la superficie a tal grado, que puede removerlas. En este proceso los electrones que previamente se habían adquirido desde el óxido semiconductor, ahora son devueltos ocasionando un decremento en el valor de la resistencia de nuestro sensor así como también disminuyendo la zona de depleción.

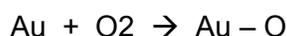
Las reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes:



Considerando lo anterior podemos afirmar, que este tipo de reacciones afectaron en las mediciones el comportamiento tanto de la corriente eléctrica como de la resistencia, por lo tanto también se ve afectada la sensibilidad  $S = (R_o - R_{gas}) / R_{gas}$ , ya que su valor está en función de la resistencia, y esto implica, que aumente su valor en presencia del hidrógeno y una disminución de su valor en su ausencia, tal como se muestra en las gráficas 6, 7, 8, 9, para las cuatro muestras trabajadas a distintas temperaturas y con distintos valores de impurificación.

Otra de las consideraciones importantes es la presencia del catalizador, tal como se mencionó en la teoría, el proceso de catálisis permite acelerar las reacciones llevadas a cabo en un proceso.

Para nuestro experimento, dos de las reacciones características son llevadas a cabo con el gas reductor y el gas oxidante interactuando ambos con el catalizador, que en este caso es oro (Au). Las reacciones son las siguientes:

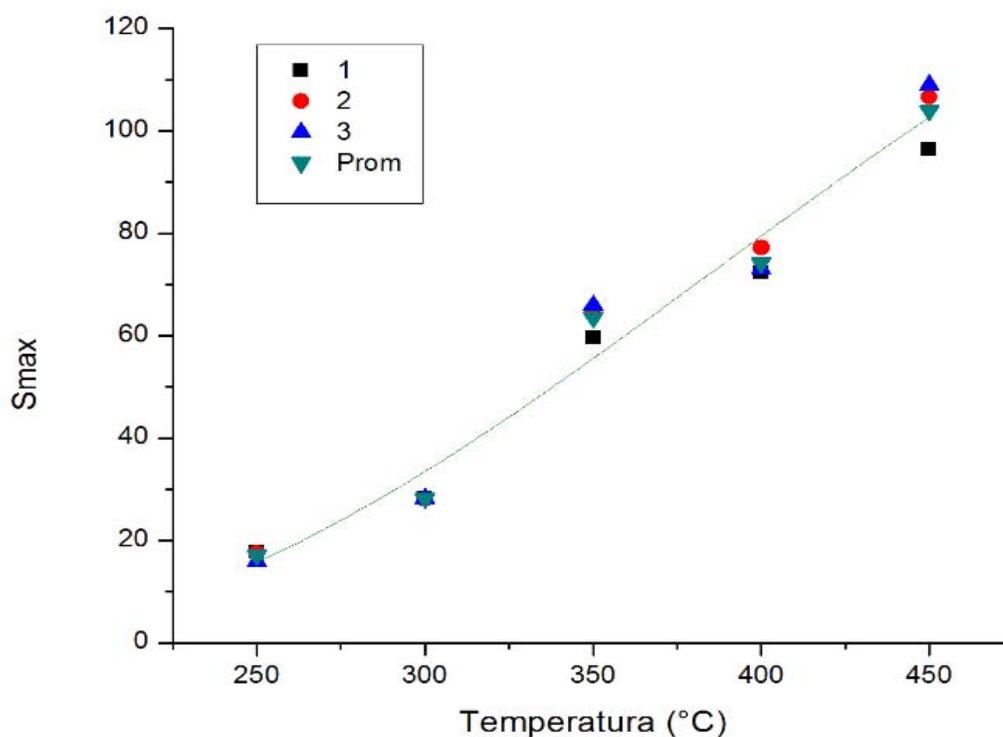


Ya que el gas de oxígeno y el gas de hidrógeno están en su forma molecular, el catalizador se encargará de disociar estas moléculas y llevarlas a nivel atómico, lo cual va repercutir en la formación de enlaces iónicos por parte del oxígeno y enlaces covalentes por el hidrógeno.

#### 4.2.2 SENSIBILIDADES.

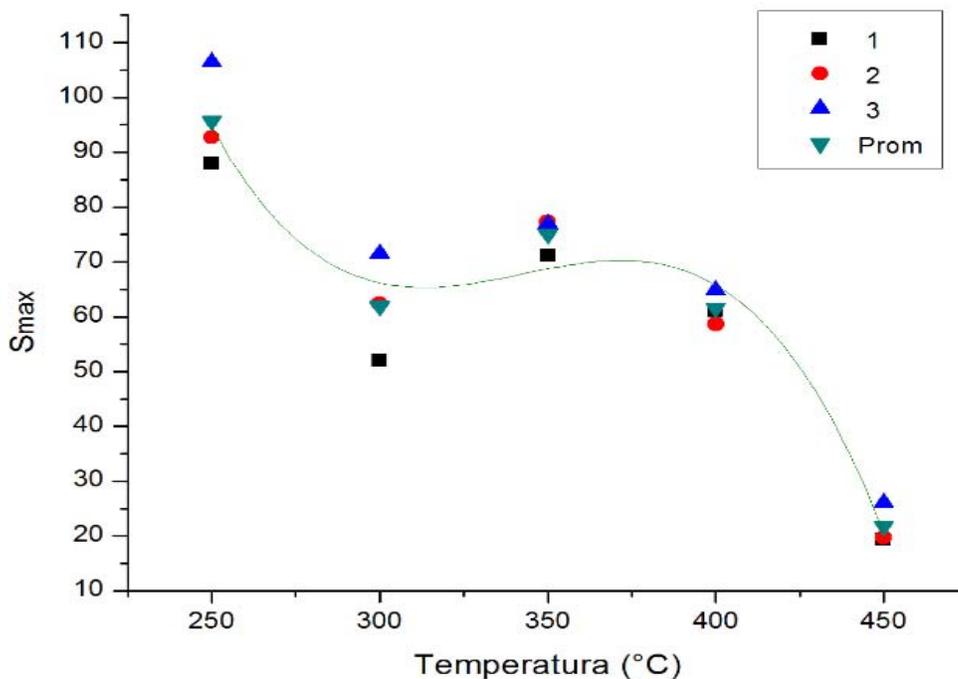
Las gráficas 10, 11, 12, 13, muestran la variación de la sensibilidad en función de la temperatura, cada gráfica corresponde a uno de los sensores creados con distintos porcentajes de impurificación, todos fueron expuestos a un flujo de gas de hidrógeno de 100ppm, todos dentro del rango de temperaturas de 250-450° C. Las sensibilidades registradas corresponden a los máximos de sensibilidad y su promedio obtenidos en cada medición a cada temperatura.

Tal como se mencionó los datos obtenidos de la resistencia han permitido obtener las sensibilidades correspondientes a cada medición, así como también obtener un valor de la sensibilidad máxima mediante OriginPro 8, para una mejor estadística se consideró tomar 3 mediciones y el promedio de ellas, esto con la finalidad de comparar de manera más fácil, las sensibilidades máximas (*Smax*) que presentan cada sensor a diferentes temperaturas de operación, así como también explicar los fenómenos involucrados en cada curva.



Gráfica 10. Variación de la sensibilidad en función de la temperatura para la muestra de 0% de impurificación, con un flujo de gas de hidrógeno de 100ppm.

La gráfica 10 muestra los valores de la sensibilidad máxima ( $S_{max}$ ) en función de la temperatura, que se obtuvieron a la hora de medir el sensor ZnO: Al: Au con 0% de impurificación. En esta gráfica se puede apreciar que a medida que la temperatura aumenta, la sensibilidad va aumentando, esto debido a que la temperatura juega un papel importante en la sensibilidad de nuestros sensores actuando como factor catalizador en la adsorción y desorción del oxígeno, por lo cual las interacciones entre las especies de este gas con el gas de hidrógeno, pueden ser más probables a medida que se eleva la temperatura y esto disminuye solo hasta el punto en el que se alcanza una temperatura máxima óptima, pero en este caso es imposible determinar ese máximo ya que requerimos que la curva presente un mínimo, es decir que alcance una sensibilidad máxima a cierta temperatura y después, el valor de esta disminuya conforme la temperatura se incrementa. Si hiciéramos un barrido mayor a una temperatura  $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tal vez podríamos encontrar ese máximo en algún punto. A dicho máximo le correspondería un valor de sensibilidad mayor.



Gráfica 11. Variación de la sensibilidad en función de la temperatura para la muestra de 5% de impurificación, con un flujo de gas de hidrogeno de 100ppm.

La gráfica 11 muestra los valores de la sensibilidad máxima ( $S_{max}$ ) en función de la temperatura, que se obtuvieron a la hora de medir el sensor ZnO: Al: Au con 05% de impurificación.

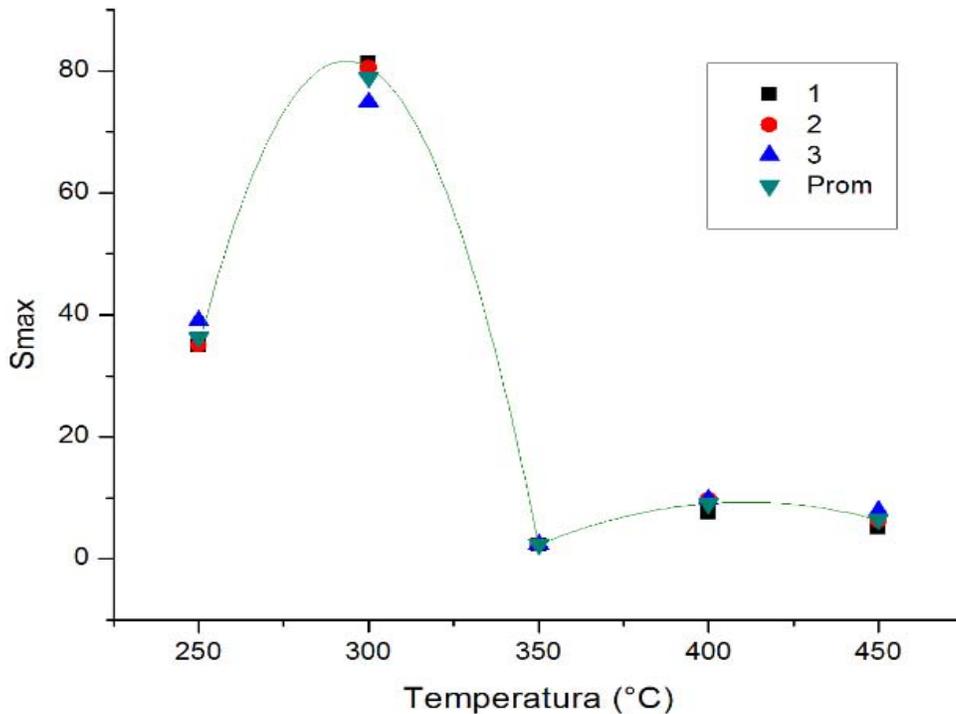
Se puede observar que esta gráfica presenta dos máximos de sensibilidad, para el rango de temperaturas de 250- 450 ° C, solo que el segundo presenta un valor mucho menor que el primero.

Un factor muy importante a considerar es que cada pareja, sensor y gas a detectar, poseen un rango de temperatura de operación en el que el proceso de adsorción de especies es suficientemente rápido y los valores de sensibilidad se tornan más favorables. Para explicar esto, se debe considerar cuales son las especies adsorbidas, relacionadas con el oxígeno y que tan dominantes son a ciertas temperaturas, ya que determinan las reacciones químicas más favorables entre estas especies y el gas de hidrógeno.

Por lo cual, se puede dar el caso en el que a temperaturas mayores a las del máximo de probabilidad de desorción de especies de oxígeno incrementa, ocasionando que el número de reacciones químicas entre el gas reductor, disminuya y por lo tanto la cantidad de electrones que son devueltos al óxido semiconductor decrezca, con la consecuencia de que la resistencia eléctrica de la capa activa aumente.

Si para el sensor de 5%, hiciéramos un barrido en un rango de temperatura  $T < 250$  °C, posiblemente podríamos encontrar el máximo óptimo de sensibilidad, cuyo valor, será mucho mayor que el obtenido a 250° C.

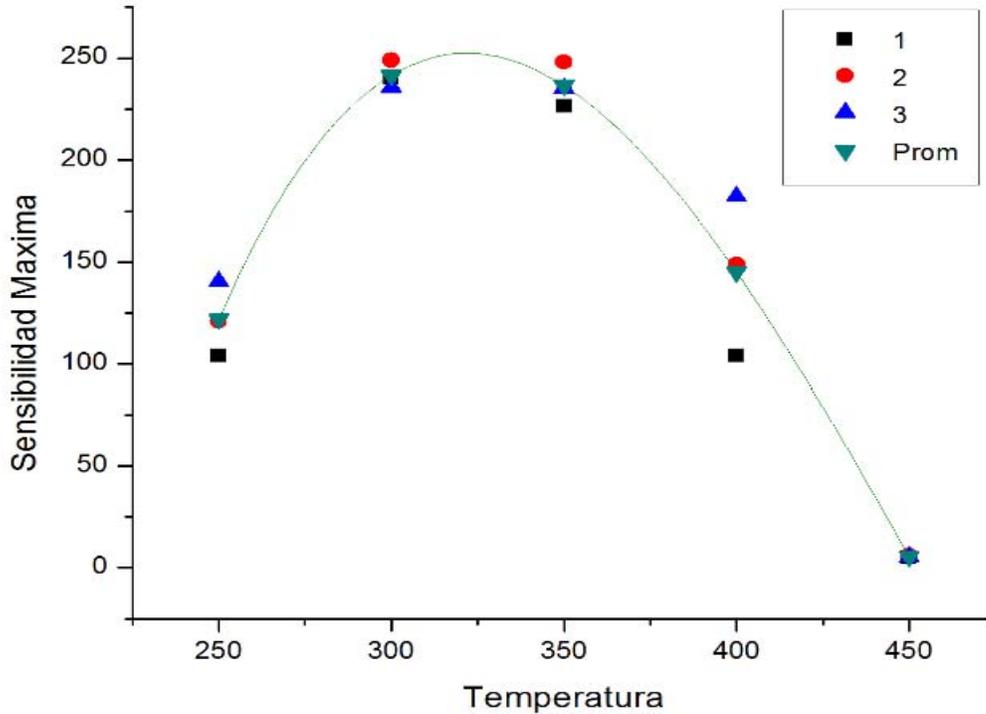
Esto es importante tomar en cuenta ya que en la búsqueda de un sensor óptimo, se contempla que trabaje en un rango de temperaturas bajas así como también que presente una sensibilidad considerablemente buena, y este sensor muestra estas características,  $S_{max}$  : 90 veces el valor inicial de base a una temperatura de operación de 250° C.



Gráfica 12. Variación de la sensibilidad en función de la temperatura para la muestra de 10% de impurificación, con un flujo de gas de hidrogeno de 100ppm

La gráfica 12 muestra los valores de la sensibilidad máxima ( $S_{max}$ ) en función de la temperatura, que se obtuvieron a la hora de medir el sensor ZnO: Al: Au con 10% de impurificación.

Podemos observar que esta gráfica presenta dos puntos máximos de sensibilidad tal como la gráfica 11, los máximos presentan un valor mucho menor. El primer máximo tiene se presenta en una temperatura entre los 275-300, un barrido más fino de temperaturas podría detectar ese máximo sin embargo el sensor como tal no es lo más óptimo para poder seguir trabajando con él, presentan una temperatura optima más grande y una sensibilidad más pequeña en comparación con el sensor con impurificación de 5%.



Gráfica 13. Variación de la sensibilidad en función de la temperatura para la muestra de 15% de impurificación, con un flujo de gas de hidrogeno de 100ppm.

La gráfica 13 muestra los valores de la sensibilidad máxima ( $S_{max}$ ) en función de la temperatura, que se obtuvieron a la hora de medir el sensor ZnO: Al: Au con 15% de impurificación.

Como se puede observar la gráfica presenta un máximo de sensibilidad a una temperatura de 300° C. Este máximo representa el valor más grande todas las sensibilidades registradas en los 4 sensores. También podemos considerar que su temperatura es óptima en comparación con el sensor con 5% de impurificación.

El hecho de que presente un valor de sensibilidad bastante elevado en comparación con los otros, puede ser debido a que se llevan a cabo más interacciones entre el gas de hidrógeno y las especies absorbidas del oxígeno en la capa activa del material. Esto ocasiona que más electrones sean devueltos al óxido semiconductor en el mismo intervalo de tiempo (300s). Incrementando así el valor de la corriente, disminuyendo el valor de la resistencia incrementando la sensibilidad.

Que las interacciones sean más probables se le puede atribuir al hecho de que el área superficial de ese sensor es más grande, por lo cual se localizan más especies de  $O^-$  y  $O_2^-$  con las cuales el hidrógeno pueda interactuar.

Si comparamos los valores de sensibilidad y los patrones de las curvas que presentan los sensores con catalizador en comparación con la información reportada del sensor utilizado como base, podríamos asegurar que efectivamente el catalizador juega un papel muy importante en los parámetros de sensibilidad de los sensores.

El sensor sin catalizador presenta una curva que decae en un intervalo de tiempo a pesar de que se le ha expuesto a un flujo de hidrogeno de la misma manera que las demás muestras. Cambiar la escala de medición para hacer un zoom con la finalidad de buscar un incremento en los valores de corriente, no sería del todo certero ya que los datos que veamos podrían ser atribuidos al ruido generado por el equipo de medición y a la hora de considerar hacer una estadística de los datos todos quedarían inmersos en una sola curva con una sola tendencia, caso contrario a los sensores con catalizadores, tres curvas con una tendencia parecida.

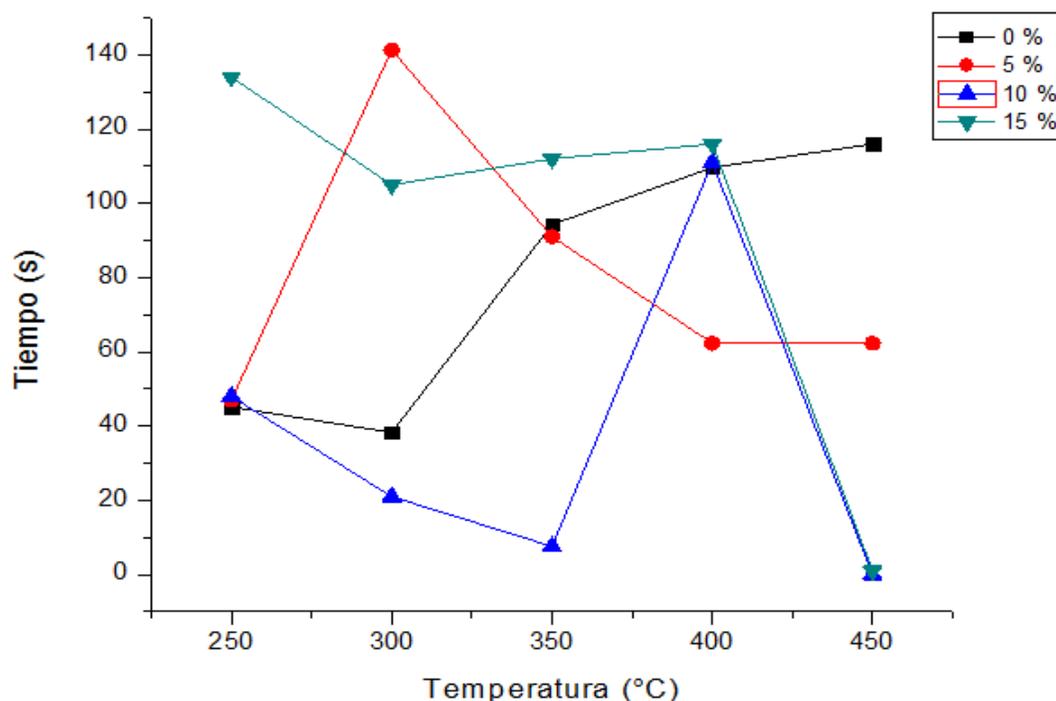
Por lo cual el incremento de la corriente se ve poco favorecida en las muestras sin catalizador, la resistencia no disminuye por lo tanto la sensibilidad no aumenta.

#### 4.2.3. TIEMPOS DE RESPUESTA.

La gráfica 14 muestra los tiempos de respuesta en función de la temperatura, que presentaron los cuatro sensores con diferentes impurificaciones y con catalizadores, utilizados en este trabajo.

Fue imposible sacar una curva de tiempos de respuesta para el sensor cuya impurificación es del 15% sin catalizador, debido a que no se presenta registro alguno de un incremento en la corriente, y como ya habíamos mencionado posiblemente los valores obtenidos en el momento de exponerlo al gas de hidrógeno pueden atribuirse al ruido presente.

Como podemos observar, los tiempos de respuesta para todos los sensores son diferentes, los que registran un valor de tiempo menor corresponden al sensor cuya impurificación es de 10%, y los que presentan el valor de tiempo mayor son del sensor de 15%.



Gráfica 14. Tiempos de respuesta en función de la temperatura para los 4 sensores utilizados en este experimento.

Tal como se muestra en la gráfica 8 la cual corresponde al sensor con 10% del aluminio, los valores de la sensibilidad se estabilizan conforme pasa el tiempo, esto en varias

temperaturas de operación. Por otro lado, en la gráfica 9 del sensor con 15% de aluminio la sensibilidad va aumentando.

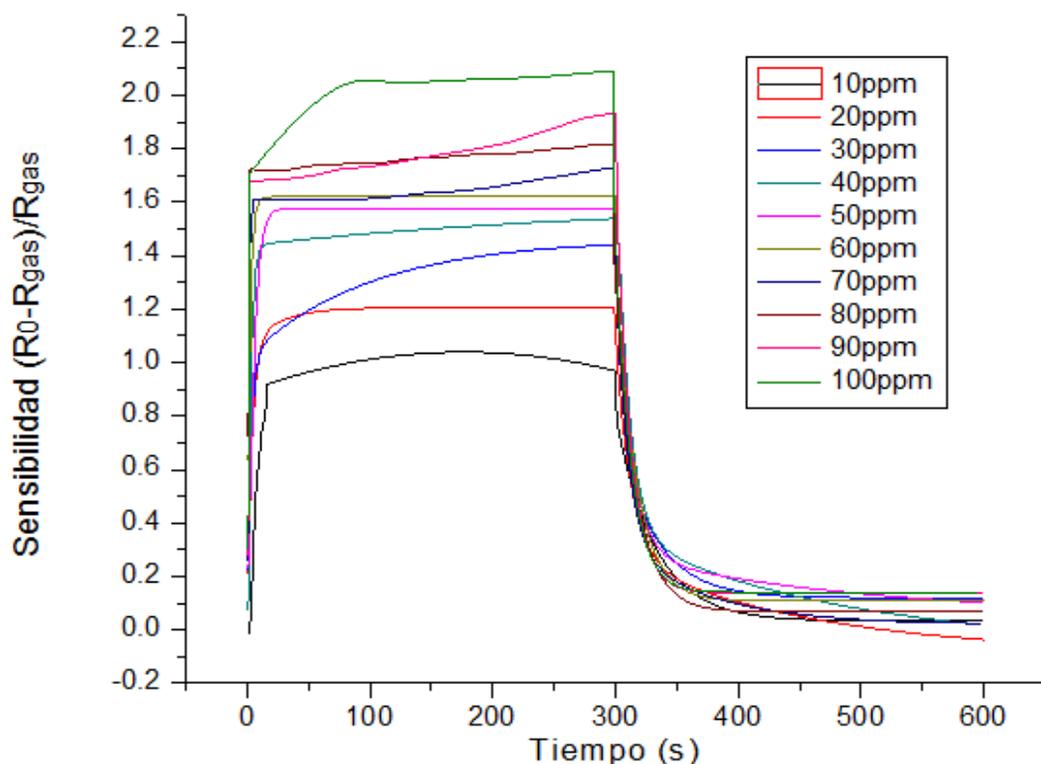
El tiempo de respuesta depende bastante de que tan rápido se establezca la señal del sensor, debido a que entre más tiempo (dentro del intervalo de 300 segundos) tarde en estabilizarse, este alcanza un valor de sensibilidad máxima considerablemente grande, por lo cual el 80% del valor se encontrará a pocos segundos del máximo valor, lo cual implica un tiempo de respuesta mayor.

Por otro lado si la señal se estabiliza más rápido y su señal se mantiene constante, el 80% del valor máximo de la sensibilidad, se encontrará a los pocos segundos del origen, lo que implica un tiempo de respuesta menor.

Cabe mencionar que el catalizador también juega un papel muy importante en los tiempos de respuesta de los sensores, debido a que este acelera las reacciones entre las especies de oxígeno e hidrógeno, el claro ejemplo está en comparar el sensor con 15% de aluminio sin catalizador con los demás sensores.

#### 4.2.4. SENSORES ÓPTIMOS.

La gráfica 15 corresponde al experimento donde se llevó a cabo la medición de diferentes concentraciones de gas de hidrogeno, desde 10ppm hasta 100ppm, realizado con el sensor de óxido de zinc con 15 % de aluminio y oro como catalizador (ZnO: Al: Au). En ella se muestra la sensibilidad registrada en un intervalo de 600 segundos, los primeros 300 segundos corresponden al proceso donde se inyecta el gas de hidrogeno y lo últimos, donde se remueve el gas.



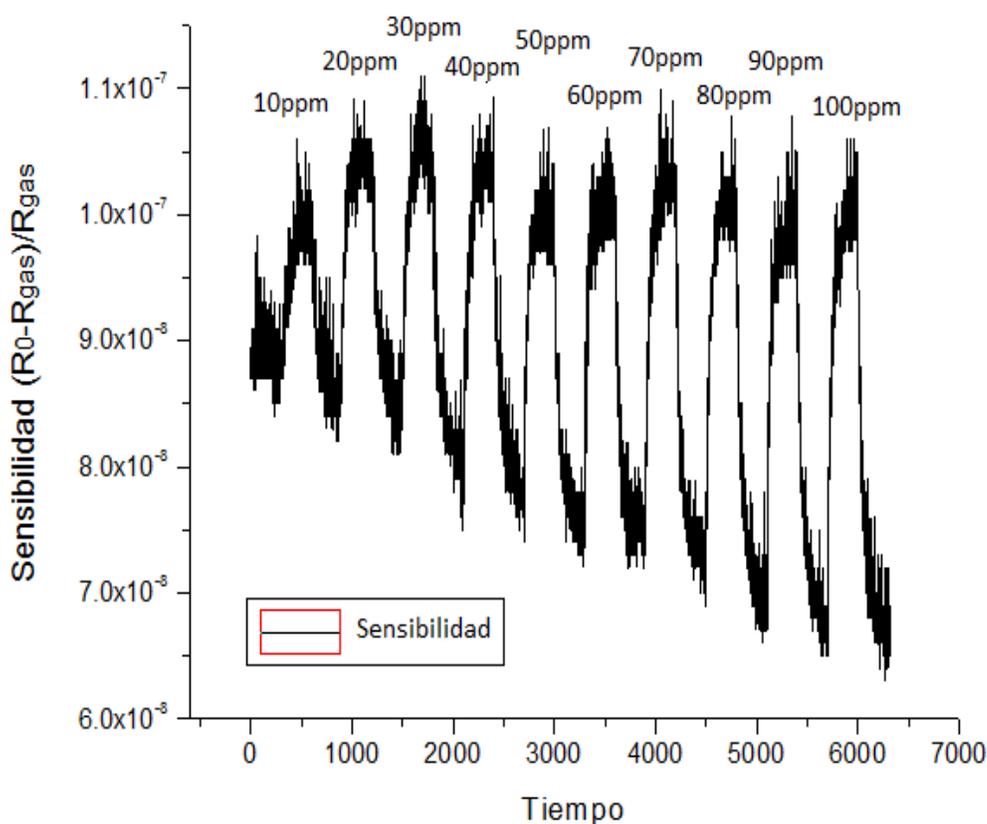
Gráfica 15. Sensibilidad en función del tiempo a distintos flujos de gas de hidrógeno, en un rango de 10–100 ppm, para el sensor de 15% de impurificación de aluminio.

El sensor utilizado, fue escogido debido a que presentaba la mejor sensibilidad que se haya registrado en todas las mediciones, además de que su temperatura de operación fue de 300° C, tal como se muestra en la gráfica 14.

A pesar de que las condiciones de flujo cambiaron, la temperatura utilizada en esta medición, es la misma que se usó en la prueba cuyo flujo fue de 100ppm (gráfica 9).

Como se puede observar a medida que la concentración de hidrogeno va aumentando, la sensibilidad también lo hace, esto es debido a que cada vez hay más especies de hidrogeno que interaccionan con las especies de oxígeno absorbidas en la capa activa del sensor, por lo tanto la sensibilidad aumenta no solo conforme el tiempo pasa si no también cuando la cantidad de hidrogeno es mayor.

Lo mismo para la gráfica no 16, la cual corresponde al sensor de óxido de zinc con 05 % de aluminio y oro como catalizador (ZnO: Al: Au), cuya temperatura de operación óptima fue de 250° C.



Gráfica 16. Sensibilidad en función del tiempo a distintos flujos de gas de hidrógeno, en un rango de 10–100 ppm, para el sensor de 05% de impurificación de aluminio.

Su sensibilidad no es tan grande en comparación con la del sensor de 15% de aluminio, sin embargo su temperatura óptima de operación es 50° C menor. Independientemente de la sensibilidad, este sensor es capaz de detectar pequeñas cantidades de gas de hidrógeno.

El único inconveniente es el hecho de que la señal del sensor cuando no es expuesto al gas de hidrógeno se seguía estabilizando, por lo cual se nota una envolvente de forma exponencial que va decayendo, por lo que es necesario tomar el valor absoluto de la sensibilidad que se registra, para poder hacer la comparación, aunque se aprecia bastante bien en la gráfica.

Por último, la sensibilidad que se registra en ambos sensores, cuando la concentración es de 100ppm, no tiene el mismo valor que se obtuvo en las gráficas 11 y 13, esto puede ser debido a que el sensor después tanto uso su calidad haya disminuido, afectando propiedades tales como el valor de la sensibilidad y el ruido presente a la hora de medir.

## Conclusiones

En base a todo el trabajo realizado, la investigación teórica, el desarrollo experimental y la caracterización, se puede concluir lo siguiente:

El proceso de roció pirolítico ultrasónico es una técnica sumamente rentable para crear dispositivos que permitan detectar el gas de hidrógeno, sin embargo dentro de esta técnica hay muchas variables que manipular tales como la temperatura, el flujo de transporte y de arrastre, las cuales deben considerarse a la hora de crear estos dispositivos, ya que estas pueden modificar la estructura del sensor y en consecuencia sus propiedades.

Los catalizadores juegan un papel muy importante en los sensores, sobre todo en la sensibilidad y tiempos de respuesta, característicos de cada sensor. Quedo demostrado que el oro (Au), tal como la teoría y algunos experimentos lo mencionan, es buen catalizador en pequeñas cantidades, la prueba está en comparar los datos obtenidos de aquellos sensores sin y con catalizador.

Los sensores creados pueden detectar pequeñas cantidades de hidrógeno, sin embargo el valor de su sensibilidad no ha sido el mismo que se obtuvo anteriormente, en las primeras mediciones. Esto le atribuye al hecho de que la muestra ha estado expuesta por mucho tiempo diferentes cambios de temperatura, la humedad, el ambiente, por ende a gases que puedan contaminarla y por supuesto su uso. Como ya se mencionó en el apartado teórico, estos son factores que van deteriorando la muestra poco a poco, por lo cual mantener un sensor en óptimas condiciones es complicado.

Es muy relativo que el sensor sea optimo y cumpla las características "ideales", hay que tomar en cuenta el punto de vista de la aplicación, en base a ella, se le dará el uso correcto o el mejor deseado. Es por eso que es importante caracterizar el sensor en su totalidad y tratar de que los parámetros de sensibilidad, reproducibilidad y selectividad sean óptimos, para así poder afinar cada uno de ellos.

## Trabajos a Futuro

- Realizar la caracterización con la técnica de espectroscopia de fotoelectrones producidos con rayos-x (XPS), en las películas que contienen catalizador, con la finalidad de conocer la cantidad de catalizador realmente incorporado en las películas de ZnO: Al, y estudiar más a fondo el papel del catalizador en el sensor.
- Afinar los parámetros involucrados en el proceso de creación de los sensores, mediante la técnica de roció pirolítico, con la finalidad de obtener películas con una superficie más homogéneas.
- Trabajar con distintos gases que puedan ser detectados por nuestro sensor, para poder identificar si es selectivo con ellos.
- Verificar la reproducibilidad de los sensores mediante sus características, creando varias muestras con los mismos parámetros, y así comprar cada uno.
- Hacer un barrido de temperaturas más fino, con la finalidad de detectar los máximos óptimos en cada muestra.
- Lleva acabo una caracterización más detallada, sobre todo en la parte morfológica del sensor, realizar pruebas de SEM, EDS y microscopia de fuerza atómica para estudiar la estructura del sensor.

## Bibliografía

- [1].-Gregorio Marban, Teresa Valdés Solís, ***Towards the Hydrogen economy?***, 2006 International Journal of Hydrogen Energy 32 pp 1625-1637.
- [2].- U. Ozgur, Ya. I. Alivov, c. Liu, A. Take, ***A comprehensive review of ZnO materials and devices*** , 2005, Journal of applied Physics 98, 041301.
- [3].- Cole W. Litton, Doonald C. Reynolds, Thomas C. Collins, ***Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications***, 2011 Jhon Wiley & Sons, U.S.A.
- [4].- S. Basu, A. Dutta, ***Room-temperature hydrogen sensors based on ZnO***, 1996 Materials Chemistry and Physics 93-96.
- [5].- Hadis Morkoc and Umit Ozgur, ***Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology***, 2007 Wiley-VCH Verlag GmBH & Co. KGaA. Germany.
- [6].-Charles Kittel, ***Introducción a la Física del Estado Sólido***, 1995, Editorial Reverte S. A.,3ra edición, Cap 7.
- [7].- J. Richard Christman, ***Fundamentals of Solid State Physics***, 1988, Jhon Wiley & Songs, U.S.A.
- [8].- Chang- Feng Yu, Jen-Yu Tsai, Shin-Pon Ju, Hsiung Chou y Shih-Jye Sun, ***UV-assisted deposition of ZnO nanorods***, 2011, IOPscience, Scr. 85, 015604 (3pp)
- [9].- S. Roy Morrison, ***Chemical Sensing with Solid State Devices***, 1989, Academic Press, U.S.A.
- [10].- P. Mitra, A.P. Chatterjee, H. S. Maiti, ***ZnO thin film sensor.*** ,1997 Materials Letter 35 33-38.
- [11].- Ang Wei, Lihua Pan, Wei Huang, ***Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors***, 2011, Materials Science & Engineering, 1409-1421.
- [12].- Julian R.H Ross, ***Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications***, 2012 Elseiver. B. V. Oxford, UK.
- [13].- A. Mandelis, C. Christofides, ***Physics, Chemistry and Technology of solid State Gas Sensor Devices***, 1993 Vol 125, John Wiley & Sons, Inc. USA
- [14].- Haoshuang Gu\*, Zhao Wang and Yongming Hu, ***Hydrogen Gas Sensors Based on semiconductor Oxide Nanostructures***, 2012 Sensors, 12, 5517-5550.
- [15].- V.E. Bochenkov, G. B. Sergeev, ***Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nano-structures, in Metal Oxide Nanostructures and Their Applications***, 2010, American Scientific Publishers, Vol 3 Cap 2.
- [16].- Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang, Rui Gao ***Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors.*** 2010 Sensors, 2088-2106.
- [17].- S. M Sze , ***Semiconductors Sensors***, John Wiley and Sons Ltd 1994.

- [18].- Zhang T., Zheng X., Fan H Liu L, Wang R. Zeng Y., **Electrical Response of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped SnO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Effect of Humidity Interference**. Sens Actuat 2008 134 36-42.
- [19].- E. Hecht, A. Zajac, **Óptica**, Ed. Addison Wesley, 2000.
- [20].- **Manual de laboratorio: Evaporación Térmica**, J. C. Alonso Huitrón.
- [21].- B. avvaru, Mohan N., Paraga R., Aniruddha B., **Ultrasonic atomization: effect of liquid phase properties**, 2004 Elsevier, Ultrasonics 44 pp146-158.
- [22].- Youssef ammaih, Abderrazak Lfakir, Bouchaib Hartiti, Abderraouf Ridah, Philippe Thevenin, Meryane Siadat, **Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications**, 2013 Springer 46:229-234.
- [23].- Frank Maldonado, Arvids Stashans, **Al-Doped:Electronic, electrical and structural properties**, 2010, Journal of Physics and Chemistry Solids 71, pp 784-787.
- [24].- Britt Hvolbaek, Ton V. W., Bjerne S. Clausen, Hanne Falsig, **Catalytic activity of Au nanoparticles**, 2007, Nanotoday Vol 2, pp 14-18.
- [25].- David T. Thompson **Using gold nanoparticles for catalysis**, 2007, Nanotoday Vol 2, pp 40-43.
- [26].- [http://users.wfu.edu/ucerkb/Nan242/L07-Sputtering\\_a.pdf](http://users.wfu.edu/ucerkb/Nan242/L07-Sputtering_a.pdf).
- [27].- S. Ahlers, G Muller, T Doll, **A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials**, 2005, Sensors and Actuators B 107, 587-599.
- [28].- J.G. Lu, Z.Z. Y. J. Zeng, L.P. Zhu, L Wang, J. Yuan, B.H. Zhao, Q. L. Liang, **Structural, Optical, And electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions**, 2006 Journal of Applied Physics.
- [29].- Salvador Tirado, **Películas delgadas de ZnO impurificadas con aluminio y flúor preparadas por Sol-Gel**, 2012, Avances en Ciencias e Ingeniería, vol 3, num 2, 87-96.

# APÉNDICE

## Ley de Ohm

Para deducir esta ley cuya ecuación es  $R= V/I$ , partiremos del modelo de Drude para la conducción eléctrica, el cual considera que el comportamiento microscópico de los electrones en un sólido puede ser tratado de manera clásica.

Por lo cual, si consideramos un gas de electrones cuya interacción entre ellos es despreciable y lo sometemos un campo eléctrico uniforme  $E$ , estos experimentaran una fuerza:

$$F = -eE \quad (a)$$

Por otro lado por la segunda ley de Newton, tenemos que la fuerza es:

$$F = ma \quad (b)$$

Sustituimos la ecuación (a) en (b) y despejamos la aceleración, obteniendo:

$$a = \frac{-eE}{m} \quad (c)$$

Pero como  $a = dv/dt$ , entonces resolvemos la ecuación diferencial de tal manera que integramos desde  $t= 0$  (electrones en reposo) hasta  $t = \pi$  el cual es el tiempo de relajación o tiempo de colisión entre los electrones.

$$\int_0^\pi dv = - \int_0^\pi a dt \quad (d)$$

De lo cual resulta:

$$V (\pi) = a \pi \quad (e)$$

Por lo tanto substituyendo (c) en (e) tenemos:

$$V_d = \frac{-eE}{m} \pi \quad (f)$$

Con  $V_d$  la velocidad de arrastre,  $e$  la carga del electrón,  $E$  el campo eléctrico,  $m$  la masa del electrón y  $\pi$  el tiempo de relajación, así como también a partir de (f), podemos definir  $\mu = \frac{V_d}{E}$  como la movilidad.

Ahora si tenemos un metal con  $n$  cantidad de electrones con carga  $-e$  y con una velocidad de arrastre  $V_d$ , definimos la densidad de corriente como:

$$J = -neV_d \quad (g)$$

Pero por la ecuación (f) nosotros tenemos el valor de la velocidad de arrastre, entonces sustituimos  $V_d$  en (g) obteniendo:

$$J = (-ne)(-eE/m) \tau = (ne^2\tau/m)E \quad (h)$$

Donde  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$  se define como la conductividad eléctrica por lo tanto, obtenemos la ley de ohm microscópica:

$$J = \sigma E \quad (i)$$

Por otro lado si consideramos la densidad de corriente  $J$  que atraviesa un área transversal  $A$ , tenemos que la densidad de corriente es:

$$J = \frac{I}{A} \quad (j)$$

con  $I$  como la corriente eléctrica.

Entonces por lo anterior, nosotros sabemos que la velocidad de arrastre es  $V_d = \frac{-eE}{m} \tau$  donde  $E$  es el campo eléctrico y  $\tau$  el tiempo de relajación. Si el campo eléctrico es aplicado debido a una diferencia de potencial  $V$  a lo largo de un conductor de longitud  $l$ , área trasversal  $A$  y resistividad  $\rho$ , tenemos:

$$E = \frac{V}{l} \quad (k)$$

Cuya resistencia es:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (l)$$

Y conductividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (m)$$

Entonces, como  $J = \sigma E$  sustituimos las ecuaciones (j) y (k) obteniendo:

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l} \quad (\text{n})$$

Ahora si despejamos  $I$  de la ecuación anterior y sustituimos (l) y (m) y, se tiene:

$$I = \sigma \frac{VA}{l} = \frac{1}{\rho} \frac{VA}{l} = V \frac{A}{\rho l} = V \frac{1}{R} \quad (\text{o})$$

Por lo tanto, despejando  $R$ :

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

Ley macroscópica de Ohm.

## Ley de Bragg.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética la cual tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son de un orden comparable con el arreglo y distancias atómicas de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se esparcirá en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que está dentro del camino del haz.

Asumiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en los planos cristalográficos del material a un ángulo  $\Theta$  penetran en el material, entonces, se llevara a cabo procesos de interferencia destructiva y constructiva, esta última permite que haya una reflexión en un ángulo  $\Theta$  asociada a cada plano cristalográfico del material.

W. L Bragg visualizó la difracción de rayos-X en términos de reflexiones provenientes de los diferentes planos de un cristal, deduciendo así la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (d)$$

La siguiente figura ilustra este fenómeno:

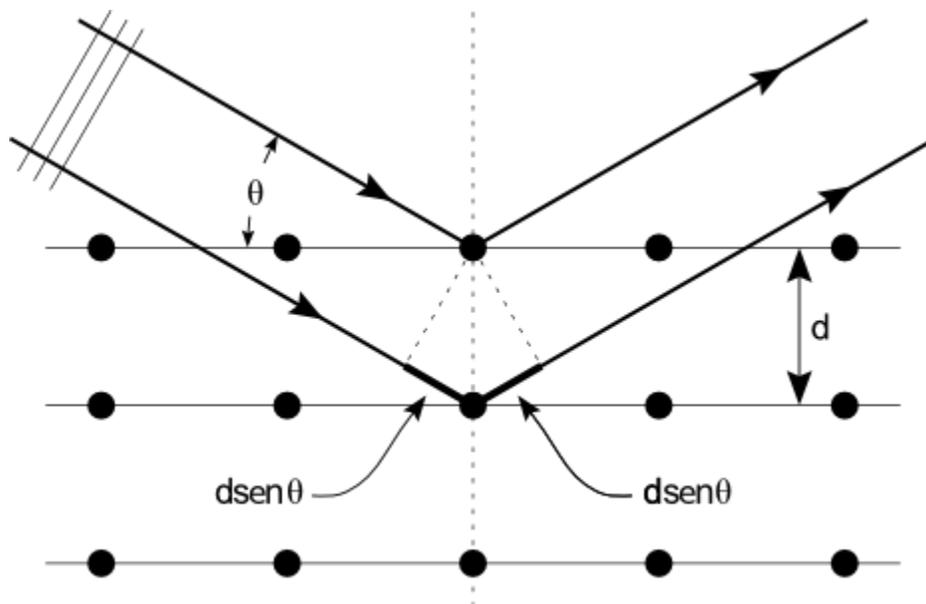


Figura A. Fenómeno de difracción de un haz en los planos de un material.