



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia

NANOESTRUCTURAS DE BAJO COSTO A BASE DE ZnO Y Pd PARA LA DETECCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO DISUELTO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

P R E S E N T A

EMILIO ALEJANDRO ROMERO AGUADO

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALEJANDRA CASTRO CARRANZA

MORELIA, MICHOACÁN

SEPTIEMBRE 2023



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.



ESCUELA
NACIONAL
de ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA
DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 06** del **Comité Académico** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES), Unidad Morelia, celebrada el día **07 de diciembre de 2022**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno **Emilio Alejandro Romero Aguado** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **419125200**, con el trabajo titulado: **"Nanoestructuras de bajo costo a base de ZnO y Pd para la detección sostenible de hidrógeno disuelto"**, bajo la dirección como tutora de la **Dra. Alejandra Castro Carranza**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Vocal:	Dra. Araceli Martínez Ponce
Secretario:	Dra. Alejandra Castro Carranza
Suplente:	M. en C. Neftalí Razo Pérez
Suplente:	Dr. Jairo César Nolasco Montaña

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán a 25 de septiembre de 2023.

DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Comité Académico
OFICIO: CALCMS/18/2022
ASUNTO: Asignación de jurado

MÉD. MÓNICA CORTÉS GONZÁLEZ
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
ENES, Unidad Morelia
P R E S E N T E

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 06 del semestre 2023-1** del **Comité Académico de la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **7 de diciembre de 2022**, se acordó aprobar la **asignación de jurado** para el examen profesional del alumno **Emilio Alejandro Romero Aguado** con número de cuenta **419125200**, quien presenta el manuscrito titulado: "Nanoestructuras de bajo costo a base de ZnO y Pd para la detección sostenible de hidrógeno disuelto", bajo la dirección como **tutora** de la **Dra. Alejandra Castro Carranza**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente: Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Vocal: Dra. Araceli Martínez Ponce
Secretario: Dra. Alejandra Castro Carranza
Suplente 1: Dr. Neftalí Razo Pérez
Suplente 2: Dr. Jairo César Nolasco Montaña

Asimismo, informo a usted y a los honorables miembros del jurado, que el Comité Académico aprobó un plazo de hasta 30 días hábiles para recibir la revisión del manuscrito correspondiente a la opción de titulación seleccionada, y en su caso, el voto aprobatorio.

Sin más por el momento me despido y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán, a 14 de diciembre de 2022.



Dr. José Núñez González

REPRESENTANTE DEL COMITÉ ACADÉMICO

C.c.p. Dra. María del Río Francos, Coordinadora del Área de Ciencias Físicas,
Matemáticas y de las Ingenierías, ENES Unidad Morelia.

Agradecimientos institucionales

Agradezco todo el apoyo y la ayuda proporcionada a este proceso a la Dra. Alejandra Castro Carranza, quien no solo fue parte de la dirección de este trabajo de tesis, sino que fue guía en otras oportunidades de investigación realizadas a lo largo de mi licenciatura.

Agradezco el apoyo dado por el Dr. Orlando Hernández Cristóbal, responsable del laboratorio de microscopía de la ENES Morelia por facilitar el acceso del equipo para la caracterización MEB, el cual fue una parte esencial para esta investigación. De igual manera agradecer su apoyo proporcionando materiales usados en la investigación de este proyecto.

Agradezco el apoyo de la Red Universitaria de Observatorios atmosféricos (RUOA) UNAM por la ayuda proporcionada en mi servicio social para acceder a la base de datos.

Agradezco el apoyo brindado por la DGECI UNAM, a partir del programa de Iniciación a la Investigación 2022, por financiar mi estancia en la Universidad de Bremen, Alemania.

Agradezco a la Universidad de Bremen y a la Oficina Internacional por la oportunidad de permitirme tanto continuar con mi investigación de la RUOA, como de empezar con las investigaciones pertinentes para este proyecto de investigación. / I acknowledge the support of the University of Bremen, Germany and the International Office of Bremen, for the for the scholarship provided. Also special thanks to the Research Ambassadors program of the Univ. of Bremen for Mexico.

Agradezco a la Prof. Dra. Annete Ladstätter-Weissenmayer por ser la anfitriona en mi estadía en Bremen, por y la oportunidad de formar parte de su grupo durante este periodo y ser una guía en el inicio de mi investigación. / I acknowledge to the Prof. Dra. Annete Ladstätter-Weissenmayer for being my host during my research stay, forgiving me the opportunity to be part of her group, and for her guidance that led into this research topic.

Agradezco la ayuda del Prof. Dr. Jürgen Gutowski por sus consejos, apoyo y recibimiento en su grupo durante mi estadía en Alemania. / I acknowledge Prof. Dr. Jürgen Gutowski for his advice, help and for his welcoming during my research stay in Germany.

Agradezco a todos los miembros del jurado: Dr. Orlando Hernández Cristóbal (presidente), Dra. Araceli Martínez Ponce (Vocal), Dra. Alejandra Castro Carranza (secretaria), Dr. Neftalí Razo Pérez (Suplente 1) y Dr. Jairo César Nolasco Montaña (Suplente 2) por su retroalimentación.

Este trabajo ha sido desarrollado y apoyado por el marco de los siguientes proyectos:

- CONACYT Ciencia de Frontera CF2019-263955 “Estudio de la interacción electrónica entre moléculas tóxicas en el ambiente y semiconductores orgánicos y óxidos para el diseño de sensores sustentables de comida, aire y agua”. Enero 2020 - agosto 2023.
- PAPIIT DGAPA UNAM TA101221 “Puesta en marcha del proceso de fabricación de sensores ambientales de bajo costo basados en transistores (TFTs) de óxidos semiconductores para la detección de contaminantes en agua y aire en la región de Morelia”. Enero 2021 - diciembre 2022.
- PAPIIT DGAPA UNAM TA101923 “Fabricación de transistores de efecto de campo con diversas estructuras para ser aplicados en la detección rápida y degradación de agroquímicos en agua: Impulso al desarrollo de tecnología sustentable nacional” enero 2023 - diciembre 2024.

Agradecimientos personales

Sobre todo, agradecer a mis padres, por todo su apoyo, por todo su cariño, por todo lo que he logrado y lograré. Lo que me dieron es la razón por la que estoy en donde estoy en mi formación personal y en mi vida profesional. Estoy infinitamente agradecido.

A mis abuelos. Se que estarían orgullosos de ver a dónde he llegado y sé que me acompañan a donde voy con su experiencia.

A mi hermano por ser una inspiración al ver que nunca lo podrá detener nada en el mundo por las cosas que más le apasionan.

A Fer, por ser la mejor inspiración para volverme la mejor versión de mí mismo y por todo tu cariño.

A la Dra. Jana, por su apoyo a lo largo de toda mi estancia universitaria, y en especial en estos últimos meses arduos de trabajo.

A Castañeda por siempre estar ahí durante más de una década en las mejores experiencias de una vida. Sin esos buenos momentos todo sería más complicado y aburrido.

A Paulina, Rafael, Karen, Miranda, Diego M, Marlene, Jos, Abril y Ezbai. Que son mis amigos y compañeros. Son la razón por la que el trabajo dejó de ser trabajo y se hizo un hobby.

Agradezco mucho a la familia LAIDEA. Un equipo que se vuelve familia con el paso del tiempo.

Dedicatoria

Para mis padres, mis abuelos y todo aquel al que en este camino le dije que lo
quería.

“Aventuras y casualidades de la vida”

Resumen

El avance de la economía del hidrógeno (H_2) como la posible primera opción para sustituir el mercado actual de combustibles fósiles en la generación de energía nos conlleva a la necesidad de generar herramientas de seguridad y monitoreo de dicho elemento. En la actualidad hay una amplia variedad de dispositivos cuyo objetivo es monitorear niveles de hidrógeno en estado gaseoso. Sin embargo, el H_2 disuelto en medios acuosos comúnmente se ha ignorado, presente especialmente en ámbitos fuera de la industria, por ejemplo, en comunidades rurales. Esto nos lleva a explorar nuevas oportunidades en el desarrollo de diferentes tecnologías de seguridad y prevención a lo largo de la producción, distribución, almacenamiento y uso de este elemento energético. Por ello, en este trabajo se plantea un novedoso método sustentable y de bajo costo basado en nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) incrustadas con polvo de paladio (Pd) para su potencial aplicación en la detección de hidrógeno disuelto en un medio líquido. Estas nanoestructuras tienen una morfología 2D y 1D definidas por nanocapas y nanopilares, respectivamente. En la capa 2D depositada sobre sustratos de ITO por *spin-coating* a temperatura ambiente se incorporaron partículas de Pd, con la finalidad de reducir costos comparado con otros métodos usados en la fabricación de sensores como el *sputtering*. Por otro lado, las estructuras 1D son sintetizadas mediante un método de deposición química. Las muestras fabricadas fueron caracterizadas mediante MEB, EDX y eléctricamente, para verificar su morfología, composición, incrustación del Pd en las nanoestructuras de ZnO, y finalmente su conductividad y respuesta eléctrica en el ambiente, y en presencia de agua D.I. y H_2 disuelto utilizando algas *Chlorella vulgaris*. Esto con el objetivo de comprobar su potencial aplicación en sensores de bajo costo para la detección *in-situ* de H_2 disuelto en un medio líquido.

Abstract

The progress in hydrogen (H_2) economy as the possible first option to replace the current market of fossil fuels in power generation, leads us to the need to generate security and monitoring tools for such elements. Currently, there is a wide variety of device alternatives whose purpose is to monitor gaseous hydrogen levels. However, dissolved H_2 on aqueous media has been commonly ignored, especially in non-industry settings such as rural communities. This leads us to explore new opportunities in the development of new security and prevention technologies throughout the production, distribution, storage and use of this energy resource. For this reason, in this work a new sustainable and low-cost method is proposed based on zinc oxide (ZnO) nanostructures embedded with palladium (Pd) powder for their potential application in the detection of dissolved hydrogen in a liquid media. These nanostructures have 2D and 1D morphologies defined by nanolayers and nanopillars, respectively. Pd particles were incorporated into the 2D layer deposited on ITO substrates by spin-coating at room temperature, in order to reduce costs compared to other methods commonly used for sensor technology such as sputtering. On the other hand, 1D structures are synthesized by a wet-chemical deposition method. The fabricated samples were characterized by MEB, EDX and electrically, to verify their morphology, composition, Pd embedding within the ZnO nanostructures, and finally their conductivity and electrical response in the environment, drowned into D.I. water, and into dissolved H_2 media using *Chlorella vulgaris* algae. This with the aim to verify its potential application in low-cost sensors for the in-situ detection of H_2 dissolved in liquid media.

Índice General

1. Introducción	15
2. Objetivos	19
2.1. Objetivo general.....	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. Justificación.....	20
4. Estado del arte	22
5. Fundamentos	30
5.1. Generación y detección de H_2 disuelto	30
5.2. Semiconductores	32
5.2.1. Impurezas en semiconductores	34
5.3. ZnO.....	37
5.3.1. Estados de defecto superficiales.....	41
5.4. Pd	41
5.4.1. Catálisis del paladio	42
5.5. ITO.....	43
5.6. Contactos metal-semiconductor	44
5.6.1. Contacto Scottky	44
5.6.2. Uniones óhmico	46
5.6.3. Detección de H_2 disuelto por unión metal-semiconductor	46
6. Metodología experimental	49
6.1. Reactivos	49
6.2. Limpieza de sustratos	50
6.3. Depósito de la capa semilla	50
6.3.1. Sin paladio	50
6.3.2. Con paladio.....	51
6.4. Síntesis de nanopilares de ZnO	51
6.5. Métodos de caracterización	52
6.5.1. <i>Microscopio electrónico de barrido, MEB</i>	52
6.5.2. <i>Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDX</i>	53
6.5.3. Eléctrica (corriente-voltaje)	54
7. Resultados y discusión.....	56
7.1. <i>Microscopio electrónico de barrido, MEB</i>	56

7.2. <i>Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDX</i>	57
7.3. Eléctrica.....	65
8. Conclusiones.....	70
9. Bibliografía	71

Índice de figuras

1. Figura 1. Imagen algas <i>Chlorella vulgaris</i>	32
2. Figura 2. Diagrama de bandas simplificado	33
3. Figura 3. Bandas de conducción y de valencia dependiendo si son aislantes, semiconductores y conductor.	34
4. Figura 4. Enlace con carga positiva en un dopaje de silicio con antimonio tipo n.....	35
5. Figura 5. Banda de valencia con impurezas tipo n.	36
6. Figura 6. Enlace con carga negativa en un dopaje de silicio con boro tipo p.	37
7. Figura 7. Banda de valencia con impurezas tipo p.	37
8. Figura 8. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO. [Hussain 2008].	39
9. Figura 9. Diagrama de bandas calculado de óxido de zinc con estructura de wurtzita [Davis, K].	42
10. Figura 10. Energías de reacción necesarias con y sin catalizador [Wade 2017, p. 143. Adaptada con permiso de Editorial Pearson]	43
11. Figura 11. Diagrama de bandas de un metal y un semiconductor aislados (a) y en contacto (b) para $\phi_m > \phi_s$ [Tesis A. Villagomez Mondragón]	45
12. Figura 12. a) Diagrama de un semiconductor tipo-n ante un gas reductor y un gas oxidante. b) Cambio de la conductividad en la presencia de gases reductores u oxidantes para un semiconductor tipo-n.	47
13. Figura 13. Microscopio electrónico de barrido en emisión termoiónica con filamento de tungsteno JEOL JSM-IT300 ubicado en LaMIC, ENES Morelia.	53
14. Figura 14. Set-up de medición eléctrica. Izquierda: Verificación de contacto ITO-ITO. Derecha: Caracterización del dispositivo a partir del contacto ITO-ZnO NWs (con y sin Pd). Para las condiciones de medición (ii) y (iii), el agua se deposita con una jeringa.	55
15. Figura 15. Representación gráfica de la colocación de la muestra en el equipo MEB. El haz de rayos de electrones incide sobre la muestra inclinada para generar la micrografía.	57
16. Figura 16. Micrografías obtenidas en el primer análisis MEB sobre muestra 10A ZnO:Pd con crecimiento de 10 min. a) Imagen de electrones secundarios a 14.0 kV; b) imagen de electrones dispersados.	58
17. Figura 17. Micrografías obtenidas en el segundo análisis MEB sobre nanoestructuras ZnO:Pd con crecimiento de 30 min. a) Imagen de electrones secundarios a 21.0 kV. b) Acercamiento.	59
18. Figura 18. Tercer análisis MEB de muestras con estructuras 1D de ZnO:Pd, con tiempo de crecimiento de 30 min, y una inclinación de 60°. a) Imagen de electrones secundarios a 15.0 kV área 1; b) Imagen de electrones secundarios a 6.0 kV área 2; c) Imagen de electrones secundarios a 15.0 kV área 3.	60

19. Figura 19. Sección transversal del arreglo de nanopilares de ZnO:Pd sintetizados por 30 min sobre ITO. Imagen obtenida con técnica MEB, electrones secundarios	61
20. Figura 20. Análisis EDX de un borde de la muestra con nanoestructuras de ZnO:Pd con crecimiento de 30 min . a) Imagen MEB de referencia; b) análisis por elementos Ti, Pd, Cl, Fe, K, C, O y Ne; c) análisis por elementos únicamente Pd.	62
21. Figura 21. Verificación transversal de la profundidad de incrustación del Pd en las nanoestructuras de ZnO. a) Toma electrones secundarios??; b) Análisis EDX; c) Presencia de Pd en el área analizada; d) Presencia de Zn en la misma.	63
22. Figura 22. Análisis EDX de la muestra de la Figura 19. a) Definición de la línea transversal de análisis sobre la muestra. b) Concentración de la composición.	65
23. Figura 23. Características I-V de dos muestras con arreglos de ZnO NWs con Pd, con tiempo de crecimiento de 10 minutos. Contacto ITO-ITO (negro), ITO-ZnO NWs:Pd seco (rojo), ITO-ZnO NWs:Pd con agua D.I. (azul), y con agua hidrogenada por algas (rosa).	66
24. Figura 24. Características I-V de dos muestras con arreglos de ZnO NWs con Pd, con tiempo de crecimiento de 30 minutos. Contacto ITO-ITO (negro), ITO-ZnO NWs:Pd seco (rojo), ITO-ZnO NWs:Pd con agua D.I. (azul), y con agua hidrogenada por algas (rosa).	67
25. Figura 25. Características I-V de arreglos de ZnO NWs sin Pd, con tiempo de crecimiento de 30 minutos. Contacto ITO-ITO (negro), ITO-ZnO NWs seco (rojo), ITO-ZnO NWs con agua D.I. (azul), con agua hidrogenada por algas (rosa), y sumergida en agua hidrogenada por algas (verde).	68

Índice de tablas

1. Tabla 1. Paladio en sus aleaciones la detección de hidrogeno empleando diferentes procesos de fabricación.	21
2. Tabla 2. ZnO en sus aleaciones la detección de hidrogeno empleando diferentes procesos de fabricación.	26
3. Tabla 3. Pd-ZnO en sus aleaciones la detección de hidrogeno empleando diferentes procesos de fabricación.	29
4. Tabla 4. Reactivos de usados durante la metodología experimental	51
5. Tabla 5. Muestras de ZnO NWs sintetizadas	55

1. Introducción

Actualmente la demanda energética mundial se estima en un equivalente cercano a los 10,000 millones de toneladas de petróleo [Dale 2021], valuada así ya que es mayormente abastecida por combustibles fósiles. Esto es un problema para muchos países, sobre todo por la creciente demanda energética global que conlleva repercusiones ambientales y económicas. Por ello, urgentemente se requieren alternativas energéticas limpias y renovables, tanto para sustituir los limitados combustibles fósiles, como para detener la problemática ambiental causada por la liberación de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera, el cual es conocido como el principal gas causante del efecto invernadero. Además, el agotamiento de las reservas de petróleo es evidente, sobre todo ante el consumo global acelerado que sin duda nos llevará a terminar el recurso de manera más rápida.

Actualmente, varios países están haciendo un esfuerzo para cambiar a un sistema energético sustentable mediante recursos diferentes a los combustibles fósiles, enfocándose en fuentes renovables como la eólica, solar, hidroeléctrica y nuclear [Dale 2021, Ratifa-Brown 2002]. Entre las más eficientes y con un menor impacto ambiental se encuentra el hidrógeno (H_2) [Ratifa-Brown 2022] el cual podría potencialmente ser empleado para múltiples aplicaciones en las áreas del transporte, la industria, o inclusive en la construcción [Abe 2019]. Su reacción con el oxígeno genera una gran cantidad de energía y calor, dejando como producto secundario únicamente agua, la cual posteriormente se puede usar al descomponerse para rehusar así tanto el hidrógeno como el oxígeno. El hidrógeno constituye un alto porcentaje de materia total en el universo. En la tierra se encuentra en grandes cantidades combinado con otros elementos como oxígeno y carbono. Su presencia en el agua lo convierte en una fuente de energía accesible, ya que en este momento su principal producción radica en la electrólisis del agua.

El término economía del hidrógeno hace referencia a un modelo global en el cual el hidrógeno se considera como principal fuente de energía para sustituir a los combustibles fósiles. Actualmente, el modelo de consumo energético se puede simplificar en tres pasos: producción, almacenamiento y uso. Aunque se han realizado avances sustanciales en cada uno de estos pasos usando energías alternativas

limpias y renovables, la realidad es que hoy en día no hay ninguno que compita económicamente en el mercado con los combustibles fósiles, sobre todo al evaluar su acceso y desarrollo tecnológico para hacerlas eficientes. Sin embargo, la escasez de los combustibles fósiles, el aumento de su precio y la emisión de contaminantes atmosféricos como el CO_2 nos señala que éstos no son una opción como fuente energética en un futuro cercano, y que, por ello, es imperativo en la brevedad desarrollar otras alternativas energéticas para poder llevar a cabo su transición tecnológica. El desarrollo de nuevas tecnologías relacionadas a la producción, almacenamiento y uso de hidrógeno es potencial en el futuro de la producción de energía a nivel global. Esto conlleva nuevos retos para la gestión adecuada de dicho elemento, ya que es un gas inodoro e incoloro que vuelve difícil su percepción y monitoreo. Además, su fácil oxidación, que es lo que le da su propiedad altamente explosiva, lo vuelve en un gas peligroso, limitando así su capacidad de almacenamiento y uso. Adicionalmente a esto su alto costo.

En la actualidad los detectores de hidrógeno generalmente se componen de paladio (Pd) o platino (Pt), siendo este último de mayor costo. Ambos se distinguen por ser excelentes catalizadores de este elemento, además de tener la propiedad de modificarse en su función de trabajo superficialmente al interactuar con el H_2 . Por su costo y limitada abundancia, se buscan alternativas para hacer más eficiente el uso de Pd en estas aplicaciones, e incluso sustituirlo en su uso masivo en los laboratorios y en la industria [Kim 2018, Takano 1996, Castro-Carranza 2022]. Una alternativa puede ser a partir de semiconductores, los cuales son materiales con propiedades conductoras particulares bajo ciertas condiciones. Por ejemplo, el silicio (Si) y el germanio (Ge) son elementos semiconductores altamente usados en dispositivos electrónicos. Se caracterizan por tener 4 electrones de valencia. Particularmente, para el desarrollo de sensores de H_2 sustentables y de bajo costo, los óxidos semiconductores sintetizados a baja temperatura ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) son candidatos potenciales, por sus propiedades eléctricas y ópticas, bajo costo, y los estados de defecto superficiales que sirven como sitios de adhesión para ciertas moléculas externas.

Para un mejor control en el almacenamiento es importante incorporar métodos o dispositivos altamente sensibles para identificar fugas en pequeñas cantidades, esto se debe a que el hidrógeno es capaz de hacer ignición en el aire cuando su masa

supera el 4% del volumen gaseoso total [Dimitriou 2017]. Además, es necesario considerar las condiciones del medio en los que tiene que operar este detector, como temperatura, presión, concentración y si es un medio líquido o sólido. De igual manera, si se quiere llegar a un producto que compita con las actuales tecnologías relacionadas a los combustibles fósiles, se tendría que hacer usando métodos de bajo costo, estables y de rápida respuesta. Considerar todas estas variables abre un campo de posibilidades para desarrollar distintas versiones de estos sensores, los cuales forman una parte esencial en el consumo y distribución de este elemento. Aunque la mayoría de los sensores en este campo se enfocan en el hidrógeno en estado gaseoso, hay ciertos sectores de la producción y almacenamiento de hidrógeno en donde se debe considerar un medio líquido para su detección y monitoreo, por ejemplo, para la producción de energía en zonas rurales a base de medios biológicos [Ding 2007].

Entre los óxidos semiconductores más versátiles y sustentables se encuentra el óxido de zinc (ZnO), el cual naturalmente es tipo n y térmicamente estable. Esto es importante ya que el incremento de la temperatura bajo ciertas condiciones puede ocasionar la ignición del hidrógeno. Las propiedades eléctricas y ópticas de este semiconductor lo hacen potencial para detectar variaciones de hidrógeno en el ambiente. Un semiconductor tipo n es aquel que posee impurezas donadoras lo que permite una ligera carga negativa por los electrones donados por las mismas.

Desde la década de los noventa, el ZnO ha sido aplicado en sensores para la detección de diferentes tipos de gases, entre ellos el hidrógeno [Chatterjee 1999, Gosh 1991]. Gracias al desarrollo de la nanotecnología, actualmente es posible estudiar y visualizar el impacto de las variaciones en los procesos tecnológicos que derivan cambios en la morfología del material a nivel nanométrico, y con ello la modificación de las propiedades de las propiedades eléctricas y ópticas para múltiples aplicaciones funcionales. Más potencial aún resulta explorar la combinación de nanoestructuras basadas en ZnO con Pd para aumentar la eficiencia de detección de H_2 mediante el incremento de la superficie sensora utilizando métodos de bajo costo, minimizando la cantidad necesaria para su producción, lo cual incluye la disminución en el uso de Pd. Esto es lo que se propone y presenta en este trabajo de investigación, novedoso de acuerdo con la revisión del estado del arte, el cual incluye métodos de fabricación con técnicas costosas y de difícil acceso reportados hasta la fecha.

En los siguientes capítulos se describen los objetivos y posteriormente la justificación de esta investigación. En el capítulo 4 se muestra el estado del arte el cual se enfoca en el desarrollo y aplicación actual del ZnO y Pd en diversos métodos de producción y medios de detección; de igual manera, en este capítulo se menciona procesos en donde se varían las concentraciones de estos dos elementos, junto a otros metales adicionales depositados por métodos más costosos. Posteriormente, en el capítulo 5 se discuten los fundamentos teóricos requeridos para comprender el método mediante el cual se detecta la variación de gases en contacto con el ZnO-Pd y de esta manera verificar si es efectivo para la detección de hidrógeno. En el capítulo 6 se describe el método experimental y los métodos de caracterización usados en esta tesis. Finalmente, en el capítulo 7 se discuten los resultados, y en el 8 las conclusiones y la perspectiva futura dirigida a campos relacionados en la investigación y desarrollo de herramientas referentes a la producción de H_2 disuelto en medios líquidos, su almacenamiento y uso.

2. Objetivos

- **Objetivo general**

- Fabricar y caracterizar la interfaz ZnO-Pd nanoestructurada, fabricada con técnicas de bajo costo para su aplicación en sensores sustentables de H_2 disuelto en medio líquido.

- **Objetivos específicos**

- Definir la metodología para sintetizar nanoestructuras de ZnO con Pd mediante procesos de bajo costo.
- Analizar las propiedades ópticas y eléctricas de la nanoestructura con y sin la presencia de H_2 disuelto en agua.
- Estudiar los mecanismos de transporte de la hetero unión mediante caracterización eléctrica.
- Proponer un posible diseño de un prototipo funcional basado en esta nanoestructura híbrida.

3. Justificación

Debido al crecimiento de la economía del hidrógeno en las últimas décadas, países con una economía relativamente estable en la Unión Europea y en Asia (como China, Alemania, Francia, UK, Rusia y Japón), además de Estados Unidos, han invertido esfuerzos en la investigación y desarrollo en esta área, como alternativa para el uso de combustibles fósiles [Shinnar 2003]. Esta necesidad se vuelve cada vez más relevante ante el evidente aumento en el precio de los combustibles fósiles, su alta producción de CO_2 que impacta al cambio climático [Hammoudeh 2014], además de conllevar otros problemas como el aumento global de los precios.

Tomando en cuenta que el modelo de consumo energético considera los pasos de la producción, almacenamiento y uso, particularmente para el H_2 por sus particulares características, se requieren dispositivos detectores para el monitoreo y control de cada etapa, que sean accesibles, sustentables y fáciles de usar. Aunque ya existen métodos o dispositivos comerciales para la detección de H_2 en estado gaseoso, muchos tienden a tener un alto costo de producción, y dificultad en su uso, calibración y reciclaje por el tipo de materiales y tecnologías usados [Gosh 2019]. Por ello, crear un dispositivo de detección accesible y sustentable para individuos y comunidades es un factor imperativo para abordar esta necesidad, e impulsar el desarrollo tecnológico regional y nacional en la generación de energía.

Por la peligrosidad del hidrógeno en su estado gaseoso, una alternativa para su producción y almacenamiento es mediante métodos acuosos [Castro-Carranza 2022]. En comunidades rurales de México y particularmente de Michoacán, por ejemplo, la producción de H_2 disuelto en medios líquidos es común partir de la fermentación por bacterias, interacciones agua-rocas en sistemas hidrotérmicos, e hidrólisis (separación de agua) [Ramos 2017, Castro-Carranza 2022, Ding 2007, Smith 2007]. Por tanto, es imperativo proveer a nuestra sociedad de un dispositivo sensor de H_2 disuelto en medios acuosos, que sea sustentable, fácil de usar y económicamente accesible. Esto es posible gracias a los materiales y procesos sustentables basados en el uso de técnicas optimizadas de síntesis a baja temperatura, así como a una adecuada combinación de materiales para formar interfaces híbridas con el objetivo de potenciar sus propiedades de detección. Particularmente, a partir de la experiencia

en el crecimiento de nanoestructuras de ZnO mediante baño químico a baja temperatura y tiempos cortos, se plantea un método novedoso para incrementar la eficiencia en el uso de Pd para la detección de H_2 disuelto en medios acuosos para atender las necesidades de comunidades de la región de Michoacán y del país.

4. Estado del arte

Hasta la fecha se ha reportado la aplicación de nanoestructuras óxido-metálicas con características útiles para la detección de hidrógeno. Algunos ejemplos de estos son el óxido de zinc (ZnO) [Wan 2004], el dióxido de titanio (TiO_2) [Shimizu 2002], ó el óxido de níquel (NiO) [Steinebach 2010]. Esto, con el principal objetivo de complementar, reducir o sustituir el uso del paladio (Pd) en los sensores comerciales. Particularmente, el ZnO nanoestructurado, simple y combinado con Pd, ha resultado atractivo para esta aplicación, principalmente por sus propiedades como: multifuncionalidad, variabilidad en las propiedades físicas a escala nanométrica, alta razón área/volumen, biocompatibilidad, bajo costo de producción, y estabilidad química y de temperatura, las cuales son muy importantes para disminuir los riesgos de explosión [Chu 2021, Solomon 2006].

Entre los métodos reportados en la literatura para la detección de hidrógeno se encuentran los sensores por fibra óptica [Sumida 2005], sensores de onda acústica de área (SAW por sus siglas en inglés) [Jakubik 2002] y sensores de estado-sólido como diodos-Schottky y MOSFET (por sus siglas en inglés de *metal-oxide semiconductor field effect transistor*).

Un gran inconveniente común de dichos sensores es que algunos pueden ser no muy efectivos y la mayoría tiene un alto costo en el mercado, limitando así su asequibilidad y capacidad de aplicación. Particularmente, para la detección de H_2 disuelto en medio líquido, se reportan sensores basados en membranas, liquid-sample, bubble strip y de estado sólido [Castro-Carranza 2022], siendo los más potenciales los de estado sólido por su tamaño, rápida respuesta y capacidad de reciclaje. Las arquitecturas de estos dispositivos son comúnmente basadas en uniones Schottky (metal-semiconductor) de silicio con Pd, capacitores metal-aislante-semiconductor (MIS por sus siglas en inglés), y MOSFETs, similares a los sensores de hidrógeno en estado gaseoso. Sin embargo, como éstos comúnmente están basados en silicio, requieren de tecnología MOS para su fabricación cuyos procesos son altamente controlados, especializados y por tanto costosos. Además, requiere de altas temperaturas y limitaciones en su reciclaje, por lo que se cuestiona su sustentabilidad. A pesar de

que estos dispositivos son comerciales, y podrían ser accesibles, la mejora tecnológica se limita a los países desarrollados.

Ya que el uso de Pd en la detección de hidrógeno ha sido ampliamente estudiado se han desarrollado múltiples métodos para incrementar el aprovechamiento de sus propiedades de detección mediante nanoestructuras. La Tabla 1 enlista en forma resumida las diferentes tecnologías reportadas y el tipo de nanoestructuras fabricadas con Pd, en donde dependiendo del método y condiciones se puede variar su morfología, dimensiones e incluso complementar sus propiedades al combinarlos con metales, por ej. el platino (Pt), el oro (Au) o la plata (Ag).

Tabla 1. Paladio en sus aleaciones la detección de hidrogeno empleando diferentes procesos de fabricación.

Tipo de estructuras	Dimensiones	Dimensiones (tamaño)	Proceso tecnológico (fabricación)	Aplicaciones	Componentes	Referencia
Nano tubos NTs	1D	4-50 nm	Deposición química	Sensores de hidrógeno	Pd	[Cho 2018]
Nano cables	1D	4 nm	LNPE	Sensores de hidrógeno	Pd-Pt	[Chu 2021]
Nano tubos NRs	1D	0.2 nm	Deposición química	Oxidación metanol e hidracina	Pd	[Das 2018]
Nano cables NWs	1D	200 nm diámetro 1.5 micrómetros	Plantillade electrodeposición	Almacenamiento de hidrógeno	Pd	[Gilbert 2017]
Nano cables NWs	1D	180 nm	LNPE/Reemplazamiento galvánico	Sensores de hidrógeno	Pd-Au	[Jang 2017]
Nano cables	1D	Menos de 10 nm	Filtrar membrana como Plantilla	Sensores de hidrógeno	Pd	[Zeng 2011]
Nano cables de	1D	Diámetro de 60	AAO Plantilla	Sensores de	Pd-Cu	[Wang 2018]

Tipo de estructuras	Dimensiones	Dimensiones (tamaño)	Proceso tecnológico (fabricación)	Aplicaciones	Componentes	Referencia
Pd/Cu		nm		hidrógeno		
Nano cables	1D	Diámetro de 70 nm	AAO "Plantilla seguido de grabado químico	Oxidación de Metanol	Pd-Co	[Wang 2019]
NTs	1D		Polyol/Reemplazamiento galvánico	Oxidación del etanol	Pd-Ag	[Su 2019]
NWs	1D	1.5-2 nm	Hidrotermal/Galvánico	Biosensores	Pd-Au	[Ye 2016]
NWNs red de nanocables	2D	20 nm	Plantilla suave	Oxidación del ácido fórmico	Pd	[Zheng 2014]
NWs	1D	50 nm	Plantilla dura	Reducción de oxígeno	Pd-Au/Pd-Pt	[Koenigsmann 2012]

Entre los métodos reportados se encuentran el sputtering y LNPE (por sus siglas en inglés electrodeposición de nanocables con patrón litográfico), los cuales requieren de infraestructura costosa, por lo que podría limitar su aplicación en un uso práctico, e inclusive industrial para la fabricación de sensores de hidrógeno en masa, al menos para México. Esto, sobre todo debido a que son técnicas de crecimiento de materiales cristalinos altamente controlados en la escala nanométrica. Sus costos podrían ser igual o incluso más elevados que los métodos usados en sensores actuales (basados en tecnología MOS). Además, cabe señalar que el uso de materiales complementarios con Pd para esta aplicación, específicamente de los metales mencionados cuyo valor en el mercado es alto por su limitada abundancia, podrían no ser viables para su uso sustentable. Esto nos lleva a pensar alternativas tanto de materiales como tecnologías para la fábrica de los dispositivos sensores.

Una alternativa sostenible es a partir del uso del ZnO. Como se muestra en la Tabla 2, este material versátil puede ser depositado en diversos tipos de sustratos mediante múltiples métodos, desde sputtering, deposición por vapor (química y física) y pirólisis, hasta, hidrotermal y sol-gel. [89] También posee ventajas como biocompatibilidad, bajo costo de síntesis, estabilidad química y térmica, además de contar con facilidad para formarse en diferentes morfologías nanoestructuradas cristalinas de 1D, 2D y 3D [92].

Tabla 2. ZnO en sus aleaciones la detección de hidrogeno empleando diferentes procesos de fabricación.

Tipo de estructura de ZnO	Dimensiones	Proceso tecnológico (fabricación)	Aplicaciones	Componentes	Referencia
Coloidal	1D	Sol-gel	Sensor de gases	ZnO	[Spahel 2006]
NWs	1D	Hidrotermal	Investigación	ZnO	[Ma 2005]
NWs	1D	Pirólisis por spray	Investigación	ZnO-Si	[Ayouchi 2003]
NPs	1D	Electrocatalisis	Investigación	ZnO	[Lee 2006]
NWs	1D	Deposición por vapor	Investigación	ZnO	[Dalal 2006]
NRs	1D	Sublimación térmica	Investigación	ZnO	[Miao 2007]

Hoy en día el uso de ZnO en la detección de contaminantes se extiende ampliamente, como en el CO_2 , NO_2 , CH_4 , CO y H_2 [Gosh 1991]. Todas estas características lo vuelven un material altamente utilizado en áreas como la electrónica, optoelectrónica, tecnología láser, sensores, generadores de energía, catalizadores de hidrógeno y biomedicina. [Chaari 2012, Ludi 2013, Bhattacharyya 2008, Özgür 2005].

Tomando en cuenta esta versatilidad en su arquitectura y modulación de propiedades físicas, se busca introducir el ZnO como una alternativa para mejorar la tecnología de estos dispositivos sensores y una posibilidad para incrementar la eficiencia de detección al combinar sus propiedades derivadas de su morfología nanoestructurada con el Pd.

En la literatura podemos encontrar que los sensores de óxido de zinc ya se usaban anteriormente en la detección de diversos tipos de gases, como son CO_2 , NO_2 y CH_4 , no solo hidrógeno [Chatterjee 1999, Lin 1995, Gosh 1991].

El desarrollo de la nanotecnología permitió el uso de diversas herramientas que nos dieran posibilidad de crear nuevos tipos de materiales con propiedades diferentes. Por ejemplo, los nanocristales de óxido de zinc se usaron para detectar metano en 2007 usando sensores que funcionan a temperatura ambiente [Bhattacharyya 2007].

De forma complementaria, diferentes técnicas se han aplicado en la producción de sensores de hidrógeno basados en algún tipo de nanoestructura de ZnO y Pd, Tabla 3. Entre ellas, están las reportadas por Al-zaidi et al., quien publicó su propuesta basada en Pd y partículas de ZnO. Dicho sensor es capaz de operar a altas temperaturas con unos pocos minutos de tiempo de reacción [Kim 2018]. Otro ejemplo de combinación de Pd con otros materiales es mediante la técnica desarrollada por H-Y-Woochul en la cual se deposita una capa delgada de TiO_2 sobre los cristales de paladio, lo que genera una reducción de Pd [Kim 2018]. En base a esto, nuestro reto actual por tanto es disminuir la cantidad de Pd por cada sensor, y a su vez mejorar la eficiencia en su respuesta, a partir de materiales sustentables, de bajo costo, y asequibles para la sociedad.

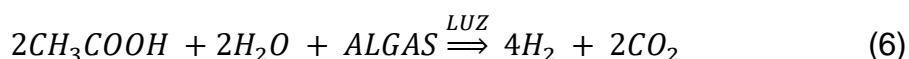
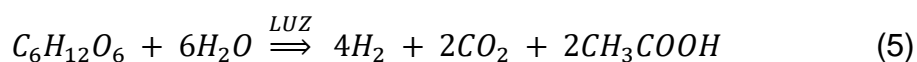
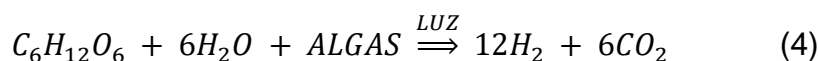
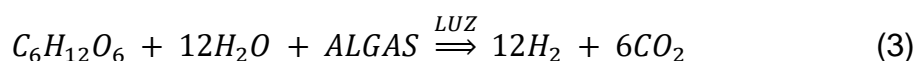
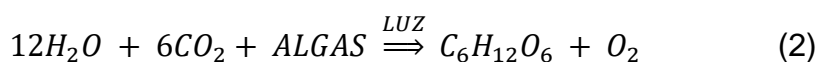
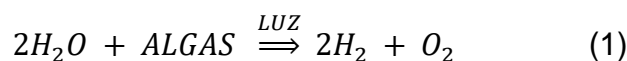
Tabla 3. Pd-ZnO en sus aleaciones la detección de hidrogeno empleando diferentes procesos de fabricación.

Tipo de estructura de ZnO/Pd	Dimensiones	Proceso tecnológico (fabricación)	Aplicaciones	Componentes	Referencia
Nano cables	1D	Sputtering	Sensor de gases H ₂	Pd/ZnO	[Yahya 2019]
NRs	1D	Sputtering	Sensor de gases H ₂	Pd/ZnO	[Rashid 2013]
NW, NR, nano hojas, nano cinturones	1D, 2D	Sputtering	Sensores de gases	Pd-Au/ZnO	[Wang 2014]
NPs, NRs	1D	Baño químico	Sensor de CO ₂	Pd/ZnO	[Chang 2012]
NRs	1D	Sol-gel	Sensor de gases	Pd/ZnO	[Dutta 2016]
NWs	1D	Deposición	Fotodetector	NiO/ZnO decorada con Pd	[Hsu 2019]

5. Fundamentos

5.1. Generación y detección de H_2 disuelto

El hidrógeno es una fuente de energía renovable que actualmente es producida de varias maneras, pero a pesar de esto es una tarea que requiere más inversión y desarrollo para alcanzar la madurez. Esto se debe principalmente a que el desarrollo de esta tecnología se vio disminuido durante el siglo 20 por la inversión en otras fuentes de combustible altamente usados en esa misma época, como son el carbón y el petróleo. Sin embargo, conforme el tiempo avanza, la escasez de estos combustibles está provocando la búsqueda de alternativas energéticas, dando origen a nuevas tecnologías con una mayor eficiencia y a un precio alcanzable, entre ellas está el hidrógeno [Ortiz-Rivera 2007]. Dentro de estas nuevas tecnologías es importante considerar consecuencias relacionadas a ellas, como puede ser el cambio climático y los peligros relacionados al manejo del hidrógeno. Por ello, una parte esencial de esto es la implementación y uso de dispositivos de detección y concentración. Los principales métodos para obtener hidrógeno son a partir de luz solar o por procesos eléctricos. Ya que la disociación del hidrógeno ocurre a altas temperaturas, generalmente se opta por un método de electrólisis, de preferencia, utilizando fuentes de energía eléctrica renovable para hacerlo más sustentable. Requiere no más que temperatura y presión ambiente, y un mínimo de 1.481 V para separar el hidrógeno del oxígeno presente en el agua [Züttel 2010]. Otro método para la obtención de H_2 , por ejemplo, radica en el uso de sistemas biológicos, ya sea a partir de bacterias o plantas como las algas, las cuales obtienen energía catalizando reacciones redox. Éstas, son parte de sus procesos metabólicos en donde el hidrógeno se puede obtener como un subproducto. Reacciones como biofotólisis directa (Eq. 1) e indirecta (Eqs. 2 y 3) usan la luz como fuente de energía principal para descomponer moléculas como el agua o el CO_2 , y generar así oxígeno al igual que hidrógeno como resultado final de la reacción. La foto-fermentación (Eq. 4) y fermentación en oscuridad (Eqs. 5 y 6) son otro tipo de bioprocesos que descomponen la glucosa con luz para generar hidrógeno [Castro-Carranza 2022].



Actualmente, el principal enfoque referente al hidrógeno radica en su estado gaseoso, esto debido a que es la forma principal en la que se encuentra y produce. Sin embargo, el hidrógeno en un medio disuelto es sin duda un caso potencial de estudio para un amplio rango de sectores y procesos de producción, por ejemplo, comunidades en zonas rurales.

Entre las algas prometedoras para la producción de hidrógeno se encuentran la *Chlorella Vulgaris* [Figura 1]. Esta es una microalga de entre 2-10 micrómetros de diámetro capaz de producir hidrógeno como subproducto secundario de su proceso metabólico principal. Se ha estudiado ampliamente por sus diversas aplicaciones en alimentación de animales, nutrición en humanos, tratamiento de aguas, así como fertilizante y productor de energía. Con la creciente demanda de combustible, ésta se considera como una alternativa viable para la producción de hidrógeno, ya que se puede usar a lo largo de su vida una manera sustentable, con diferentes objetivos: la misma alga puede producir oxígeno e hidrógeno, usarse como abono y alimentar a animales e indirectamente a humanos, todo a lo largo de su vida [Safi 2014].



Figura 1. Imagen algas *Chlorella vulgaris*

5.2. Semiconductores

Los sólidos poseen distintas propiedades de conductividad eléctrica, clasificados de forma general como conductores, semiconductores y aislantes. Siglos atrás, la verificación de estas propiedades se realizaba por prueba y error. Pero a partir de la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger, y el desarrollo de la teoría de bandas como fundamento, se pudieron describir los procesos de transición energética (eléctricos, ópticos, térmicos) de los portadores de carga en los materiales. De esta manera, en base a dichas transiciones que son las que definen las propiedades de los materiales, fue posible clasificarlos por sus propiedades eléctricas de manera general como aislantes, conductores y semiconductores [Peltzer 2021].

Respecto a la conductividad eléctrica y transiciones energéticas en los materiales, es bien sabido que los sólidos contienen electrones en su estructura cristalina conformada por átomos de uno o varios elementos. Los electrones están distribuidos en bandas de energía, separadas por regiones en las que no orbitan electrones, es decir, regiones energéticas del sólido en donde existe la nula probabilidad de encontrar un electrón. Estas bandas son: la banda de valencia (E_V), la banda de conducción (E_C) y la banda prohibida conocida como *band-gap* (E_g) [Kittel 2012]. Los electrones o bien pueden ocupar estados energéticos en orbitales cercanos al núcleo

o pueden estar en las bandas superiores. Aquellos electrones que se encuentren cerca del núcleo del átomo muy difícilmente podrán alejarse o liberarse; mientras que aquellos electrones en las bandas superiores son los que definirán las propiedades del material ya que son aquellos capaces de moverse por la red atómica [Figura 2].

La banda de valencia E_V es aquella que contiene aquellos electrones en estado estable en su último nivel energético o en la última capa del átomo. La banda de conducción se ocupa por electrones energéticamente liberados de los orbitales en donde inicialmente se encuentran más cerca del núcleo de sus respectivos átomos. Al ganar energía en forma de calor, potencial eléctrico, campo magnético, o una longitud de onda, los electrones pueden moverse a lo largo de la estructura con facilidad de forma libre. Así mismo, son los responsables de las transiciones de energía en forma de emisiones de luz, vibraciones, calor o el flujo eléctrico a lo largo del material. Finalmente, la banda prohibida se refiere al espacio que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción [Kittel 2012, Omar 2014]. Este espacio representa la energía necesaria para que un portador sea capaz de liberarse desde una banda de valencia a la de conducción.

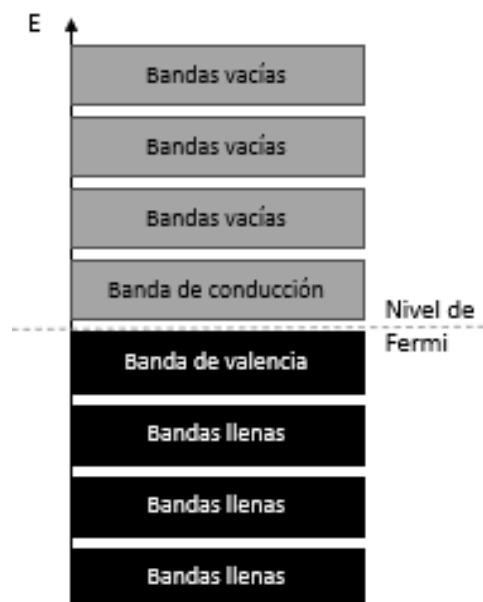


Figura 2. Diagrama de bandas simplificado

Los **metales** son materiales en donde su banda de valencia y su banda de conducción se superponen, por lo tanto, no contienen una banda prohibida. Esto permite que los electrones de este material tengan un movimiento libre a lo largo del material. Esto se

ve reflejado en sus propiedades físicas, como la capacidad para conducir tanto la electricidad como el calor con facilidad [Peltzer 2021].

Los **aislantes** son materiales con una amplia banda prohibida, por lo que difícilmente sus electrones pueden realizar transiciones desde los orbitales de valencia hacia la E_C , aún ante la excitación del material. Esto se ve reflejado en sus propiedades que limitan el movimiento de los electrones, por ej., por su baja conductividad eléctrica y térmica [Peltzer 2021]. La diferencia entre estos dos se puede apreciar en la figura 3.

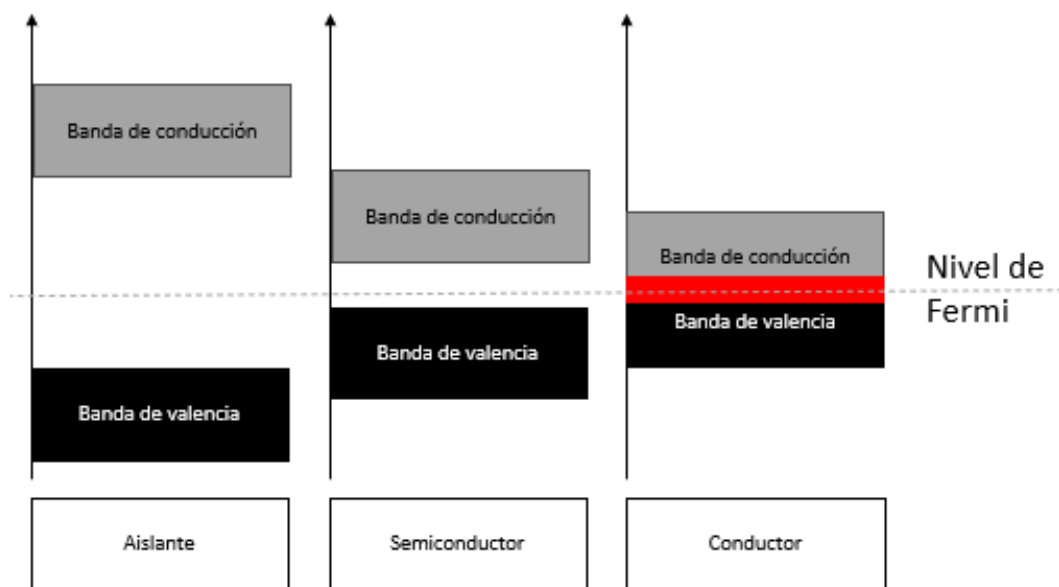


Figura 3. Bandas de conducción y de valencia dependiendo si son aislantes, semiconductores y conductor.

Los semiconductores y los aislantes tienen características similares entre ellos. Esta semejanza está basada en que ambos tienen bandas prohibidas que separan a la banda de valencia con la de conducción. La diferencia más importante entre estos materiales es que la anchura de la banda prohibida es suficientemente menor para los semiconductores, permitiendo así a los electrones moverse desde la E_V hacia la E_C bajo ciertas condiciones específicas. En otras palabras, los semiconductores son materiales que presentan conductividad, pero bajo ciertas condiciones de excitación, como puede ser a partir de un aumento de temperatura, cierta longitud de onda o cierto potencial eléctrico con la energía de al menos el valor de su E_g . Bajo ciertas condiciones, se pueden comportar de manera similar a los conductores. Si la banda

de valencia es mayor que los 4 eV se pueden considerar como un material aislante [Christmann 1988].

5.2.1. Impurezas en semiconductores

Pensando en una estructura cristalina ideal, todos los átomos en una red comparten sus electrones con sus vecinos más cercanos, para formar enlaces y mantener la estabilidad de la estructura. Cuando se cambia uno de los átomos de la estructura original por un átomo diferente, a éste se le llama **impureza**. Las impurezas generan un cambio en la densidad de carga total contenida en un cristal. forma en la que los electrones se encuentran distribuido a lo largo de la estructura, en algunas ocasiones este nuevo átomo le brindara a la estructura un electrón extra que queda ligado débilmente al átomo. Este átomo tiene una carga ligeramente negativa causada por la presencia de este electrón sin enlazar, y justamente por esta carga, que proporciona este electrón, a este tipo de impureza se le llama tipo n [Figura 4].

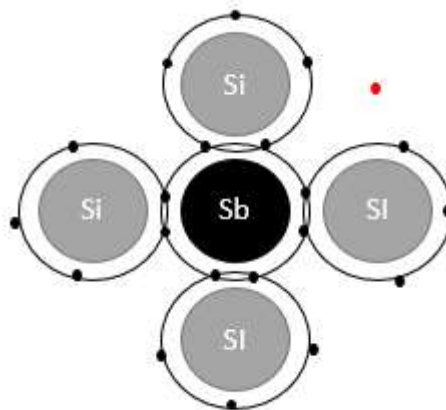


Figura 4. Enlace con carga positiva en un dopaje de silicio con antimonio tipo n

Este electrón no forma parte de la estructura, y tiene una energía más alta que la de los presentes en la banda de valencia, acercándose más a la banda de conducción dentro de la banda de valencia del material original, teniendo una energía E_d cercana a la banda de conducción. Como estos electrones están cercanos a la energía necesaria para la banda de conducción, es muy fácil excitarse y que brinquen.

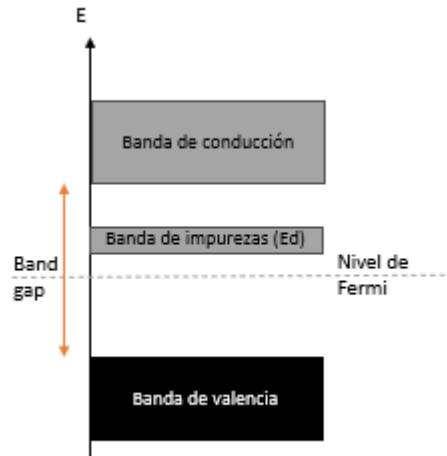


Figura 5. Banda de valencia con impurezas tipo n.

Por otro lado, si reemplazamos el átomo del material por uno que cuenta con un electrón menos que en la estructura original, la situación sería similar a la anterior pero no igual. La falta de este electrón dejaría un “hueco” en las uniones y en la estructura ya mencionada, lo que añade un nuevo nivel de energía (E_a) cercano a la banda de valencia, creando un estado permitido para los electrones que se encuentran en la banda de valencia. Este tipo de impureza se le llama tipo p por la carga positiva que proporciona esta falta de electrón en la banda de valencia [Figura 6 y 7].

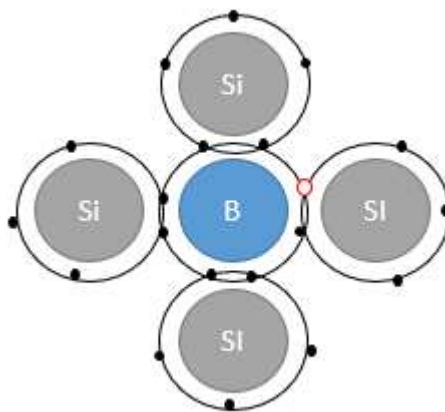


Figura 6. Enlace con carga negativa en un dopaje de silicio con boro tipo p

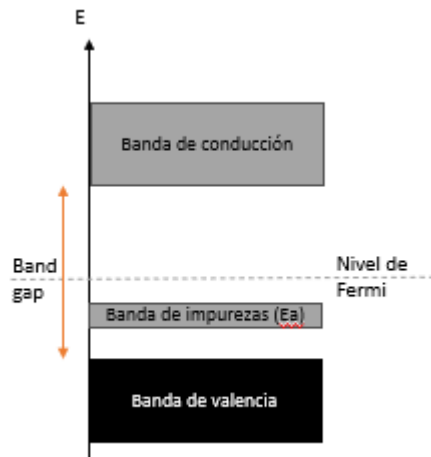


Figura 7. Banda de valencia con impurezas tipo p.

Nosotros podemos definir a la conductividad de un sensor con la siguiente ecuación:

$$\sigma = (n \mu_e q) + (p \mu_h q) \quad (7)$$

Donde q es la carga del electrón, n y p (por su respectivo tipo de carga) las densidades de electrones y los huecos, y con sus correspondientes movilidades como μ_e y μ_h . En un material perfecto la cantidad de electrones y de huecos en el material debería ser la misma, pero cuando dopamos ese material obtenemos la habilidad de modificar estos factores. Lo más interesante de esto es que podemos modificar el material en muchísimas configuraciones, ya que podemos añadir diferentes átomos como dopantes y diferente proporción de éstos, alterando su conductividad.

5.3. ZnO

A lo largo de los últimos años los semiconductores basados en óxidos metálicos han sido altamente estudiados por sus propiedades y su sensibilidad a distintos tipos de gases, de igual manera llama la atención sus aplicaciones en este campo ya que su bajo costo de producción y su método de fabricación tiende a ser sencillo comparado con otros procesos industriales. La sensibilidad de estos compuestos se ve afectada por el desarrollo de nanoestructuras en 1D, ya que la interacción con el gas deseado se ve maximizada mediante una mayor área de interacción, y por otro lado su estabilidad térmica y química les proporcione una ventaja al exponerlo a diferentes medios [Huang 2001, Wan 2004, Arafat 2012].

Hoy en día se han investigado óxidos metálicos en diferentes dimensiones (usando nanotecnología) y en varias configuraciones. Materiales como son el óxido de zinc, óxido de titanio (IV), óxido de estaño (IV), óxido de indio (III) y el óxido de cobre, son ejemplos de materiales que han sido trabajados y estudiados con el objetivo de ver los beneficios que estas nuevas estructuras de materiales pueden tener. Estas estructuras y su método de creación pueden variar los resultados obtenidos, por lo tanto, cada una de estas características diferentes les dan propiedades nuevas las cuales requieren estudio. Es importante considerar que estos materiales tienden a tener un espesor muy pequeño cuando se compara con el ancho y largo del mismo. Es por eso por lo que estos materiales se depositan en otras estructuras más gruesas denominadas sustratos.

El óxido de zinc es un material altamente usado en las últimas décadas por sus aplicaciones como semiconductor. Sus propiedades han sido estudiadas desde muy temprana época del desarrollo de los semiconductores, pero su uso en los dispositivos electrónicos ha sido moderado por la falta de control que se tiene sobre su conductividad eléctrica. Esto se debe a que el óxido de zinc se encuentra casi siempre como un semiconductor tipo n [Nickel 2005, Jagadish 2011, Janotti 2009].

A lo largo de los años, los métodos de creación de los cristales de óxido de zinc han ido evolucionando y mejorando, usando diferentes métodos para hacer nanoestructuras, generando sustratos y capas del material con diferentes propiedades de uso. Esto revivió el uso del óxido de zinc como en la electrónica y en la óptica. De igual manera el desarrollo de teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) ha contribuido a un entendimiento más avanzado de la razón por la que el óxido de zinc es un semiconductor tipo n por naturaleza, y los posibles efectos de dotarlo con otros compuestos para sus posibles capacidades como un semiconductor tipo p [Janotti 2009].

Este material presenta una estructura cristalina tipo wurtzita con una celda unitaria hexagonal con parámetros de red $a=3.25 \text{ \AA}$ y $c=5.2 \text{ \AA}$, con su relación $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6333$ [Figura 8].

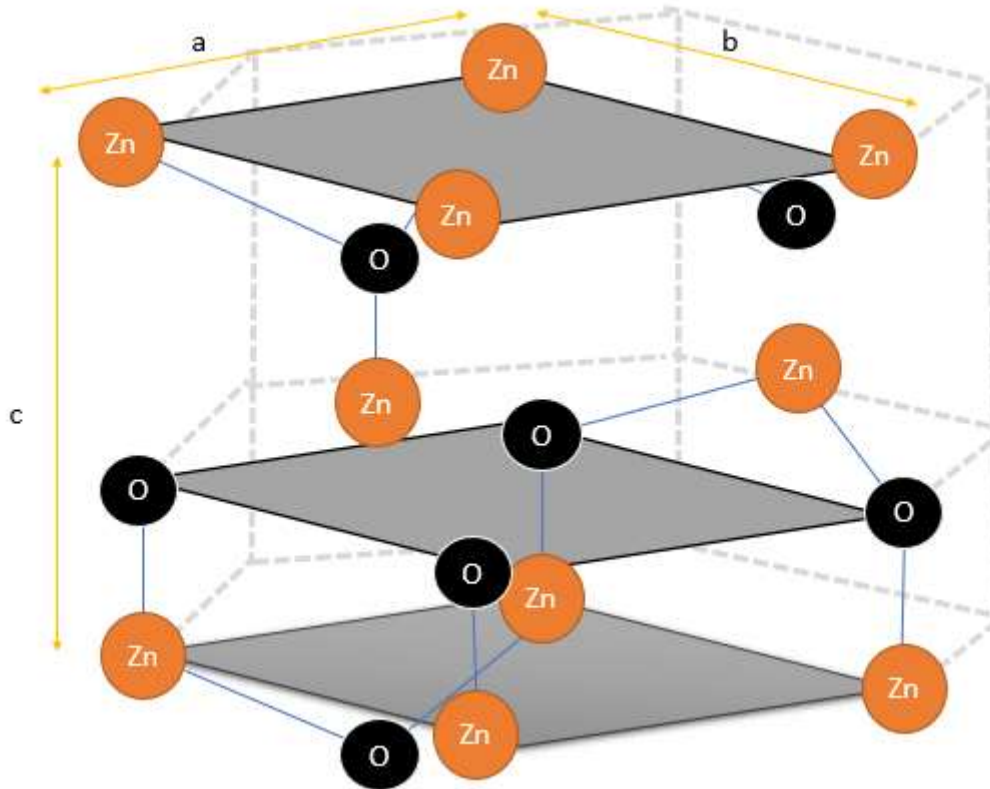


Figura 8. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO. (Adaptación de Hussain 2008).

El band gap del ZnO es de 3.44 eV, y este puede llegar a 3.37 eV a bajas temperaturas. [Mang 1995]. Esto le permite tener aplicaciones optoelectrónicas en un cierto rango de espectro ultravioleta y del azul visible. La conductividad del óxido de zinc se ve altamente afectada por el contacto con diversos gases. Hoy en día se usa limitadamente en la detección de productos caducados, esto por una alta sensibilidad a la trimetilamina (presente en el hedor de los productos descompuestos) [Hussain 2008]. El uso de técnicas para generar nano cristales aumenta estas propiedades por el incremento del área de contacto con los gases a detectar (como ya fue mencionado). De igual manera, otros semiconductores pueden usar diferentes dopantes para cambiar el band gap del óxido de zinc. Usando magnesio o cadmio es posible incrementar o disminuir respectivamente ligeramente el band gap, dejándolo en un valor de 2.3 a 4.0 eV (esto en concentraciones dopantes moderadas) [Makino 2001].

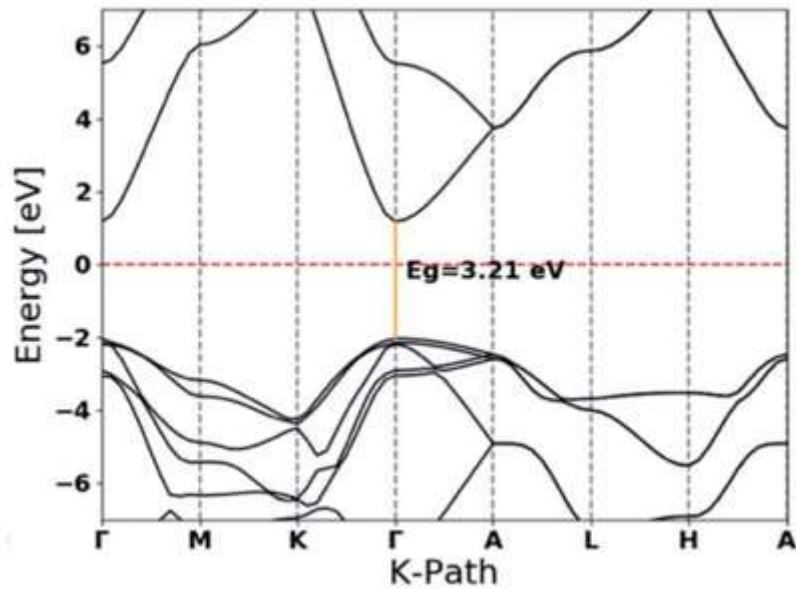


Figura 9. Diagrama de bandas calculado de óxido de zinc con estructura de wurtzita [Davis, K, Reproducida de *RSC Adv.*, 2019,9, 14638-14648 con permiso de la *Royal Society of Chemistry*].

El óxido de zinc tiene un gran potencial para aplicaciones de onda corta en dispositivos optoelectrónicos. Para que estos funcionen en el mercado se deben desarrollar semiconductores de tipo n y p de buena calidad. Esto se ha visto frenado por la dificultad de dopar el material en su forma p. Está no es una característica inusual, hay otros materiales los cuales tienen dificultad para doparse de ambas maneras, como son el ZnO, GaN, ZnS y ZnSe que se dopan de manera relativamente sencilla a semiconductores tipo n, mientras que el dopaje tipo p es complicado de obtener. De igual manera el ZnTe es sencillo de dopar tipo p, pero no tipo n.

Un semiconductor tipo n dopado con óxido de zinc es relativamente muy sencillo de conseguir. Primero que nada, se ha reportado al ZnO como un tipo n de manera natural. Este compuesto puede ser dopado tipo n con elementos del grupo-III de la tabla como sustituto en el compuesto del Zn y de igual manera usar elementos del grupo-VII como el cloro (Cl) y el yodo (I) como sustituto del oxígeno (O).

Como fue mencionado anteriormente es muy complicado obtener una versión dopada de ZnO que sea tipo p. el problema del dopaje tipo p puede surgir de varias razones tales como, el nivel de aceptores puede ser tan profundo que hay baja excitación térmica en la banda de valencia, baja solubilidad en el dopante o introducir un proceso

auto compensado el dopaje. Aun así, los intentos para recrear ZnO tipo p son varios por las aplicaciones que podría llegar a tener. Se ha encontrado en la literatura que elementos del grupo-I tienen solubilidad dentro del material, como son el litio (Li), el sodio (Na) o el potasio. Aun así, no son efectivos para generar una variante de ZnO tipo p.

5.3.1. *Estados de defecto superficiales*

Cuando hablamos de estructuras cristalinas generalmente hacemos referencias a estas como si fueran un conjunto de átomos en una organización perfecta, cuando la realidad no es así. Todas las estructuras cristalinas tienen defectos y se requiere tomarlos en cuenta para hacer un análisis más profundo ya que estos pueden proporcionar a nuestros materiales otros tipos de propiedades diferentes a los esperados. Entre los principales defectos destacan los puntuales (generados en un solo punto en la estructura, generalmente un solo átomo faltante en la red cristalina), los lineales (cuando desaparece o se genera una línea de átomos en la estructura) o bidimensionales (cuando dos estructuras de línea en diferentes direcciones ocurren).

Entre estos defectos destaca uno, el defecto superficial. Al crecer el cristal este llegará en algún punto al borde o límite de este, esto se debe a que el material no tiene longitud infinita en todas direcciones. En el caso del óxido de zinc interactuando con el hidrógeno es importante considerar este defecto ya que hay estudios que muestran que el hidrógeno en los defectos superficiales puede incorporarse a la estructura cristalina. Cuando hay un átomo faltante de Zn en la superficie el hidrógeno ocupa su lugar, formando un enlace con los oxígenos circundantes, esto se cree que es importante ya que se asume que es una de las razones por las cuales el Zn es semiconductor tipo n.

5.4. **Pd**

De todos los metales que interactúan con el hidrógeno, el que se destaca por excelencia es el paladio (Pd). Este interés está basado en la gran solubilidad y movilidad que tiene el hidrógeno al estar en contacto con el paladio además de su capacidad para absorber grandes proporciones de volumen de hidrógeno a temperatura y presión ambiente para formar hidruro de paladio.

El paladio es un metal de transición que es blando, dúctil y maleable. Este mismo tiene una estructura tipo fcc con un parámetro de red de 0.3890 nm (298 K); cabe mencionar que la estructura del paladio ante la absorción del hidrógeno, la red sufre una expansión isotrópica conservando su estructura fcc (cambiado su parámetro de red a 0.3894 nm). Comparado con otros metales que requieren mayores concentraciones de hidrógeno, una mayor presión o temperatura para formar hidruro de ese compuesto que lo absorbe, el paladio lo hace con mucha facilidad. Esto se debe a que los átomos absorbidos de hidrógeno son colocados en los sitios octaédricos intersticiales de la estructura FCC que forma el paladio [Flanagan 1991].

Actualmente el paladio es altamente aplicado para procesos químicos los cuales requieren la disociación de los átomos de hidrógeno y se han estudiado sus posibles aplicaciones para la contención de este. En el área de contención el paladio se mantiene al margen ya que, comparado con otros sistemas, el uso de paladio aumentaría el precio considerablemente. Aun así, el uso de la nanotecnología tiene potencial para convertirse en una herramienta clave para la ya mencionada transición a la economía del hidrógeno.

5.4.1. Catálisis de paladio

Aunque, como ya fue mencionado, la reacción que sucede para proporcionar electrones al óxido cristalino sucede de manera automática, es posible acelerar esta reacción mediante el uso de un catalizador. Esto sucede porque todas las reacciones químicas ocupan un mínimo de energía que se puede ver afectada por la presencia de otros compuestos. Un ejemplo de esto es que el gas de cocina no tiene una ignición de manera automática por cuenta propia, este necesita un mínimo de energía como es una flama o una chispa para empezar la reacción, una vez empezada la reacción la misma energía liberada hace que reaccione en cadena. El uso de un catalizador disminuye esta cantidad de energía potencial mínima a alcanzar para empezar la reacción en cadena.

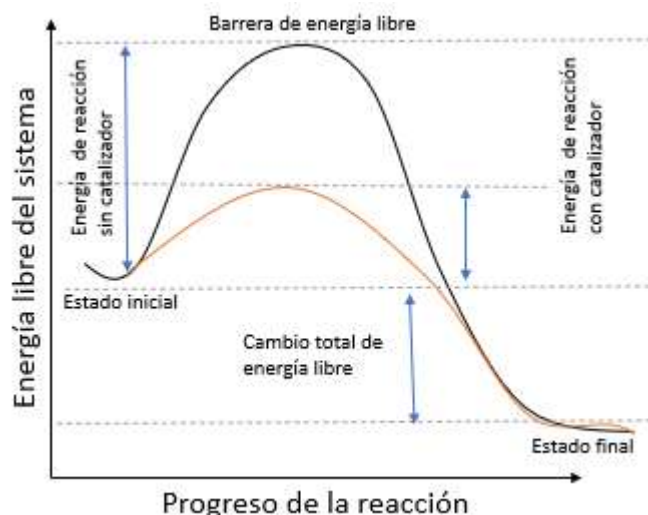


Figura 10. Energías de reacción necesarias con y sin catalizador [Wade 2017, p. 143. Adaptada con permiso de Editorial Pearson]

El paladio cumple esta función en el proceso ya mencionado. Como es muy conocido, el paladio es usado en muchos procesos químicos e industriales ya que cuenta con la única propiedad de absorber grandes cantidades de hidrógeno respecto a su peso y dividir al hidrógeno usando la siguiente reacción:



Acelerando de esta manera la incorporación de los electrones a las vacancias existentes en el óxido de zinc. Esto es relevante ya que se observa en la literatura el uso de paladio en componentes anteriormente estudiados para la detección de hidrógeno. Esto se debe a que la sensibilidad del dispositivo se ve altamente influenciada por la exposición del óxido de zinc en velocidad, cantidad y tiempo de exposición. Si cualquiera de estas proporciones aumenta, el dispositivo tendrá una respuesta, que, para las mediciones mencionadas, son muy relevantes.

5.5. ITO

Las capas de óxido de indio dopado con estaño (ITO) es un óxido de alta conductividad comúnmente usado en varias aplicaciones como pantallas, sensores y celdas solares, esto se debe a sus propiedades como buen conductor eléctrico y su transparencia óptica. El band gap de las capas ITO incrementa con la temperatura mostrando un valor máximo a los 250.8 °C teniendo un valor de (3.89 eV) [Antony

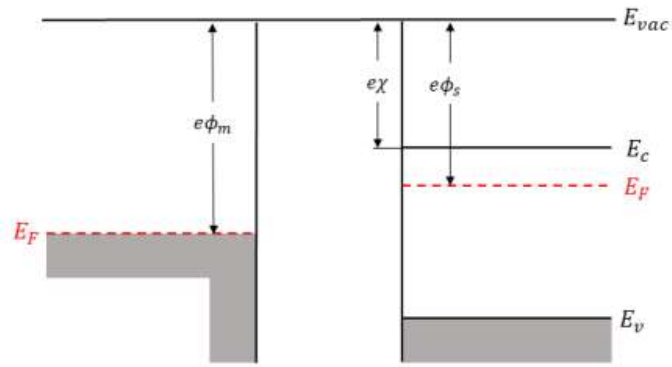
2014]. Este tiene una función del trabajo de 4.7 eV y una resistencia eléctrica de $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Es necesario considerar estas características tanto para diseñar adecuadamente el dispositivo sensor, sobre todo en su contacto con el óxido semiconductor, como para asegurar una adecuada caracterización eléctrica de nuestros dispositivos, la cual se puede ver afectada al pinchar accidentalmente la capa semiconductor.

5.6. Contactos metal-semiconductor

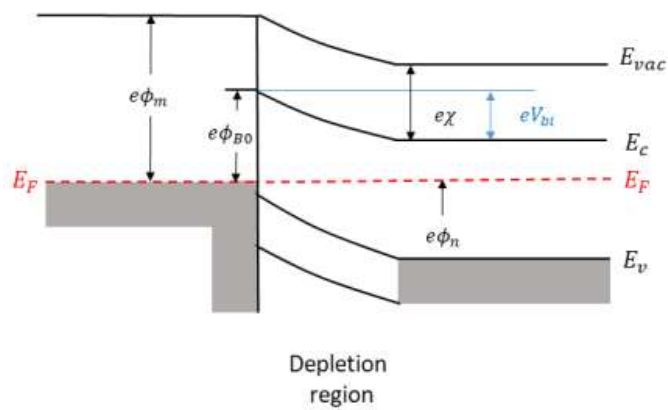
Uno de los primeros dispositivos usados a principios del siglo 20 era el diodo metal-semiconductor. Este diodo es un punto de contacto en donde, como su nombre lo menciona, entran en contacto la parte del semiconductor de un dispositivo con un metal.

5.6.1. Uniones Schottky

Cuando hablamos de un diagrama de bandas perfecto de un metal y de un semiconductor se usa como punto de referencia el nivel del vacío. En la figura 11 podemos observar este diagrama con su respectiva comparación al vacío. El parámetro que representa la función de trabajo del metal (medida en voltios) es ϕ_m , de la misma manera el usado para la función del trabajo de semiconductor ϕ_s y por último χ corresponde a la afinidad electrónica. La figura nos representa como es que la función del trabajo del metal es más alta que la del semiconductor. Antes del contacto, el nivel de Fermi en el semiconductor es mayor que el del metal. Para que el modelo de diagrama de bandas de un metal-semiconductor en equilibrio térmico sea ideal el nivel de Fermi debe de ser una misma constante en ambos materiales. Cuando la energía de Fermi se alinea energéticamente para alcanzar un equilibrio térmico hay un desplazamiento de la energía de vacío que la función de trabajo del metal y la afinidad del semiconductor no cambia, causado por una zona de átomos cargada causada por el desplazamiento de electrones de mayor energía del semiconductor a un estado de menor energía en el metal.



(a)



(b)

Figura 11. Diagrama de bandas de un metal y un semiconductor aislados (a) y en contacto (b) para $\phi_m > \phi_s$ [Villagomez 2022]

El parámetro ϕ_{B0} es la altura de la barrera ideal del contacto entre los dos materiales. Está se puede calcular mediante la siguiente ecuación.

$$\phi_{B0} = (\phi_m - \chi) \quad (9)$$

En el lado del semiconductor el V_{bi} es la barrera de potencial. Está barrera de potencial es un punto límite para los electrones en la banda de conducción tratando de pasar al metal. Este está dado por

$$V_{bi} = (\phi_{B0} - \phi_n) \quad (10)$$

donde V_{bi} está en función del dopado de semiconductor.

Este tipo de contacto es nombrado barrera tipo Schottky, que se identifica por el potencial de barrera de los electrones en el metal tratando de moverse en los semiconductores.

5.6.2. *Contacto óhmico*

De la misma manera, en el caso en donde el semiconductor tiene una energía de fermi más alta que la del metal. El gráfico es similar, pero mantiene un proceso ligeramente diferente. Aquí la carga se acumula en la zona del lado del semiconductor, no tienen una barrera de potencial que necesitan brincar. Este es un contacto tipo Óhmico, una unión de baja resistencia que provee conducción en ambas direcciones entre metal y semiconductor.

5.6.3. *Detección de hidrógeno disuelto por unión metal-semiconductor*

Hoy en día se han investigado óxidos metálicos en diferentes dimensiones (usando nanotecnología) y en varias configuraciones. Materiales como silicio, el óxido de zinc, óxido de titanio (IV), óxido de estaño (IV), óxido de indio (III) y el óxido de cobre, son ejemplos de materiales que han sido trabajados y estudiados con el objetivo de ver los beneficios que estas nuevas estructuras de materiales ya conocidos. Estas estructuras y su método de creación pueden variar los resultados obtenidos, por lo tanto, cada una de estas características diferentes les dan propiedades nuevas las cuales requieren estudio. Es importante considerar que estos materiales tienden a tener un espesor muy pequeño cuando se compara con el ancho y largo del mismo. Es por lo que estos materiales se depositan en otros componentes más gruesos denominados sustratos.

En general, los sensores basados en un semiconductor óxido-metálico se definen por la capacidad de adsorción de un gas en la superficie de los materiales, lo que provoca un cambio en la función de trabajo o en la resistencia eléctrica en el semiconductor. De acuerdo con el tipo de carga mayoritaria, éstos pueden ser: tipo-n (exceso de electrones) y tipo-p (exceso de huecos). De igual manera los gases a detectar se pueden dividir en dos tipos: reductores y oxidantes [Arafat 2012]. Cuando un

semiconductor tipo-n se encuentra con un gas reductor en su superficie, éste dona electrones al semiconductor, generando un decremento en la resistividad del semiconductor, es decir, un aumento en su conductividad, tal como se muestra en la Figura 12 (izquierda superior e inferior), para el caso de Si tipo n e hidrógeno.

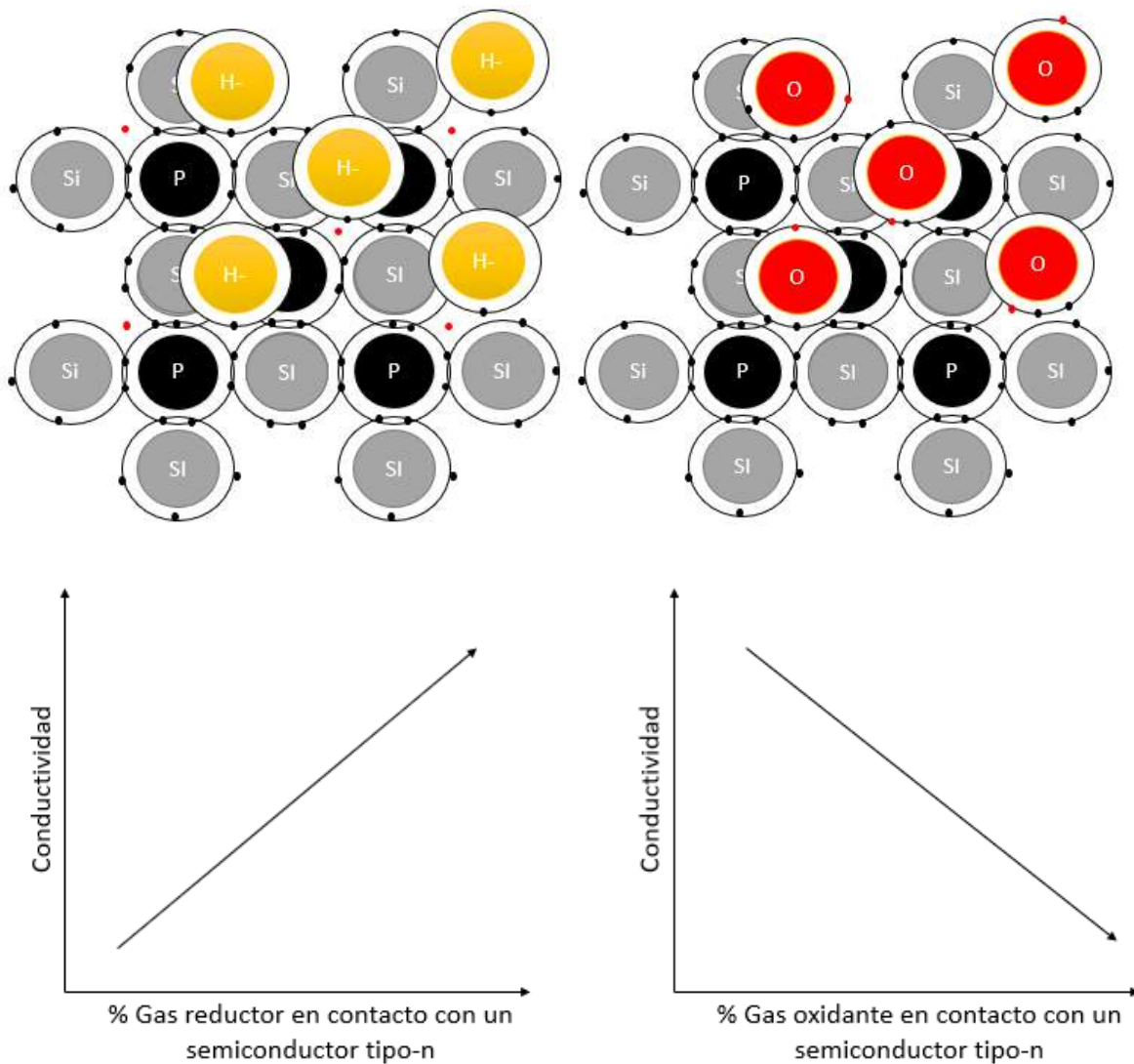
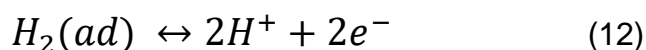
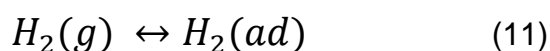


Figura 12. a) Diagrama de un semiconductor tipo-n ante un gas reductor y un gas oxidante.

b) Cambio de la conductividad en la presencia de gases reductores u oxidantes para un semiconductor tipo-n.

El hidrógeno, al ser un gas reductor, proporciona electrones al sistema mediante la siguiente reacción:



Donde H(ad) es el hidrógeno absorbido. Como se indica en la Eq. 12, el hidrógeno se protona y dona los electrones a la estructura cristalina, quienes ocupan el espacio en las vacancias existentes y cambian la concentración total de los portadores. Por tanto, la conductividad del semiconductor se modifica de acuerdo con la ecuación 7 (ecuación de la resistividad en 5.2.1).

Ante la presencia de un gas oxidante, en un semiconductor tipo-n sucede un efecto similar, aunque opuesto comparado con el gas reductor. Cuando el gas recibe electrones por parte del semiconductor, aumenta las vacancias en este, generando un decremento en la conductividad, tal como lo muestra la Figura 12 (derecha superior e inferior).

Con semiconductores tipo-p sucede un efecto inverso con respecto a los un tipo-n. Esto se debe a que los huecos son portadores mayoritarios en este tipo de semiconductores, contrario al tipo-n. La conductividad de los huecos se ve beneficiada por el aumento de vacancias que genera su contacto con un gas oxidante; mientras que su conductividad se ve disminuida por el contacto con un gas reductor , contrario a un tipo n.

6. Metodología experimental

6.1. Reactivos

En este estudio se emplearon los siguientes reactivos que se describen en la Tabla 4:

Tabla 4. Reactivos usados durante la metodología experimental

Reactivos	Concentración	Cantidad	Proveedor
Acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO) \cdot 2H_2O$)	$\geq 98\%$	0.26 g	Sigma - Aldrich
Etanol (CH_3CH_2OH)	$> 99\%$	2 ml	Jalmek
Dietanolamina ($((CH_2CH_2OH)_2NH)$)	$\geq 99\%$	3 gotas	Merck Millipore
Hidróxido de potasio (KOH)	90%	9.646 g	Sigma - Aldrich
Nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$)	98%	6.043 g	Sigma - Aldrich

La síntesis de los nanoalambres de ZnO se llevó a cabo mediante el **método hidrotermal**. Este método se basa en el depósito químico húmedo del ZnO, ampliamente usado para realizar depósitos de múltiples óxidos ya que es de bajo costo puesto que no requiere infraestructura sofisticada ni procesos a altas temperaturas, además que se considera sustentable por la baja toxicidad de los precursores que se utilizan en este proceso.

6.2. Limpieza de sustratos

Las muestras fueron preparadas sobre sustratos de óxido de titanio y estaño (ITO) de Sigma-Aldrich, con un espesor de 60 nm. Los sustratos fueron cortados (1.5 x 1.5 cm) con punta de diamante, y limpiados en baño ultrasónico a 50 W utilizando agua desionizada, acetona e isopropanol durante 15, 10 y 15 minutos, respectivamente. Por último, son secados con aire a presión, a temperatura ambiente

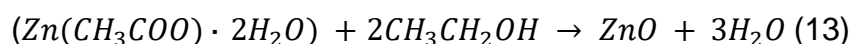
6.3. Depósito de la capa semilla

6.3.1. Muestras sin paladio

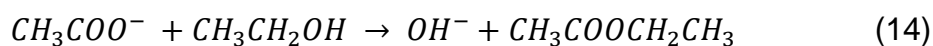
La solución semilla es preparada mezclando 0.26 gramos de acetato de zinc dihidratado ($Zn(CH_3COO) \cdot 2H_2O$) con 2 mililitros de etanol por veinte minutos con agitador magnético. Como estabilizante, se añaden lentamente 3 gotas de dietanolamina ($C_4H_{11}NO_2$, DETA) a partir de los primeros 20 minutos de agitación.

Dicha solución semilla es depositada sobre los sustratos por spin coating a 6000 r.p.m. durante 40 segundos utilizando una pipeta y asegurándose de que la solución cubra toda el área del sustrato. Esta técnica utiliza la fuerza centrífuga y la viscosidad de un fluido para hacer el depósito de películas delgadas, y normalmente se lleva a cabo utilizando disolventes volátiles. Una vez depositada la solución, los sustratos fueron sometidos a tratamiento térmico a 500 °C durante 2 horas, utilizando una rampa de 30 minutos en un horno Prendo MF-3R.

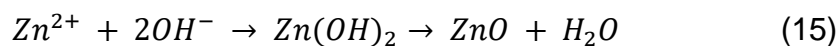
La formación de la capa semilla se da a través la siguiente reacción (Eq. 13) [Vences 2022, Park 2016]:



Esta reacción implica otras reacciones de acoplamiento. Primero tenemos que tomar en cuenta la esterificación entre CH_3COO^- y el etanol que produce aniones de OH^- :



Los aniones de OH^- reaccionan con los cationes de Zinc (Zn^{2+}), formando primero hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$), los cuales se descomponen posteriormente en cristales de ZnO.



6.3.2. Con paladio

La capa semilla se fabrica siguiendo el procedimiento de la sección anterior (6.2.1). Una vez terminados los 20 min de agitación posterior y previo a introducir la dietanolamina se añaden 0.02 gr de paladio en polvo. Se mantiene en agitación por 20 min más, para posteriormente hacer la deposición sobre los sustratos usando spin coating con las mismas condiciones que las muestras sin Pd: 6000 r.p.m., 40 seg utilizando una pipeta y asegurándose de cubrir completa y uniformemente toda el área del sustrato por la solución.

6.4. Síntesis de nanopilares de ZnO

Para preparar el baño químico, 9.646 gr de hidróxido de potasio (KOH) y 6.043 gr de nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) se disuelven por separado en 40 ml de D.I. H_2O dentro de un vaso de precipitados de 50 ml y 100 ml, respectivamente, y se deja agitar por 15 min a temperatura ambiente. Se añade la solución de hidróxido de potasio dentro del vaso que contiene la solución de nitrato de zinc sin interrumpir la agitación por 20 min más o hasta que la solución se torna completamente transparente. El vaso con la solución resultante es después introducido dentro de otro vaso de precipitados de 250 ml y se rellena el volumen entre ambos vasos con 75 ml de agua. Los sustratos son introducidos a la solución con la capa depositada hacia abajo con ayuda de un soporte, el vaso con la solución se tapa utilizando papel aluminio y el vaso de 250 ml con agua de igual manera fue tapado con aluminio.

El calentamiento de la solución se realiza bajo agitación constante hasta alcanzar 80 °C que es la temperatura óptima de nucleación del ZnO. A partir de este momento se mantiene la temperatura constante, durante el tiempo que se deseen fabricar las nanoestructuras de ZnO, tomando en cuenta que sus dimensiones dependerán del tiempo de crecimiento. En este trabajo se consideraron 2 tiempos de crecimiento, que son de 10 min y de 30 min. Una vez alcanzado este tiempo, el proceso de síntesis a partir de la disminución de temperatura del setup. Cuando el sistema alcanza la temperatura ambiente, los sustratos son retirados del baño, se enjuagan con H_2O desionizada y se dejan secar en aire, a condiciones ambiente.

6.5. Métodos de caracterización

Se realizaron dos tipos análisis para la caracterización de las muestras: morfológico y eléctrico. Esto, de acuerdo con la aplicación que se plantea en esta tesis, que es sensores electrónicos. Morfológicamente, se realiza un análisis MEB y EDX, mientras que eléctricamente, se lleva a cabo la caracterización corriente-voltaje (I-V).

6.5.1. *Microscopio electrónico de barrido, MEB*

La caracterización por microscopía electrónica de barrido o MEB (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) es una técnica de caracterización en donde se hace incidir un haz de electrones sobre el material que se quiere observar. Esta técnica nos proporciona información sobre el tipo de material y su morfología, así como, su composición y concentración química a partir del barrido y recolección de señales provenientes de las interacciones ocasionadas por los electrones incidentes con los electrones del material que se quiere analizar. El haz de electrones del microscopio es emitido mediante un filamento emisor, estos son acelerados con una diferencia de potencial aplicado. Dependiendo de la interacción y posición del rayo de electrones, se producen 2 diferentes tipos de electrones, **secundarios** que provienen de la dispersión inelástica, y la retrodispersados que provienen de una dispersión elástica. Ambos generan diferente tipo de información del material, así como resoluciones dependiendo del tipo, espesor y profundidad de las muestras. Los primeros nos proporcionan más información proveniente del contacto con la superficie, mientras que los electrones de retrodispersión nos dicen la composición de lo analizado. [Goldstein 2012].

El equipo MEB del Laboratorio de Microscopía (LaMic) de la ENES Morelia en donde se llevó a cabo esta caracterización se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido en emisión termoiónica con filamento de tungsteno JEOL JSM-IT300 ubicado en el laboratorio de microscopía, LaMIC, ENES Morelia.

6.5.2. *Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDX*

La espectroscopia de EDX (por sus siglas en inglés, Energy dispersive x-ray spectroscopy) es una técnica ampliamente usada por su análisis detallado por la composición química y análisis elemental. Esto es logrado mediante la incidencia electrones de alta energía con los electrones centrales del átomo, provocando que ambos electrones, salgan de la estructura del átomo, dejando una vacancia que requiere un desplazamiento de un electrón en un estado de mayor energía pasar a uno de menor energía. El desplazamiento del electrón a una banda de menor energía requiere que se emita la diferencia de energía entre los dos estados mediante fotones, provocando una emisión característica diferente para cada átomo. Este método nos proporciona información sobre los átomos y la cantidad de composición en la muestra proporcionada. En ocasiones el exceso de energía en el átomo no se ve modificado por el movimiento de un átomo, sino por emisión de rayos X. Esta emisión también

nos proporciona información ya que cada elemento tiene su emisión característica, lo que nos dice la composición de la muestra.

La emisión de rayos X es una herramienta muy poderosa que permite un análisis mucho más preciso sobre la composición química de los materiales. Otras técnicas que funcionan de igual manera con los rayos X son la microscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía de absorción de rayos X (XAS) o microscopía de rayos X sintonizada (SXRF). La mayoría de las técnicas de microscopía usan un haz de electrones para incidir electrones de alta energía en los átomos del material que se quiere analizar, esta interacción es la que provoca la emisión característica de rayos X que posteriormente puede ser analizada por los diferentes métodos.

6.5.3. *Eléctrica: corriente-voltaje*

La caracterización corriente-voltaje I-V es un método usado para estudiar los mecanismos de transporte de carga presentes a través de las muestras conformadas por cierta combinación de materiales, y con una arquitectura definida a partir de uniones. En esta técnica, a partir de un diferencial de potencial se hacen pasar portadores de carga, electrones y huecos, a través del dispositivo tanto para garantizar el adecuado funcionamiento de éste, como para identificar las fugas debido al proceso tecnológico. Al unir un material semiconductor con un metal, esta técnica es útil para verificar la presencia de barreras de potencial, asegurándonos así del tipo de contactos en nuestro dispositivo: óhmicos o Schottky

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica de las muestras de ZnO con y sin Pd, se realizan mediciones de voltaje con un barrido de +10 a -10 V, y de reversa con un barrido de -10 a 10 V, con pasos de 0.2 V. Para ello, se emplea una fuente de voltaje SMU 2400 marca Keithley, a temperatura ambiente.

Como primer paso se evalúan los contactos ITO-ITO utilizando las puntas de medición a base de una aleación de Au:Wg, esto a manera de prueba como se muestra en la Figura 14 (izquierda). Luego, se realiza la verificación de contacto utilizando un setup para sujetar y fijar la muestra a partir de conectores pinza plana-caimán modificados en LAIDEA. Posteriormente, una pinza plana es contactada con el ZnO (con y sin Pd) mientras que la otra se mantiene contactada al ITO, Figura 14 (derecha).

La caracterización eléctrica se realiza con estas 2 configuraciones de conexiones, y con las siguientes condiciones de medición de las muestras: (i) secas en presencia de aire; (ii) con agua desionizada - 3 gotas sobre las nanoestructuras -; (iii) con agua hidrogenada a partir de algas - 3 gotas -; y (iv) sumergidas en agua hidrogenada a partir de algas.

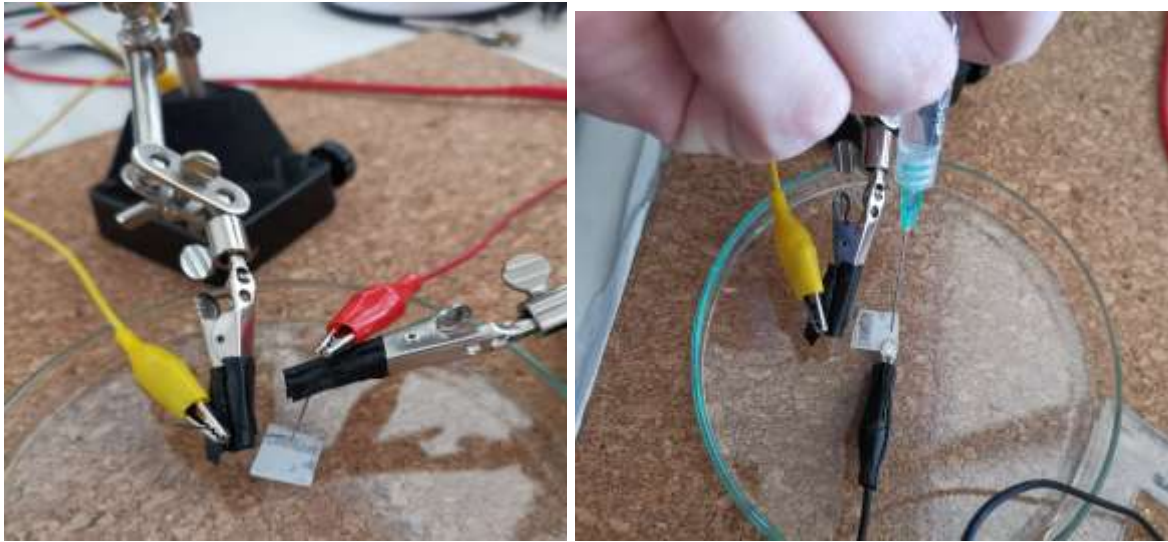


Figura 14. Set-up de medición eléctrica. Izquierda: Verificación de contacto ITO-ITO. Derecha: Caracterización del dispositivo a partir del contacto ITO-ZnO NWs (con y sin Pd). Para las condiciones de medición (ii) y (iii), el agua se deposita con una jeringa.

Se analizaron un total de 5 muestras de nanoestructuras de ZnO, de las cuales 2 se fabricaron con Pd a un tiempo de crecimiento de 10 min; 2 con Pd a un tiempo de crecimiento de 10 min; y 1 simple, es decir, sin Pd a un tiempo de crecimiento de 30 min.

7. Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación, así como el análisis y discusión de estos. Se presenta el análisis morfológico y de composición realizados mediante MEB y la espectroscopia EDX, respectivamente, sobre las muestras fabricadas que se enlistan en la Tabla 5.

Respecto a la caracterización eléctrica, se reportan las mediciones, analizando cualitativamente el impacto de las nanoestructuras tanto las basadas en ZnO:Pd como las simples de ZnO para la detección de hidrógeno disuelto producido por con algas *Chlorella vulgaris*. Las mediciones hacen referencias a las 2 configuraciones de conexión, así como a las 4 condiciones de medición que son secas, con agua en la superficie de las nanoestructuras (D.I. e hidrogenada), y sumergidas en agua productoras de hidrógeno. En la tabla 5 podemos observar los crecimientos de las muestras, en donde A y B son las dos muestras usadas en el proceso.

Tabla 5. Muestras de ZnO NWs sintetizadas

Muestras	Tiempo de crecimiento	Pd en seedlayer (wt%)
10A, 10B	10 minutos	0.2%
30A, 30B	30 minutos	0.2%
30C	30 minutos	0

7.1. *Microscopio electrónico de barrido, MEB*

Se realizaron 4 análisis MEB sobre diferentes muestras. El primer análisis se realizó en las nanoestructuras ZnO:Pd con el objetivo de comprobar la morfología de los arreglos y la distribución del paladio en la muestra. Se aplica un haz de electrones sobre muestras con un crecimiento de 10 min después de alcanzar la temperatura de 73-75 °C, como consecuencia de la interacción obtenemos los electrones secundarios y los electrones dispersados. Usando un análisis EDX en combinación con el haz de electrones secundarios se comprobó que el Pd se encuentra distribuido uniformemente en el ZnO a lo largo de la muestra.

El segundo análisis se realizó sobre muestras con un periodo de crecimiento de 30 min, con el objetivo de sintetizar pilares de ZnO con una altura y anchura mayor, comparada con las fabricadas durante 10 min. Gracias a la técnica MEB, se verificó el impacto del tiempo en la morfología de las estructuras. Cabe mencionar que la interacción del hidrógeno sobre el ZnO dependerá directamente del tamaño de los arreglos de las nano y microestructuras, ya que, a mayor área de contacto, mayor interfaz de detección habrá. De igual manera se busca analizar si el paladio tiene algún efecto en el proceso de síntesis.

El tercer análisis se realizó mediante un ángulo inclinado de 60° para obtener un estimado de lo largo de las estructuras crecidas en 30 min. La muestra fue sujeta por dos cintas de cobre, en vez de una, para asegurar la descarga electrostática de las muestras por su exposición al haz de electrones. La figura 15 es una representación grafica de esto.

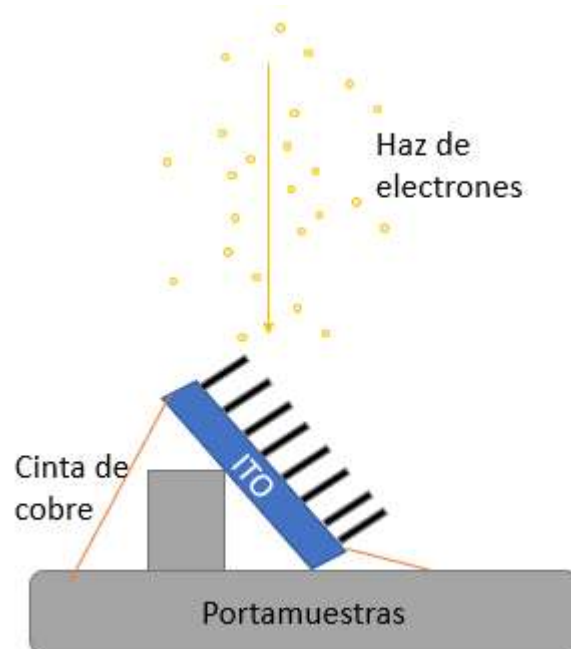


Figura 15. Representación gráfica de la colocación de la muestra en el equipo MEB. El haz de electrones incide sobre la muestra inclinada para generar la micrografía.

El cuarto y último análisis MEB se realizó sobre las nanoestructuras ZnO:Pd con crecimiento de 30 min para verificar el efecto del Pd en la morfología de las estructuras, la profundidad e incrustación.

7.2. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDX

Los análisis EDX se realizaron sobre el primer, segundo y cuarto análisis de la parte de MEB anteriormente descritos. Usando esta herramienta en conjunto con el MEB podemos determinar de forma específica la distribución del Pd sobre las muestras.

7.3. Resultados

7.3.1. Microscopio electrónico de barrido, MEB

En el primer análisis MEB realizado se obtuvieron las imágenes correspondientes a la capa semilla con granos de Pd, después de un crecimiento de 10 min. El objetivo es obtener información de los granos de Pd, tamaño y disposición en la capa semilla al ser depositadas en solución coloidal por spin coating. La Figura 16 muestra las micrografías realizadas con electrones secundarios (a) y dispersados (b). Podemos notar que con los electrones secundarios existe un mayor brillo en ciertas zonas con partículas de paladio diferente a la micrografía con los electrones dispersados. Esto se debe a que, usando una energía menor, los electrones dispersados no tienen la energía necesaria para llegar al Pd. Esto puede ser indicio de que los granos y partículas de Pd se adhieren al sustrato gracias a la capa semilla, la cual también cubriéndolas o encapsulándolas sobre la superficie. Se aprecia el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO sobre granos, lo cual se busca verificar en lo subsecuente para estructuras con tiempo de crecimiento mayor.

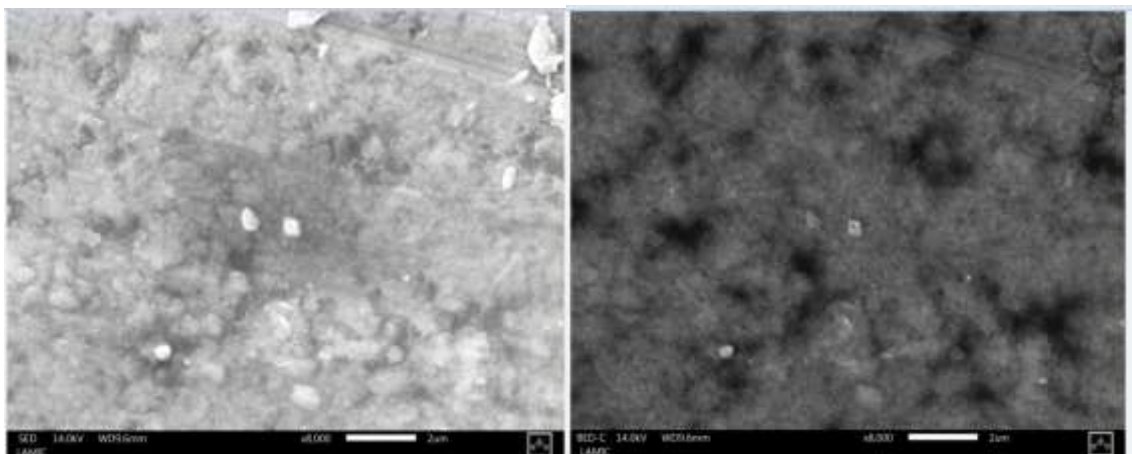


Figura 16. Micrografías obtenidas en el primer análisis MEB sobre muestra 10A ZnO:Pd con crecimiento de 10 min. a) Imagen de electrones secundarios a 14.0 kV; b) imagen de electrones dispersados

En el segundo análisis se caracterizaron las estructuras ZnO:Pd con crecimiento de 30 min, Figura 17. Estas imágenes se realizaron con el objetivo de verificar el diámetro aproximado de las estructuras y hacer una comparación con las muestras sintetizadas a 10 min. Con un mayor tiempo de síntesis, se aprecia claramente el crecimiento de arreglos de nanopilares sobre la capa semilla. A su vez, se observa en la superficie de dichos pilares cierta conglomeración de material, que posteriormente se analiza para verificar su composición. Para obtener una mejor calidad de las micrografías, sobre éstas se depositó una capa delgada de Au (~12 nm) mediante un evaporador de metales Denton Desk V.

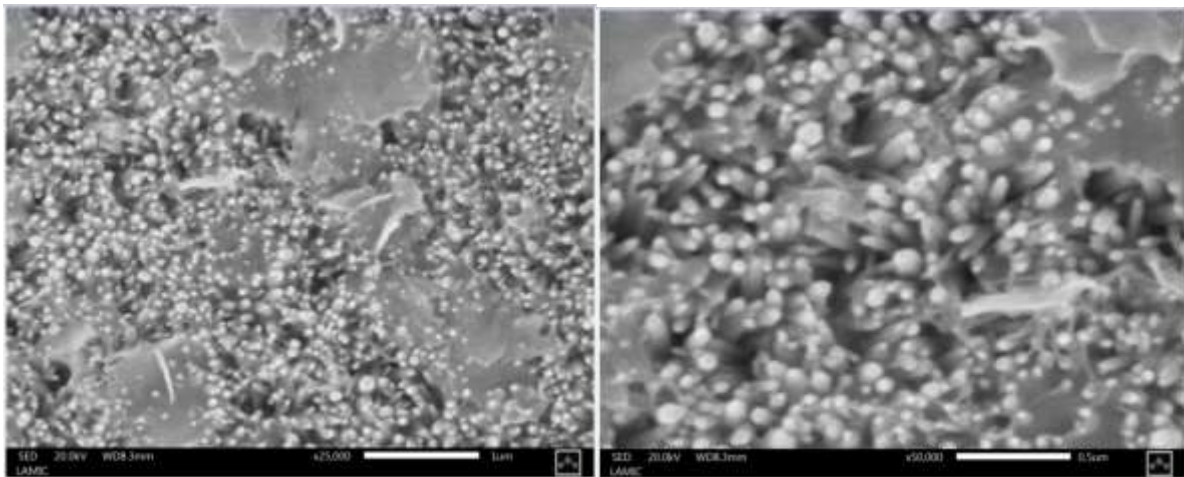


Figura 17. Micrografías obtenidas en el segundo análisis SEM sobre nanoestructuras ZnO:Pd con crecimiento de 30 min. a) Imagen de electrones secundarios a 21.0 kV. b) Acercamiento.

El tercer análisis mencionado en la sección 7.1, realizado sobre nanoestructuras 1D de ZnO:Pd sintetizados a 30 min, se muestra en la Figura 18, la cual es una micrografía tomada a un ángulo de inclinación de 60°. Se puede observar en la imagen la “orilla” de la muestra en donde se sujetó para hacer el crecimiento, la cual corresponde a la superficie del ITO con crecimiento de pilares de diámetros mayores a diferentes direcciones y en una menor densidad. Como en esta área, el sustrato fue sujetado durante el baño químico, a pesar de la capa semilla, el crecimiento se limita por la cobertura del área que afecta a los procesos de nucleación comparado con la zona de la muestra expuesta a la síntesis uniforme. En las Figuras 18 a, b y c, se puede apreciar que el crecimiento de pilares en esas zonas se presenta con una

menor densidad, similar a aquellos procesos con ausencia de capa semilla. La altura promedio de los pilares es de 2.5 μm , algunos llegando a medir 2.7-2.8 μm de altura.

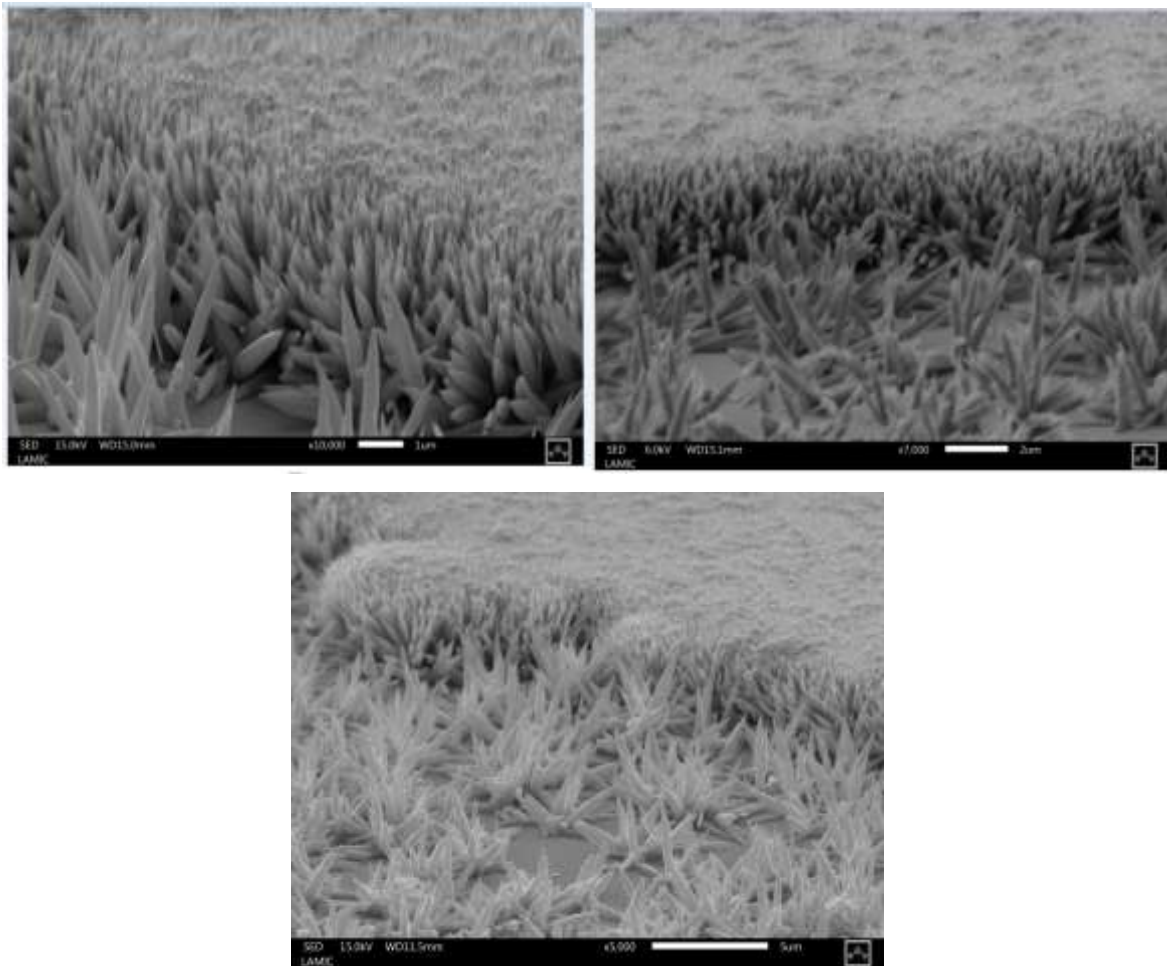


Figura 18. Tercer análisis SEM de muestras con estructuras 1D de ZnO:Pd, con tiempo de crecimiento de 30 min, y una inclinación de 60°. a) Imagen de electrones secundarios a 15.0 kV área 1; b) Imagen de electrones secundarios a 6.0 kV área 2; c) Imagen de electrones secundarios a 15.0 kV área 3.

En la Figura 19 obtuvimos una vista transversal de la muestra en donde se observa un borde separado de la capa semilla. En ambas imágenes podemos observar que el crecimiento de los cristales alcanzó una altura aproximada de entre 1.7-1.8 micrometros de altura. El desprendimiento de la capa puede estar causado por que hay zonas que se limpiaron usando palillos de madera y algodón para realizar el contacto de eléctrico con el ITO directamente, evitando que ambos contactos se mantuvieran únicamente con ZnO.

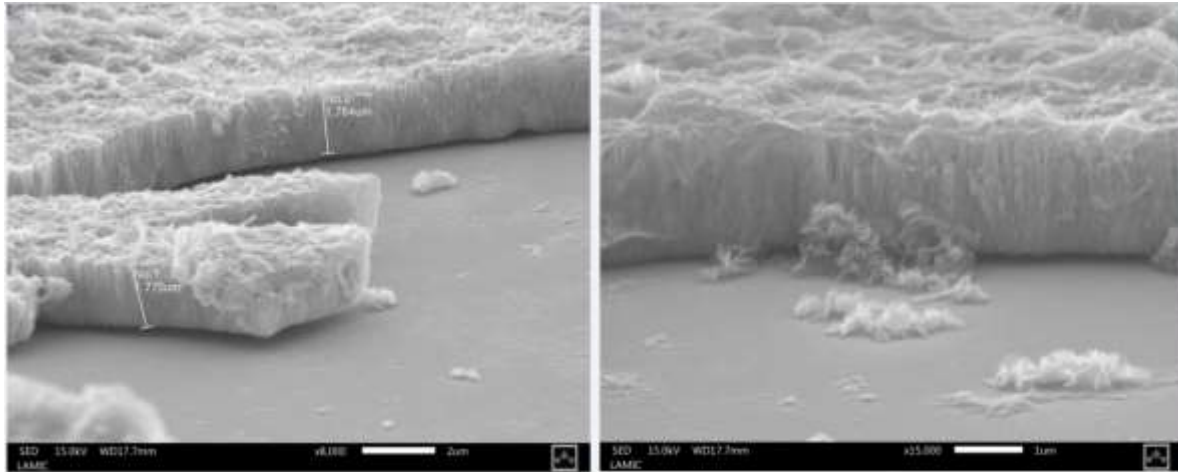


Figura 19. Sección transversal del arreglo de nanopilares de ZnO:Pd sintetizados por 30 min sobre ITO. Imagen obtenida con técnica SEM, electrones secundarios.

7.3.2. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, EDX

Para verificar la composición de los arreglos de nanopilares de ZnO, y sobre todo la incrustación del Pd en ellos a lo largo del proceso de síntesis, se realizó un análisis EDX.

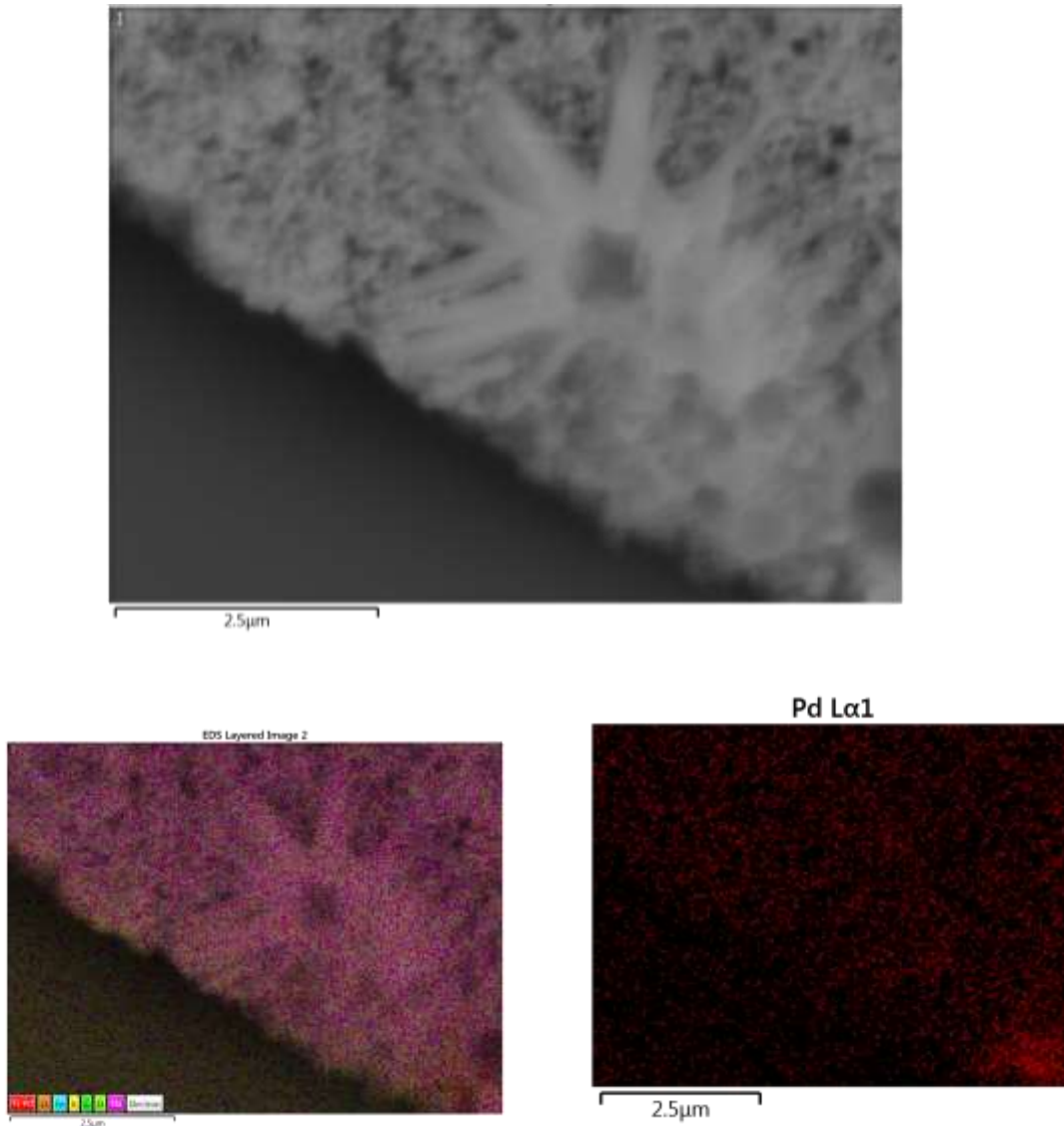
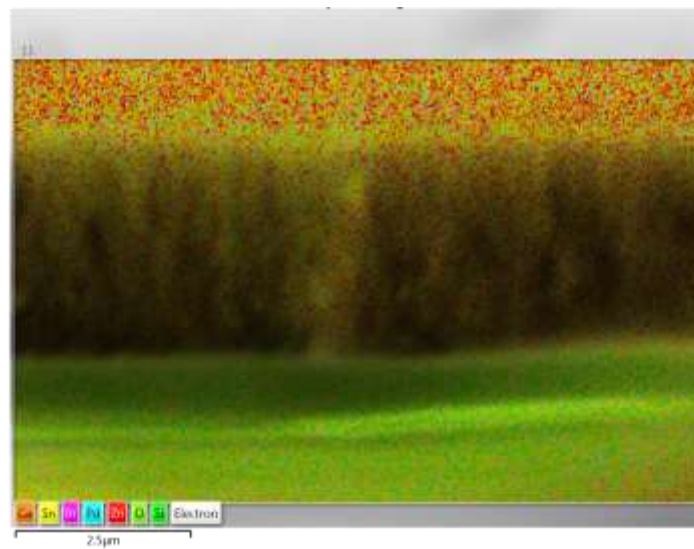
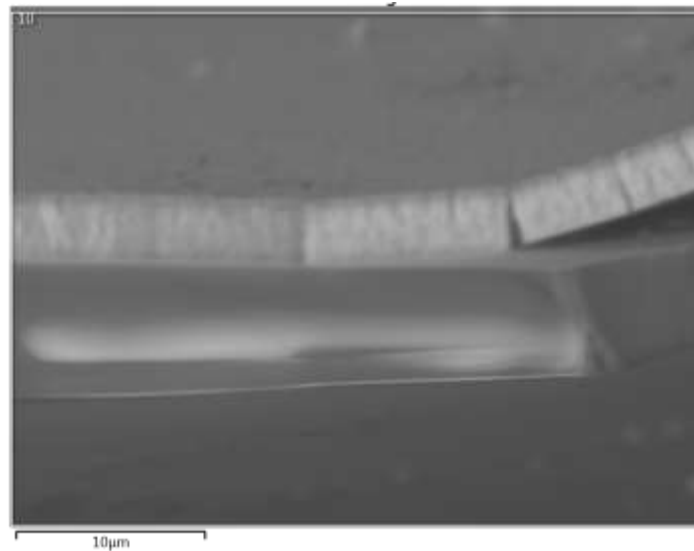


Figura 20. Análisis EDX de un borde de la muestra con nanoestructuras de ZnO:Pd con crecimiento de 30 min . a) Imagen SEM de referencia; b) análisis por elementos Ti, Pd, Cl, Fe, K, C, O y Ne; c) análisis por elementos únicamente Pd.

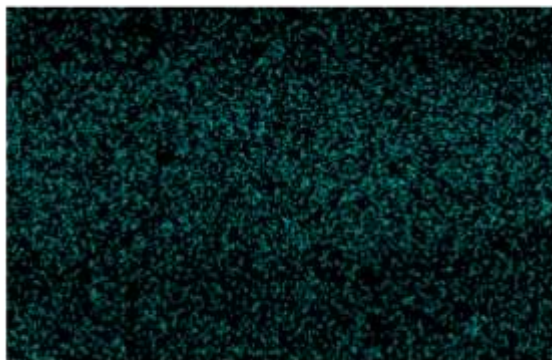
Como se puede observar en la figura 20 el recubrimiento de paladio se distribuye de una manera equitativa, esto nos da un indicio que es posible que el paladio se distribuye de la misma manera a lo largo de la muestra. La imagen también nos muestra que la ubicación del paladio no únicamente sucede como consecuencia del crecimiento de ZnO, sino que la difusión podría suceder desde la capa semilla.

Se realizó una verificación con el fin de asegurar la profundidad de difusión del Pd. Sobre todo, para asegurarnos del tipo de difusión de las partículas de Pd desde la capa semilla, que es el punto inicial del proceso, hasta la superficie.

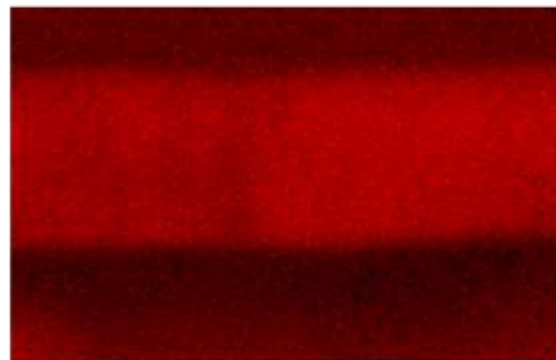


Pd Lα1

Zn Lα1_2



2.5 μm

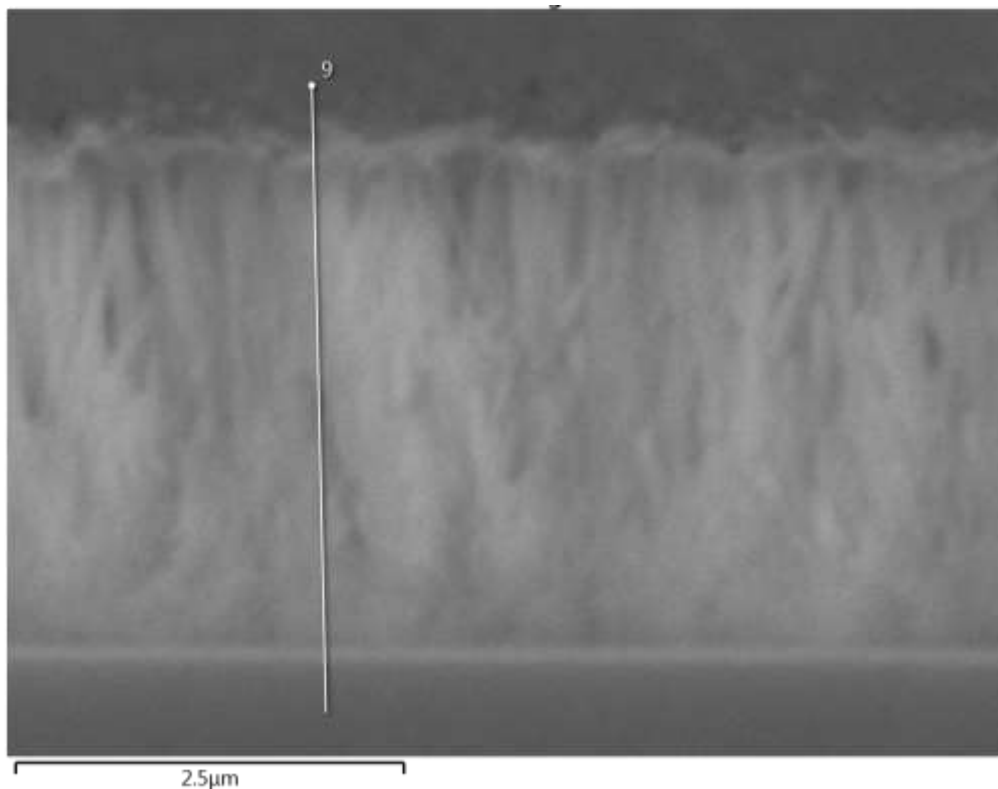


2.5 μm

Figura 21. Verificación transversal de la profundidad de incrustación del Pd en las nanoestructuras de ZnO. a) Imagen de electrones secundarios; b) Análisis EDX; c) Presencia de Pd en el área analizada; d) Presencia de Zn en la misma.

En la Figura 21 podemos observar un corte transversal realizado con el objetivo de verificar que el paladio se distribuyó de manera equitativa en los nanopilares. Se observa nuevamente que el Pd está distribuido incluso en zonas en donde el ITO se encuentra.

En la Figura 22 podemos observar un análisis de composición realizado sobre la muestra de la Figura 21. Vemos que los elementos más comunes en el compuesto son el oxígeno, el zinc y el silicio, donde los primeros dos forman parte de las estructuras de ZnO. El silicio forma parte del cristal donde se deposita el ITO donde se realizó la muestra. La cuantificación de la composición de las muestras, es decir, la concentración, se muestra en la Figura 22, la cual fue obtenida a partir de una línea transversal de los arreglos nanoestructurados, tal como se indica en la Figura 22 a. Por último, es importante recalcar que las mediciones obtenidas de paladio en porcentaje de 0.4% concuerdan con el valor calculado experimentalmente en la Tabla 5.



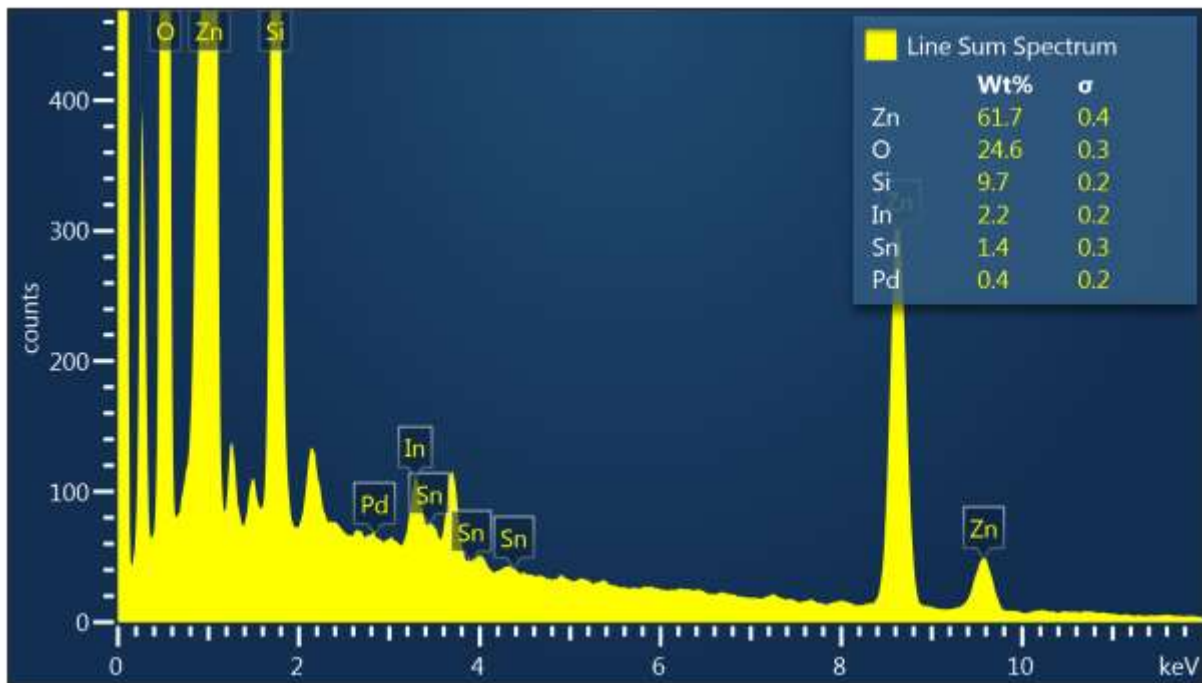


Figura 22. Análisis EDX de la muestra de la Figura 19. a) Definición de la línea transversal de análisis sobre la muestra. b) Concentración de la composición.

7.3.3. Eléctrica (corriente-voltaje)

A continuación, se muestran los resultados de las características eléctricas I-V (Figura 23). Se realizaron mediciones de -10V a 10V, y se midió la corriente eléctrica a través del contacto ITO-ITO, del contacto ITO-ZnO NWs:Pd en seco, con agua y con agua e hidrogeno generado por las algas. Las curvas de la Fig. 23 están en representación semilogarítmica, y en este caso el tiempo de crecimiento de las nanoestructuras fue de 10 min. Para la muestra 10 A (parte superior) se observa un comportamiento prácticamente óhmico (simétrico) para todos los casos. La magnitud de la corriente para las tres primeras condiciones es muy similar. Para el caso de las algas la corriente baja alrededor de un orden de magnitud. Para el caso de la muestra 10 B, se observa también un comportamiento óhmico de la misma magnitud para las dos primeras condiciones. Sin embargo, para el caso de agua y algas se observó un comportamiento rectificarte (asimétrico) donde la corriente mayor ocurre para voltajes negativos de 0 V a hasta alrededor de 9 V.

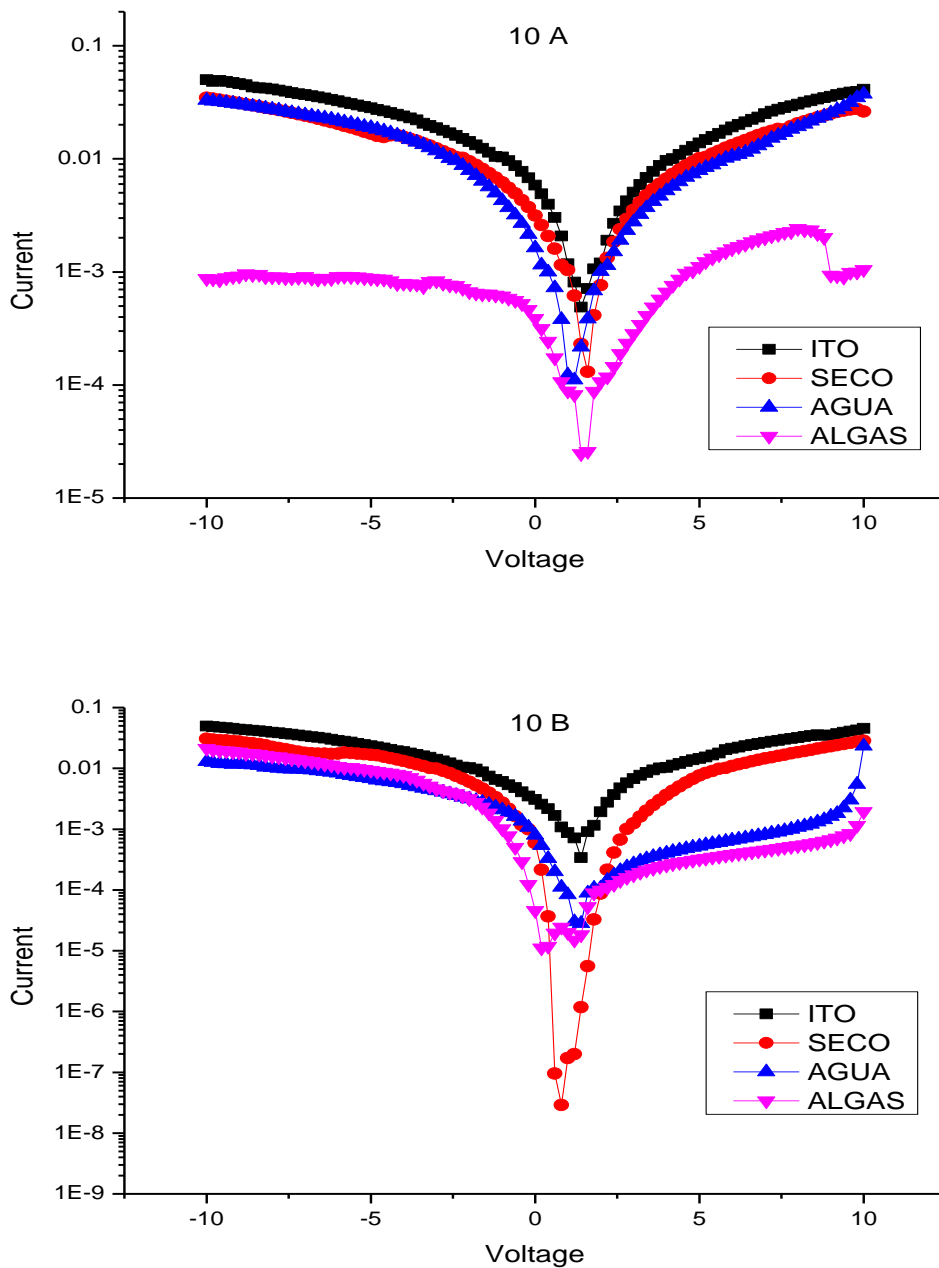


Figura 23. Características I-V de dos muestras con arreglos de ZnO NWs con Pd, con tiempo de crecimiento de 10 minutos. Contacto ITO-ITO (negro), ITO-ZnO NWs:Pd seco (rojo), ITO-ZnO NWs:Pd con agua D.I. (azul), y con agua hidrogenada por algas (rosa).

La Figura 24 muestra características similares a las anteriores, pero con 30 min de crecimiento para los NWs. Se volvió a observar un comportamiento óhmico para todas las condiciones y para las dos muestras (30 A y 30 B). La corriente para la condición

con algas fue la menor para ambas muestras, lo cual se observó también para las muestras con 10 min. Sin embargo, en este caso no se observó el comportamiento rectificarte que presentó la muestra 10 B.

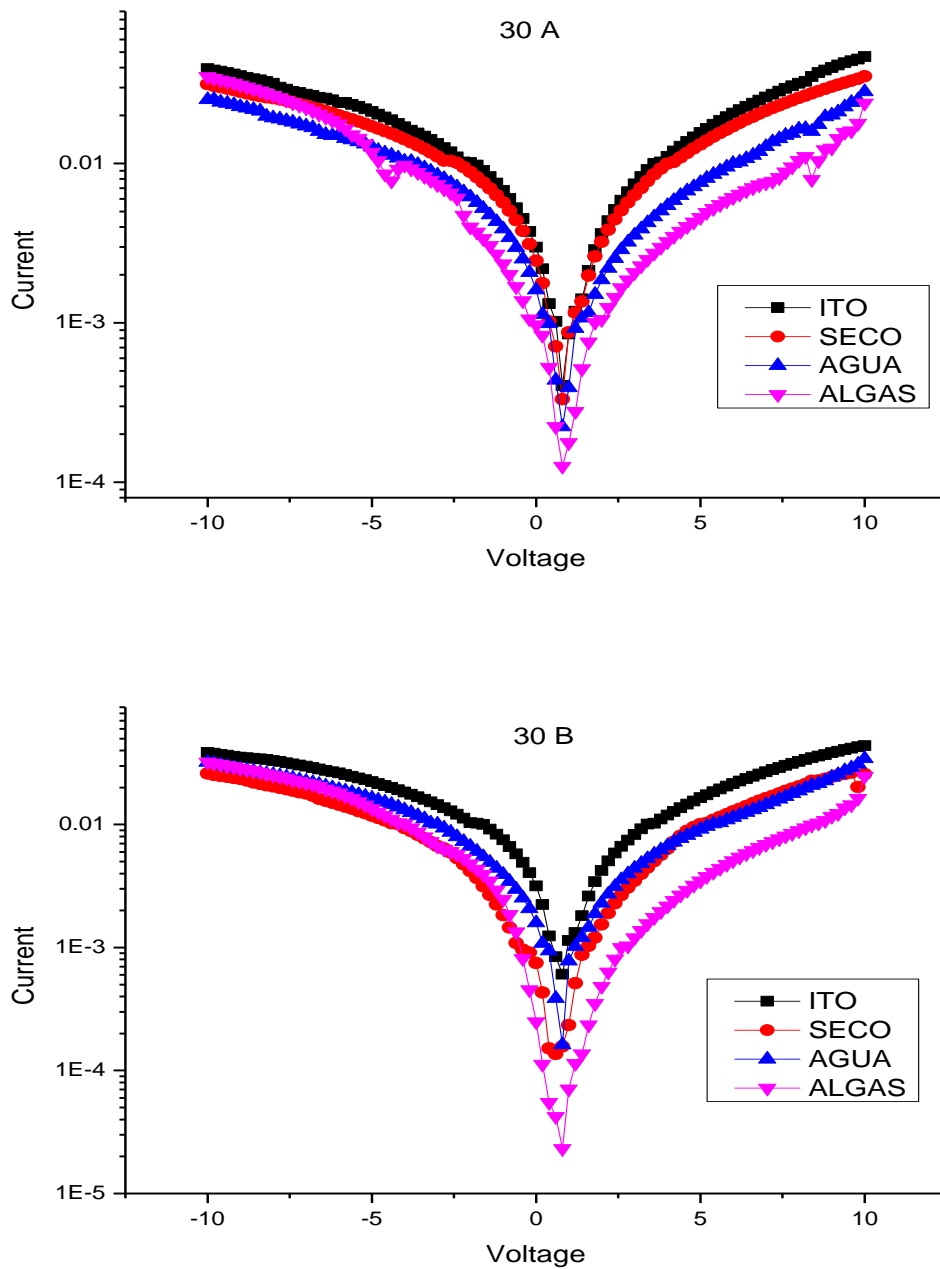


Figura 24. Características I-V de dos muestras con arreglos de ZnO NWs con Pd, con tiempo de crecimiento de 30 minutos. Contacto ITO-ITO (negro), ITO-ZnO NWs:Pd seco (rojo), ITO-ZnO NWs:Pd con agua D.I. (azul), y con agua hidrogenada por algas (rosa).

A manera de comparación, y análisis para generar una perspectiva de la aplicación de nanoestructuras simples de ZnO para detección del H₂ disuelto, se realizó la misma caracterización I-V bajo las mismas condiciones de las figuras anteriores, pero con los nanopilares sin Pd (Figura 25).

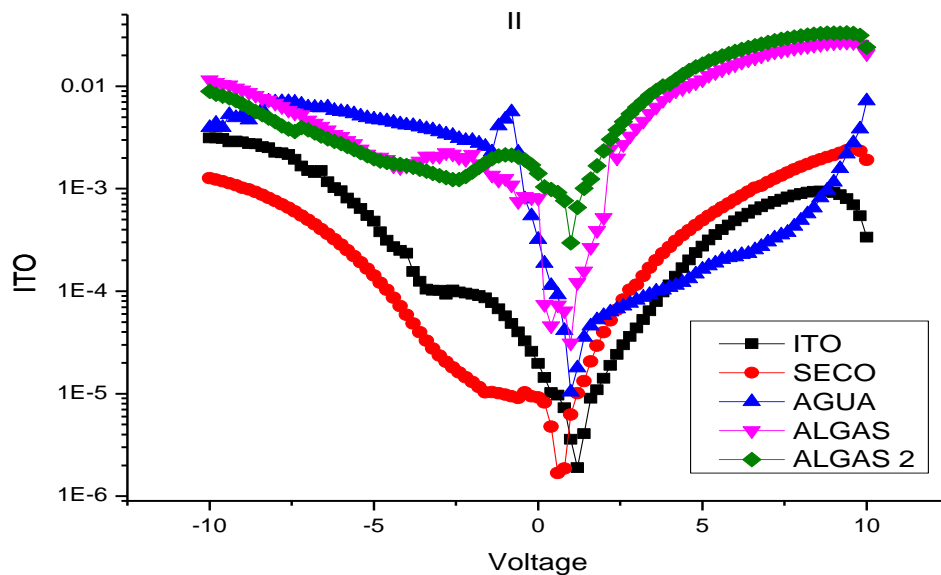


Figura 25. Características I-V de arreglos de ZnO NWs sin Pd, con tiempo de crecimiento de 30 minutos. Contacto ITO-ITO (negro), ITO-ZnO NWs seco (rojo), ITO-ZnO NWs con agua D.I. (azul), con agua hidrogenada por algas (rosa), y sumergida en agua hidrogenada por algas (verde).

En este caso la curva I-V en el contacto ITO-ITO presentó un comportamiento cuasi óhmico, es decir casi simétrico. Esto es esperado, ya que idealmente el comportamiento debe ser óhmico (simétrico), pero pequeñas impurezas externas de la naturaleza de este sistema pueden causar pequeñas desviaciones de dicho comportamiento. El comportamiento con el contacto en seco con las nanoestructuras, presentaron un comportamiento rectificarte, pero invertido al observado en la muestra 10B, ya que las mayores corrientes se observaron par voltajes positivos (entre 2 y 5 V). Es interesante observar que cuando se añade el agua dicho comportamiento rectificarte se invierte como el observado en la muestra 10 B, sin embargo, en esta ocasión incrementa la corriente en todo el rango de medición, de forma consistente a lo esperado que ocurra con la adición del hidrogeno al ZnO, esto es un aumento de

la conductividad. La inversión del comportamiento rectificarte también indica un cambio en las barreras de potencial del contacto Schottky ITO/Nanoestructuras. Con las algas se vuelve a invertir como en seco, pero con una mayor magnitud de corriente lo cual indica que este sistema es de utilidad para detectar hidrógeno en agua. Para la condición con algas se midió dos veces y se observó una aceptable repetibilidad.

El hecho de que el dispositivo haya funcionado sin Pd indica que el Pd está en contacto con el ITO originando rutas alternas de corriente, lo cual provoca los comportamientos óhmicos observados en las Figuras 23 y 24. La adición del agua sola para el caso de la muestra 10 B y la II de la Figura 25 tiene un efecto sobre el dispositivo causando un comportamiento rectificarte. La razón de esto deberá ser estudiada a futuro.

8. Conclusiones

En conclusión, en este estudio se investigó y evaluó un nuevo método sostenible y de bajo costo para incorporar paladio (Pd) en nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) con el objetivo de evaluar su viabilidad en la detección de hidrógeno en el agua. Se llevo a cabo una investigación teórica y experimental para comprender la impregnación del Pd y sus efectos en las nanoestructuras de ZnO en presencia de hidrogeno.

Los resultados se analizaron mediante técnicas de microscopia de rayos X para confirmar la distribución del paladio a lo largo de la capa semilla de ZnO. Los resultados nos muestran una distribución de paladio similar a la esperada teóricamente.

En cuanto a las propiedades eléctricas, se observó una sensibilidad de los dispositivos al agua y a el hidrogeno generado por las alagas, lo que nos sugiere su potencial como detectores de hidrógeno en agua. Los cambios en el comportamiento resistivo de la muestra al agregar hidrogeno son coherentes con la teoría, aunque es posible realizar una investigación mas detallada sobre el origen de los cambios en las barreras de unión metal-semiconductor. Este método, de igual manera, abre la puerta a futuras investigaciones usando diferentes cantidades de paladio, optimizar procesos, reducir costos y la huella de carbono.

En resumen, este trabajo demuestra un potencial de enfoque sustentable, económico y replicable para mejorar la capacidad de detección de hidrogeno en agua mediante la incorporación de paladio en nanoestructuras de ZnO, abriendo nuevas oportunidades para la aplicación de estos dispositivos de detección ambiental y energética.

9. Bibliografía

[Abe 2019] Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy, and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15072-15086.

[Al-Hardan 2009] Al-Hardan, N., Abdullah, M. J., & Aziz, A. A. (2009). The gas response enhancement from ZnO film for H₂ gas detection. *Applied Surface Science*, 255(17), 7794-7797.

[Antony 2014] Antony, A., Nisha, M., Manoj, R., & Jayaraj, M. K. (2004). Influence of target to substrate spacing on the properties of ITO thin films. *Applied Surface Science*, 225(1-4), 294-301.

[Arafat 2012] Arafat, M. M., Dinan, B., Akbar, S. A., & Haseeb, A. S. M. A. (2012). Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 12(6), 7207-7258.

[Ayouchi 2003] Ayouchi, R., Martin, F., Leinen, D., & Ramos-Barrado, J. R. (2003). Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. *Journal of crystal growth*, 247(3-4), 497-504.

[Bhattacharyya 2007] Bhattacharyya, P., Basu, P. K., Saha, H., & Basu, S. (2007). Fast response methane sensor using nanocrystalline zinc oxide thin films derived by sol-gel method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(1), 62-67.

[Bhattacharyya 2008] Bhattacharyya, S., & Gedanken, A. (2008). A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(2-3), 553-559.

[Bhattacharya 2011] Bhattacharya, P., Fornari, R., & Kamimura, H. (2011). *Comprehensive semiconductor science and technology*. Newnes.

[Bott 1984] Bott, B., Jones, T. A., & Mann, B. (1984). The detection and measurement of CO using ZnO single crystals. *Sensors and Actuators*, 5(1), 65-73.

[Castro-Carranza 2022] Castro-Carranza, A., Vega-Hernández, P., Nolasco, J. C., Ladstätter-Weißenmayer, A., Eickhoff, M., & Gutowski, J. (2022). Detection of

Hydrogen Dissolved in Liquid Media: A Review and Outlook. *physica status solidi (a)*, 219(12), 2100669.

[Chaari 2012] Chaari, M., & Matoussi, A. (2012). Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets. *Physica B: Condensed Matter*, 407(17), 3441-3447.

[Chang 2012] Chang, C. M., Hon, M. H., & Leu, C. (2012). Improvement in CO sensing characteristics by decorating ZnO nanorod arrays with Pd nanoparticles and the related mechanisms. *Rsc Advances*, 2(6), 2469-2475.

[Chatterjee 1999] Chatterjee, A. P., Mitra, P., & Mukhopadhyay, A. K. (1999). Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor. *Journal of materials science*, 34, 4225-4231.

[Cho 2018] Cho, H. J., Chen, V. T., Qiao, S., Koo, W. T., Penner, R. M., & Kim, I. D. (2018). Pt-functionalized PdO nanowires for room temperature hydrogen gas sensors. *ACS sensors*, 3(10), 2152-2158.

[Cho 2019] Cho, M., Zhu, J., Kim, H., Kang, K., & Park, I. (2019). Half-pipe palladium nanotube-based hydrogen sensor using a suspended nanofiber scaffold. *ACS applied materials & interfaces*, 11(14), 13343-13349.

[Christman 1988] Christman, J. R. *Fundamentals of Solid-State Physics*, 1988.

[Chu 2021] Chu, Y. L., Young, S. J., Ji, L. W., Chu, T. T., & Wu, C. H. (2021). UV-enhanced field-emission performances of Pd-adsorbed ZnO nanorods through photochemical synthesis. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 10(1), 017001.

[Comini 2012] Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Pan, Z.; Wang, Z.L. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 1869–1871. *Sensors* 2012, 12 7252

[Dalal 2006] Dalal, S. H., Baptista, D. L., Teo, K. B. K., Lacerda, R. G., Jefferson, D. A., & Milne, W. I. (2006). Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition. *Nanotechnology*, 17(19), 4811.

[Dale 2021] Dale, S. (2021). BP statistical review of world energy. *BP Plc: London, UK*, 14-16.

- [Das 2018] Das, A. K., Kim, N. H., Pradhan, D., Hui, D., & Lee, J. H. (2018). Electrochemical synthesis of palladium (Pd) nanorods: An efficient electrocatalyst for methanol and hydrazine electro-oxidation. *Composites Part B: Engineering*, 144, 11-18.
- [Davis 2019] Davis, K., Yarbrough, R., Froeschle, M., White, J., & Rathnayake, H. (2019). Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth. *RSC advances*, 9(26), 14638-14648.
- [Dimitriou 2017] Dimitriou, P., & Tsujimura, T. (2017). A review of hydrogen as a compression ignition engine fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(38), 24470-24486.
- [Ding 2007] Ding, K., & Seyfried, W. E. (2007). In situ measurement of pH and dissolved H₂ in mid-ocean ridge hydrothermal fluids at elevated temperatures and pressures. *Chemical reviews*, 107(2), 601-622.
- [Dutta 2016] Dutta, K., Banerjee, N., Mishra, H., & Bhattacharyya, P. (2016). Performance improvement of Pd/ZnO-NR/Si MIS gas sensor device in capacitive mode: Correlation with equivalent-circuit elements. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 63(3), 1266-1273.
- [Fanagan 1991] Flanagan, T. B., & Oates, W. A. (1991). The palladium-hydrogen system. *Annual Review of Materials Science*, 21(1), 269-304.
- [Frankle 2006] Franke, M. E., Koplín, T. J., & Simon, U. (2006). Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter? *small*, 2(1), 36-50.
- [Gilbert 2021] Gilbert, D. A., Burks, E. C., Ushakov, S. V., Abellan, P., Arslan, I., Felter, T. E., ... & Liu, K. (2017). Tunable low density palladium nanowire foams. *Chemistry of Materials*, 29(22), 9814-9818.
- [Goldstain 2017] Goldstein, J. (Ed.). (2012). *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*. Springer Science & Business Media.
- [Gosh 1991] Ghosh, A., & Basu, S. (1991). Spray/CVD deposition and characterisation of surface modified zinc oxide thick films for gas sensor. *Materials chemistry and physics*, 27(1), 45-54.

[Gosh 2019] Ghosh, A., Zhang, C., Zhang, H., & Shi, S. (2019). CO₂ sensing behavior of calcium-doped ZnO thin film: A study to address the cross-sensitivity of CO₂ in H₂ and CO environment. *Langmuir*, 35(32), 10267-10275.

[González-García 2021] González-García, M., Galdámez-Martínez, A., Malagón, F., Ramos, C. D., Santana, G., Abolhassani, R., ... & Dutt, A. (2021). One dimensional Au-ZnO hybrid nanostructures-based CO₂ detection: Growth mechanism and role of the seed layer on sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 337, 129765.

[Hammoudeh 2014] Hammoudeh, S., Nguyen, D. K., & Sousa, R. M. (2014). Energy prices and CO₂ emission allowance prices: A quantile regression approach. *Energy policy*, 70, 201-206.

[Hsu 2019] Hsu, C. L., Wang, Y. C., Chang, S. P., & Chang, S. J. (2019). Ultraviolet/visible photodetectors based on p-n NiO/ZnO nanowires decorated with Pd nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6343-6351.

[Huang 2001] Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., ... & Yang, P. (2001). Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *science*, 292(5523), 1897-1899.

[Hussain 2008] Hussain, S. (2008). Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO.

[Intaphong 2021] Intaphong, P., Phuruangrat, A., Yeebu, H., Akhbari, K., Sakhon, T., Thongtem, S., & Thongtem, T. (2021). Sonochemical Synthesis of Pd Nanoparticle/ZnO Flower Photocatalyst Used for Methylene Blue and Methyl Orange Degradation under UV Radiation. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 66, 2123-2133.

[Janotti 2009] Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12), 126501.

[Jagadish 2011] Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.

[Jakubik 2002] Jakubik, W. P., Urbańczyk, M. W., Kochowski, S., & Bodzenta, J.

(2002). Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 82(2-3), 265-271.

[Jang 2017] Jang, J. S., Qiao, S., Choi, S. J., Jha, G., Ogata, A. F., Koo, W. T., ... & Penner, R. M. (2017). Hollow Pd–Ag composite nanowires for fast responding and transparent hydrogen sensors. *ACS applied materials & interfaces*, 9(45), 39464-39474.

[Jeon 2021] Jeon, J. Y., Park, S. J., & Ha, T. J. (2021). Functionalization of zinc oxide nanoflowers with palladium nanoparticles via microwave absorption for room temperature-operating hydrogen gas sensors in the ppb level. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(21), 25082-25091.

[Kim 2018] Kim, H., Pak, Y., Jeong, Y., Kim, W., Kim, J., & Jung, G. Y. (2018). Amorphous Pd-assisted H₂ detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 262, 460-468.

[Kittel 2012] Kittel, C. (2012). *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté.

[Koenigsmann 2012] Koenigsmann, C., Sutter, E., Chiesa, T. A., Adzic, R. R., & Wong, S. S. (2012). Highly enhanced electrocatalytic oxygen reduction performance observed in bimetallic palladium-based nanowires prepared under ambient, surfactant less conditions. *Nano letters*, 12(4), 2013-2020.

[Kolmakov 2004] Kolmakov, A., & Moskovits, M. (2004). Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, 151-180.

[Kumar 2019] Kumar, A., Mohammadi, M. M., & Swihart, M. T. (2019). Synthesis, growth mechanisms, and applications of palladium-based nanowires and other one-dimensional nanostructures. *Nanoscale*, 11(41), 19058-19085.

[Lee 2006] Lee, J. H., Leu, C., Chung, Y. W., & Hon, M. H. (2006). Fabrication of ordered ZnO hierarchical structures controlled via surface charge in the electrophoretic deposition process. *Nanotechnology*, 17(17), 4445.

[Levine 2002] Levine I. N. (2002). «17». *Fisicoquímica vol 2*. McGraw Hill.

[Lin 1995] Lin, F. C., Takao, Y., Shimizu, Y., & Egashira, M. (1995). Hydrogen-sensing

mechanism of zinc oxide varistor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 25(1-3), 843-850.

[Ludi 2013] Ludi, B., & Niederberger, M. (2013). Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization. *Dalton Transactions*, 42(35), 12554-12568.

[Ma 2005] Ma, X., Zhang, H., Ji, Y., Xu, J., & Yang, D. (2005). Sequential occurrence of ZnO nanoparticles, nanorods, and nanotips during hydrothermal process in a dilute aqueous solution. *Materials Letters*, 59(27), 3393-3397.

[Makino 2001] Makino, T., Segawa, Y., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Shiroki, R., Tamura, K., ... & Koinuma, H. (2001). Band gap engineering based on $Mg_x Zn_{1-x} O$ and $Cd_y Zn_{1-y} O$ ternary alloy films. *Applied Physics Letters*, 78(9), 1237-1239.

[Mang 1995] Mang, A., & Reimann, K. Rubenacke St. 1995. Band gap, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun*, 94(4), 251.

[Miao 2007] Miao, L., Ieda, Y., Tanemura, S., Cao, Y. G., Tanemura, M., Hayashi, Y., ... & Kaneko, K. (2007). Synthesis, microstructure and photoluminescence of well-aligned ZnO nanorods on Si substrate. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(6), 443-447.

[Nanto 1991] Nanto, H., Sokooshi, H., & Usuda, T. (1991, June). Smell sensor using zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. In *TRANSDUCERS'91: 1991 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. Digest of Technical Papers* (pp. 596-599). IEEE.

[Nickel 2005] Nickel, N. H., & Terukov, E. (Eds.). (2005). *Zinc Oxide-A Material for Micro-and Optoelectronic Applications: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro-and Optoelectronic Applications, held in St. Petersburg, Russia, from 23 to 25 June 2004* (Vol. 194). Springer Science & Business Media.

[Ortiz.Rivera 2007] Ortiz-Rivera, E. I., Reyes-Hernandez, A. L., & Febo, R. A. (2007, August). Understanding the history of fuel cells. In *2007 IEEE conference on the history of electric power* (pp. 117-122). IEEE.

[Omar 2014] Omar Francisco Tesis Preparación y estudio del funcionamiento de sensores de gas de hidrógeno, con películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio Cruz Mata, 2014

[Özgür 2005] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 11.

[Park 2016] Park, J. S., Mahmud, I., Shin, H. J., Park, M. K., Ranjkesh, A., Lee, D. K., & Kim, H. R. (2016). Effect of surface energy and seed layer annealing temperature on ZnO seed layer formation and ZnO nanowire growth. *Applied Surface Science*, 362, 132-139.

[Pearton 2010] Pearton, S. J., Ren, F., Wang, Y. L., Chu, B. H., Chen, K. H., Chang, C. Y., ... & Norton, D. P. (2010). Recent advances in wide bandgap semiconductor biological and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 55(1), 1-59.

[Peltzer 2021] Peltzer y Blancá, E. L. (2021). Introducción a la física de semiconductores y dispositivos electrónicos. *Libros de Cátedra*.

[R. L, Smith 2007] R. L. Smith, S. H. Harris, in *Manual Of Environm. Microbiology*, 3rd ed., American Society for Microbiology Press, U.S.A.2007, pp. 860–871, Chapter 69

[Ratifa-Brown 2002] Ratafia-Brown, J. A., Manfredo, L. M., Hoffmann, J. W., Ramezan, M., & Stiegel, G. J. (2002, September). An environmental assessment of IGCC power systems. In *Nineteenth annual Pittsburgh coal conference* (pp. 23-27).

[Ramos 2017] Ramos, A. C. M., Figueroa, M. P., Gallardo, J. R. P., & Almaraz, S. D. L. (2017). Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, (70), 92-101.

[Rashid 2013] Rashid, T. R., Phan, D. T., & Chung, G. S. (2013). A flexible hydrogen

sensor based on Pd nanoparticles decorated ZnO nanorods grown on polyimide tape. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 777-784.

[Safi 2014] Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P. Y., & Vaca-Garcia, C. (2014). Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 265-278.

[Seemann 2018] Seemann, W. (2018). A fundamental characterization of glyphosate for sensing applications [Master thesis, University of Bremen, Germany]

[Shalnova 2022] Shalnova, S. A., Kuzminova, Y. O., Evlashin, S. A., Klimova-Korsmik, O. G., Vildanov, A. M., Shibalova, A. A., & Turichin, G. A. (2022). Effect of recycled powder content on the structure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy produced by direct energy deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162264.

[Shimizu 2002] Shimizu, Y., Kuwano, N., Hyodo, T., & Egashira, M. (2002). High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 83(1-3), 195-201.

[Shinnar 2003] Shinnar, R. (2003). The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars. *Technology in society*, 25(4), 455-476.

[Solomon 2006] Solomon, B. D., & Banerjee, A. (2006). A global survey of hydrogen energy research, development and policy. *Energy policy*, 34(7), 781-792.

[Son 2015] Son, S., Choi, M., Kim, D., Choi, C., & Yu, S. (2015). Improved elevated temperature integration of Al₂O₃ on MoS₂ by using a metal oxide buffer layer. *Applied Physics Letters*, 106(2).

[Srikanth 2009] Srikanth, S., Mohan, S. V., Devi, M. P., Peri, D., & Sarma, P. N. (2009). Acetate and butyrate as substrates for hydrogen production through photo-fermentation: process optimization and combined performance evaluation. *International journal of hydrogen energy*, 34(17), 7513-7522.

[Steinebach 2010] Steinebach, H., Kannan, S., Rieth, L., & Solzbacher, F. (2010). H₂ gas sensor performance of NiO at elevated temperatures in gas mixtures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151(1), 162-168.

[Spanhel 2006] Spanhel, L. (2006). Colloidal ZnO nanostructures and functional

coatings: A survey. *Journal of sol-gel science and technology*, 39, 7-24.

[Su 2019] Su, T., Wang, Z. L., & Wang, Z. (2019). In situ observations of shell growth and oxidative etching behaviors of Pd nanoparticles in solutions by liquid cell transmission electron microscopy. *Small*, 15(14), 1900050.

[Sumida 2005] Sumida, S., Okazaki, S., Asakura, S., Nakagawa, H., Murayama, H., & Hasegawa, T. (2005). Distributed hydrogen determination with fiber-optic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1-2), 508-514.

[Switendick 1972] Switendick, A. C. (1972). Electronic energy bands of metal hydrides—palladium and nickel hydride. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 76(6), 535-542.

[Tanako 1996] Takano, N., Kai, T., Shiiki, K., & Terasaki, F. (1996). Effect of copious vacancies on magnetisms of Pd. *Solid state communications*, 97(2), 153-156.

[Tseng 2005] Tseng, P., Lee, J., & Friley, P. (2005). A hydrogen economy: opportunities and challenges. *Energy*, 30(14), 2703-2720.

[Vences 2022] VENCES, A. R. (2022). *TESIS* (Bachelor dissertation, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO).

[Villagomez 2022] Villagomez Mondragón, A. Desarrollo de transistores híbridos orgánico-inorgánicos para la detección de glifosato, tesis de licenciatura, ENES Morelia, UNAM, 2022.

[Wade 2017] Wade, L. G., & Simek, J. W. (2017). *Química orgánica* (Vol. 1, p. 803). Pearson.

[Wan 2004] Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang, T. H., He, X. L., Li, J. P., & Lin, C. L. (2004). Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied physics letters*, 84(18), 3654-3656.

[Wang 2018] Wang, C., Zheng, L., Chang, R., Du, L., Zhu, C., Geng, D., & Yang, D. (2018). Palladium–cobalt nanowires are decorated with a jagged appearance for efficient methanol electro-oxidation. *ACS applied materials & interfaces*, 10(35), 29965-29971.

[Wang 2014] Wang, L., Wu, B., Chen, J., Liu, H., Hu, P., & Liu, Y. (2014). Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors. *Advanced materials*, 26(10), 1559-1564.

[Wang 2018] Wang, W., Liu, X., Mei, S., Jia, Y., Liu, M., Xue, X., & Yang, D. (2019). Development of a Pd/Cu nanowires coated SAW hydrogen gas sensor with fast response and recovery. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 287, 157-164.

[Wei 2012] Wei, B., Zheng, K., Ji, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., & Han, X. (2012). Size-dependent bandgap modulation of ZnO nanowires by tensile strain. *Nano letters*, 12(9), 4595-4599.

[Xuan 2020] Xuan, J., Zhao, G., Sun, M., Jia, F., Wang, X., Zhou, T., ... & Liu, B. (2020). Low-temperature operating ZnO-based NO₂ sensors: a review. *RSC advances*, 10(65), 39786-39807.

[Yahya 2019] Yahya, N. A. M., Hamid, M. R. Y., Ong, B. H., Rahman, N. A., Mahdi, M. A., & Yaacob, M. H. (2019). H₂ gas sensor based on Pd/ZnO nanostructures deposited on tapered optical fiber. *IEEE Sensors Journal*, 20(6), 2982-2990.

[Ye 2016] Ye, C., Wang, M. Q., Zhong, X., Chen, S., Chai, Y., & Yuan, R. (2016). Highly sensitive electrochemiluminescence assay of acetylcholinesterase activity based on dual biomarkers using Pd–Au nanowires as immobilization platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 79, 34-40.

[Zeng 2011] Zeng, X. Q., Latimer, M. L., Xiao, Z. L., Panuganti, S., Welp, U., Kwok, W. K., & Xu, T. (2011). Hydrogen gas sensing with networks of ultrasmall palladium nanowires formed on filtration membranes. *Nano letters*, 11(1), 262-268.

[Zhang 2017] Zhang, B., Li, M., Song, Z., Kan, H., Yu, H., Liu, Q., ... & Liu, H. (2017). Sensitive H₂S gas sensors employing colloidal zinc oxide quantum dots. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 249, 558-563.

[Zheng 2014] Zheng, J. N., Zhang, M., Li, F. F., Li, S. S., Wang, A. J., & Feng, J. J. (2014). Facile synthesis of Pd nanochains with enhanced electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 130, 446-452.

[Zhou 2007] Zhou, W., & Wang, Z. L. (Eds.). (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science & business media.

[Zhuo 2006] Zhuo, Y., Yuan, R., Chai, Y., Zhang, Y., Li, X., Wang, N., & Zhu, Q. (2006). *Sensors Actuators. B*, 114, 631-639.

[Züttel 2010] Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., & Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3329-3342.