

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

**FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA**



**“ESTUDIO DE LAS PELÍCULAS DE ZnO:X COMO
DETECTOR DE VAPOR DE ETANOL”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA**

PRESENTADO POR:

JULIO MORALES CHINCHAY

LIMA – PERU

2000

INDICE

RESUMEN

INTRODUCCION

Pag. 1

1. Importancia del ZnO sin dopar y dopado. 2
2. Características del ZnO 3
3. Objetivo de la tesis 3

CAPITULO I.

CONCEPTOS TEÓRICOS GENERALES

- 1.1. Oxidos metálicos 5
- 1.2. Interacción de gases con la superficie de un óxido semiconductor 7
 - 1.2.1 Fenómeno de adsorción 7
 - 1.2.2 Fisisorción 7
 - 1.2.3 Quimisorción 7
 - 1.2.4 Estados superficiales 8
 - 1.2.5 Adsorción de oxígeno 9
- 1.3. Mecanismo de detección de un gas reductor 12

CAPITULO II.

TECNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACION

- 2.1. Proceso de fabricación de las películas delgadas por la técnica del Rociado Pirolítico (RP). 17
 - 2.1.1. Parámetros controlados 18
 - 2.1.2. Solución Pirolítica 19
 - 2.1.3. Substratos utilizados para la deposición de las películas delgadas de ZnO sin dopar y dopadas como sensor de gas. 20
- 2.2 Técnicas experimentales de caracterización 21
 - 2.2.1 Difracción de rayos-X 21
 - 2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) 22

2.2.3. Sistema empleado para la detección de vapores de etanol.	24
2.2.4. Circuito de medida	26
2.2.5. Proceso de detección de vapores de etanol.	27
CAPITULO III	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	
3.1. Espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EED)	28
3.2 Difracción de rayos-X (DRX)	28
3.3. Resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	35
3.4. Resultados de la respuesta al vapor de etanol	40
3.4.1. Conductancia	40
3.4.2. Detección de vapor de etanol.	41
CAPITULO IV	
ANALISIS DE RESULTADOS	
4.1. Composición y estructura de las Películas de ZnO y ZnO:X	48
4.2. Propiedades como detector de etanol	49
CAPITULO V.	
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	
5.1. Conclusiones	52
5.2. Sugerencias para trabajos futuros	53
BIBLIOGRAFÍA	54

RESUMEN

Se han fabricado películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) dopadas (Al, Cu, In o Sn) y sin dopar por la técnica de Rociado Piroclítico (RP) para ser estudiadas como materiales activos en la detección de vapor de etanol. Las películas delgadas fueron crecidas sobre sustratos de alúmina (para estudiar su propiedad como sensor de etanol) y sobre sustratos de vidrio (para analizar su estructura y composición).

La caracterización estructural y de composición del material se efectuó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EED). Los resultados de EED indican que la relación de porcentajes atómicos de Zn en la solución pulverizada y en la película obtenida son proporcionales. Los resultados de DRX nos indican que los dopantes influyen en la estructura policristalina de las películas obtenidas variando en cada caso la dirección preferencial de crecimiento. Cuando se dopa con Cu e In el plano (002) desaparece para altos dopajes mientras que con los dopantes Al y Sn se mantiene dicha dirección preferencial de crecimiento.

Los tamaños de grano de las películas dopadas con Sn y Al (35 - 40 nm) son mayores que la sin dopar (~ 30 nm), mientras que son menores las dopadas con In y Cu (15 - 25 nm).

Para la detección de vapor de etanol se comprueba que la temperatura es un factor importante para las propiedades dinámicas de la respuesta eléctrica del sensor (tiempo de respuesta, adsorción, desorción, etc), siendo 400°C la temperatura óptima. La concentración de vapor de etanol hace aumentar la conductancia de las películas delgadas de ZnO tanto las sin dopar como de las dopadas. La sensibilidad a etanol de las películas delgadas de ZnO se incrementa al ser dopadas con Sn, Al e In respecto a la sin dopar, mientras que al ser dopadas con Cu para proporciones atómicas menores que 0,02 disminuye y se incrementa para mayores proporciones. Las películas de óxido de zinc dopadas con Sn son más sensibles que las dopadas con Al, In y Cu. La película de ZnO:Sn más sensible se obtiene cuando la proporción en solución de Sn/Zn es 0,15. La sensibilidad a 12 ppm de vapor de etanol del ZnO:Sn (0,15 de Sn/Zn en solución) es de 80 y 14 para la película sin dopar.

En este trabajo se ha encontrado que los óxidos fabricados responden a la presencia de etanol tal como lo predice el modelo teórico según el cual el etanol actúa como gas reductor modificando la conductividad de semiconductores tipo n.

INTRODUCCIÓN

El análisis y el control de los gases del medio ambiente constituyen un campo de acción muy importante dentro de las técnicas industriales de medición. En la actualidad existe una serie de dispositivos destinados a detectar la presencia de gases tóxicos y explosivos en la atmósfera; la aplicación de estos dispositivos va desde instrumentos industriales hasta alarmas domésticas, tanto para combatir los riesgos de incendios como de contaminación [8].

Para la detección de gases se establecen criterios basados en la variación de las propiedades físicas o químicas de ciertos materiales cuando detecta la presencia del gas. Algunos de los tipos más comunes de detectores de gases y sus principios de funcionamiento se recogen en la siguiente tabla [8, 27].

Tabla # 1
TIPO DE DETECTORES DE GAS MAS USUALES Y MODO DE
FUNCIONAMIENTO [8]

<u>Tipo de sensor</u>	<u>Modo de funcionamiento</u>
Absorción de gas	Una especie gaseosa es absorbida irreversiblemente por un compuesto, con frecuencia mediante una reacción química que produce una variación de alguna propiedad física del material, tal como el color.
Fotofísico	Por ejemplo, espectrometría infrarroja o ultravioleta en la que se regula una transición molecular específica.
Catalítico	En el que los gases reaccionan sobre un filamento catalítico mediante un proceso exotérmico; el aumento de temperatura resultante se obtiene al medir la variación de la resistencia del filamento.
Pilas electroquímica	En el que los gases reaccionan en los electrodos y producen corrientes eléctricas.
Electrodo selectivo de iones	A través de los cuales se establece un potencial cuando el gas queda expuesto a las superficies de los electrodos húmedos.
Microequilibrio	Los gases son adsorbidos sobre un cristal piezoeléctrico; la variación de peso resultante origina un desplazamiento de la frecuencia con respecto a la fundamental.
Semiconductores	Una reacción reversible del gas en la superficie semiconductor da como resultado la variación de una de sus características electrónicas, usualmente la conductancia.

De la gama de detectores de gases destacan los detectores semiconductores, dentro de los cuales han despertado mucha atención aquellos que se basan en el óxido de zinc y óxido de estaño.

Los detectores de gas de estado sólido en forma de películas delgadas cambian su conductividad eléctrica cuando la composición de la atmósfera gaseosa varía.

La ventaja de los detectores de estado sólido es su simplicidad, su pequeño tamaño y bajo costo. La simplicidad del funcionamiento de este tipo de sensores es notable si lo comparamos con otras técnicas como las espectroscópicas (IR, UV, etc.), las cuales requieren equipos complejos y operadores especializados. La posibilidad de obtener sensores de gas a bajo costo y versatilidad es de gran importancia para nuestro medio.

La desventaja de estos detectores de estado sólido es su poca estabilidad, reproducibilidad y selectividad como su insuficiente sensibilidad para ciertos propósitos específicos. Sin embargo, en muchas aplicaciones, donde solo se desea detectar la presencia de ciertos gases sobre un cierto nivel, estas desventajas no son de mucha importancia, razón por la cual los detectores de estado sólidos están disponibles comercialmente.

Las desventajas que presentan estos sensores de gas pueden superarse mediante diferentes alternativas: dopándolos con otros elementos, encontrando nuevos materiales, utilizando arreglos con varios sensores, usando filtros, etc.

1.- Importancia del ZnO

Las películas delgadas de óxido de zinc (sin dopar y dopadas) han despertado gran interés por las posibilidades de poder ser empleados como conductores transparentes debido a que tienen muchas ventajas frente a los materiales comúnmente utilizados para estos fines tales como el óxido de cadmio (CdO), óxido de estaño (SnO₂) y el óxido de indio (In₂O₃) o la combinación de estos.

Para la fabricación de películas delgadas de ZnO se han utilizado diferentes técnicas tales como: "Sputtering" [40], Evaporación al vacío [37], Deposición química de vapor [21] y el método de Rociado Piroclítico [16]. El interés de utilizar el método de rociado pirolítico es su simplicidad y bajo costo. En nuestro laboratorio se han obtenido ZnO sin dopar y dopado mediante esta técnica [31,32].

El óxido de zinc es un semiconductor de tipo n. Cuando se dopa con los materiales trivalentes como Al, In, Tl y Ga el ZnO es altamente reflectante en el infrarrojo y con una alta conductividad eléctrica comparable a las películas delgadas de ITO y SnO₂:F.

El óxido de zinc y óxido de zinc dopado pueden ser empleados como sensor de gas y/o vapores, con propiedades selectivas a determinados gases, posibilitando el desarrollo de un campo fértil. Nanto *et. al* ha dopado el óxido de zinc con aluminio el cual tiene una alta sensibilidad y excelente selectividad para el Trimetilamina, el cual es uno de los principales gases emitidos en la descomposición de las especies marinas [29].

En nuestro laboratorio se han investigado las películas de SnO₂ en forma de películas delgadas [6] y en forma de películas gruesas [20] como sensores de gas.

2.- Características del ZnO

Las películas delgadas de ZnO muestran una alta transmitancia en el rango visible (80 -90 %) con una reflectancia del 10-20%. La absorción de interbanda comienza alrededor de 370nm. El gap de energía del ZnO pirolítico es igual a 3,2 eV [31].

En general el óxido de zinc puede cristalizarse en varias formas cristalinas, las películas obtenidas por Rociado Pirolítico es del tipo *zincite*.

En esta estructura hexagonal las posiciones atómicas de los iones Zn⁺² y O⁻² son:

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{+2} &: 000; 1/3 \ 2/3 \ 1/2 \\ \text{O}^{-2} &: 00u; 1/3 \ 2/3 \ u+1/2 \end{aligned}$$

donde la razón entre los ejes cristalinos es aproximadamente $c/a = 1.603$ y el parámetro $u = 0.375$. En la siguiente figura se observa las respectivas ubicaciones de los iones de Zn⁺² (círculos pequeños) y oxígeno O⁻² (círculos grandes). Para la estructura tipo zincite los parámetros de red son:

$$\begin{aligned} a &= b = 3,25\text{Å} \\ c &= 5,21\text{Å} \end{aligned}$$

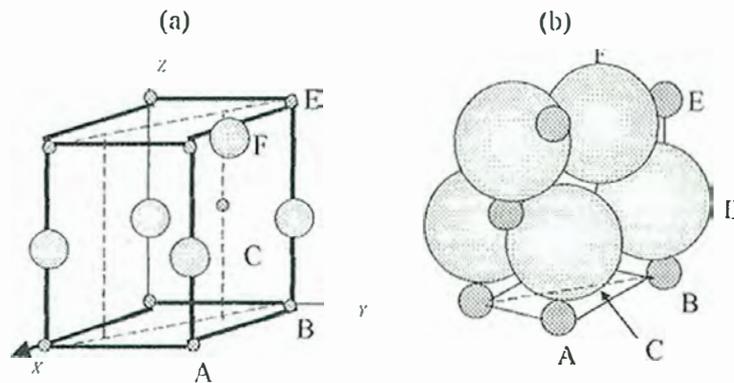


Figura 1 a) Posición de los átomos en la celda unitaria hexagonal de ZnO. Los átomos de zinc se representan por los círculos pequeños, y los de oxígeno por los grandes.

b) Diagrama de empaquetamiento de los átomos de ZnO. Las esferas negras son zinc y las claras oxígeno. Las letras asignan a los átomos similares entre las figuras (a) y (b).

3.- Objetivo de la Tesis

Hay diversos estudios del óxido de zinc como sensor de gas [26,29]; asimismo se ha reportado trabajos del óxido de zinc dopados con Al [15,16,21] e In [17,32] utilizando la técnica del Rociado Pirolítico.

Nuestro objetivo en la presente tesis es: obtener películas delgadas de ZnO dopado y sin dopar usando la técnica del Rociado Pirolítico, para:

- 1.- Estudiar el efecto de los dopantes (Al, Cu, In y Sn) en la conductividad eléctrica de las películas en el proceso de la detección del vapor de etanol.
- 2.- Estudiar el efecto de los dopantes en la morfología superficial, la estructura y su correlación con el cambio de la sensibilidad al sensado del vapor de etanol.
- 3.- Encontrar el dopante y su concentración óptima con la sensibilidad máxima en la detección del vapor de etanol.

CAPITULO I

CONCEPTOS TEORICOS GENERALES

En este capítulo se presentan algunos conceptos generales importantes relacionados al tema de la presente tesis. Estos comprenden los siguientes temas: características principales de los óxidos metálicos, la interacción de los gases con la superficie de un óxido semiconductor y la detección de un gas reductor.

1.1. ÓXIDOS METÁLICOS.

Los óxidos metálicos son en general sólidos con enlace iónico cuyo comportamiento eléctrico es similar a los de los semiconductores, aunque los valores de la banda prohibida son relativamente grandes para ser considerado como tales. El ancho de banda prohibida para el ZnO [31] y SnO₂ [27] son de 3.2 y 3.5eV respectivamente. Este comportamiento es atribuido al carácter no estequiométrico en la composición de estos óxidos, causados por la existencia de defectos puntuales en la red cristalina.

Un defecto puntual es una interrupción bien localizada en la regularidad de la red cristalina, esta puede ser debido a la ausencia de un átomo en un punto de la red, o a la presencia de un átomo extraño en el lugar de uno de la red, o la presencia de un átomo de la red en un lugar intersticial.

Los defectos puntuales pueden ser de dos tipos: **Schottky** y **Frenkel**. El defecto Schottky es debido a la ausencia de un átomo o ion en algún punto de la red creándose un hueco o vacancia en la estructura cristalina. Mientras que los defectos Frenkel están constituidos por partículas ubicadas intersticialmente entre los puntos normales de la red. Estos pueden producirse también por difusión de impurezas desde el exterior. En uno y otro caso el movimiento de las partículas a través de la red requiere bastante energía, de la que no siempre dispone la estructura, desde un punto de vista energético los defectos Frenkel son menos probables que los defectos Schottky [11, 22].

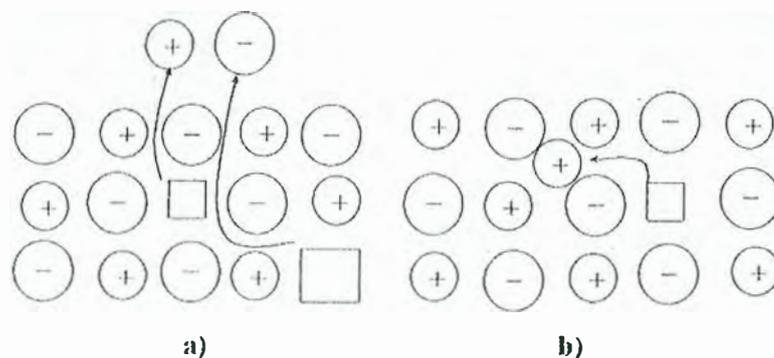


Figura 1.1. a) Defectos Schottky b) Defectos Frenkel en una red cristalina [11,22].

En una red cristalina covalente, la ausencia de un átomo eléctricamente neutro no modifica la electroneutralidad total del cristal, pero en un cristal iónico, la vacante aniónica o catiónica debe ser neutralizada eléctricamente. Esto puede lograrse ya sea por la presencia de un número igual de vacancias de signo opuesto; por la presencia de igual cantidad de cargas en posiciones intersticiales (ver figura 1.1).

La estructura de un óxido metálico consiste de una malla tridimensional ordenado en lo que se alternan los iones metálicos y las del oxígeno. Naturalmente, la proporción de ambos iones debe ser la necesaria para mantener la electroneutralidad del conjunto. La mayoría de los óxidos metálicos estequiométricos no acusa paso de corriente bajo la aplicación de una diferencia de potencial, esto es, son aislantes, sin embargo a cierta temperatura algunos óxidos, como el Fe_3O_4 , CO_3O_4 manifiestan propiedades conductoras. Algunos óxidos semiconductores pueden transformarse en conductores si se altera ligeramente la estequiometría con la inclusión de iones extraños llamadas impurezas o por vacancias en la estructura. Tales óxidos reciben el nombre de semiconductores extrínsecos [11].

En la figura 1.2 se representa una estructura de ZnO con átomos de zinc intersticiales, en este caso el sólido ya no es estequiométrico, pues contiene mayor número de átomos de zinc que de oxígeno. Si los átomos intersticiales son excitados ya sea con energía térmica o energía radiante, tienden a ceder un electrón y cargarse positivamente. El electrón liberado no está localizado, se mueve por la estructura y al aplicar una diferencia de potencial el sólido manifiesta conductividad.

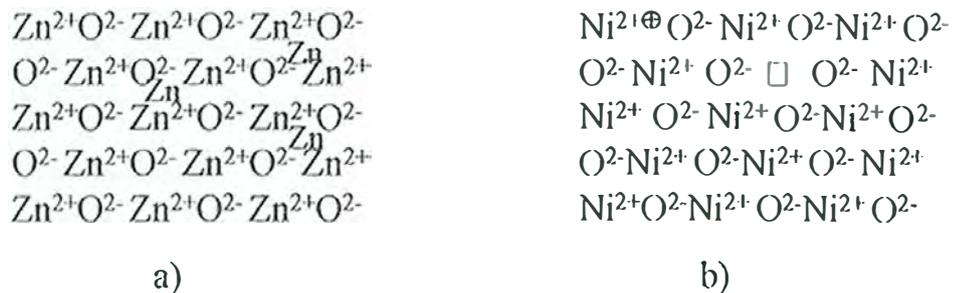


Figura 1.2. Esquema de semiconductores extrínsecos a) Tipo n b) Tipo p.

En aquellos óxidos como el de zinc, donde el transporte de la corriente se efectúa por el movimiento de cargas negativas, este tipo sólidos se le denomina semiconductores de tipo *n*; en estos la intensidad de la corriente depende del número de electrones liberados, es decir del número de átomos intersticiales o vacancias de oxígeno. Otro tipo de óxidos semiconductores son los llamados tipo *p*, en la cual la conductividad se debe a la migración de cargas positivas (huecos).

1.2. INTERACCIÓN DE GASES CON LA SUPERFICIE DE UN ÓXIDO SEMICONDUCTOR.

1.2.1. Fenómeno de adsorción

Cuando una molécula gaseosa choca contra la superficie de un óxido semiconductor, puede ser que simplemente rebote, o que quede retenida temporalmente en la superficie. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación; las moléculas gaseosas quedan un tiempo adheridas al sólido y posteriormente se desprenden volviendo a la fase gaseosa. En consecuencia, existe una mayor concentración de partículas gaseosas en las superficie del sólido que en el centro del volumen gaseoso. Este fenómeno recibe el nombre de **adsorción**; y si la partícula retenida ingresa al volumen del sólido el fenómeno se llama **absorción** [11,24,25,27,28].

La adsorción se produce con desprendimiento de energía (proceso exotérmico). El calor liberado por mol de gas adsorbido, Q , recibe el nombre de calor de adsorción y depende de varios factores, como de la naturaleza del óxido semiconductor (sólido) y de la especie gaseosa, la temperatura a la que se efectúa la adsorción, y la característica del lugar en la superficie donde llega el gas.

Podemos considerar dos tipos de adsorción: adsorción física o **fisisorción** y adsorción química o **quimisorción**.

1.2.2 Fisisorción

La fisisorción es una adsorción débil, usualmente asociado con una interacción de tipo dipolo-dipolo entre el adsorbato y el adsorbente. Corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre las partículas gaseosas y los átomos superficiales de los sólidos (fuerzas de Van der Waals), con una energía de adsorción de valores de 0,1 a 0,12eV cuando existe la interacción.

1.2.3 Quimisorción

La quimisorción corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grados de ocupación. Aquí existe una transferencia de carga entre el gas y el semiconductor, por ende un cambio en su conductividad eléctrica. La energía de enlace en la adsorción química es considerable y puede llegar a valores de 1eV. Como la energía de enlace es mayor que para el caso de fisisorción las reacciones de adsorción química se producen en intervalos de mayor temperatura (entre 230 y 350 °C), dependiendo del tipo de gas y de la superficie.

1.2.4. Estados superficiales

La superficie de un óxido metálico semiconductor es heterogénea. Este es la región donde la periodicidad normal del cristal es interrumpida. A la heterogeneidad de la superficie se le puede asociar estados superficiales o estados localizados.

La heterogeneidad puede producirse debido a que en la superficie existen diferentes planos del cristal (la actividad catalítica de un cristal depende del plano del cristal expuesto). También podemos asociar los estados superficiales debido a la ausencia de algún átomo (defecto Shottcky), a la absorción de impurezas (átomos o iones), a pasos o quiebres en la superficie o a los límites de grano (figura 1.3). Los límites de grano vienen a ser cualquiera de las interfaces de diferentes orientaciones de los cristales, que proveen una área altamente heterogénea [11,24].

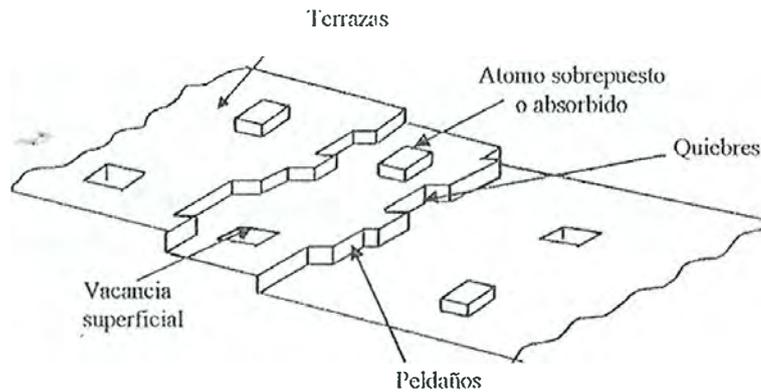


Figura 1.3. Representación esquemática, según Somorjai [11] de una superficie de un óxido metálico semiconductor.

Según la figura 1.3 se distinguen átomos en terrazas, peldaños, quiebres, sobrepuestos y vacancias superficiales.

Desde el punto de vista del diagrama de bandas, los estados superficiales se encuentran localizados en la región prohibida, en la superficie, con un nivel de energía menor al del fondo (E_t en la figura 1.4) de la banda de conducción.

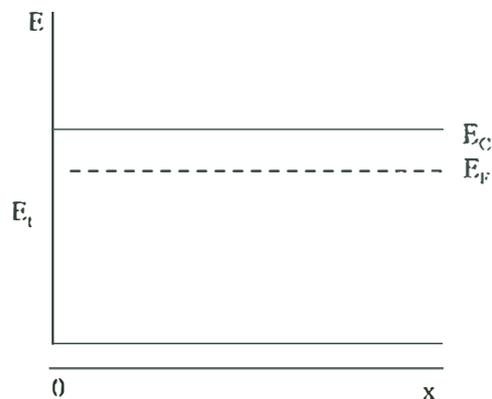


Figura 1.4. Diagrama de bandas mostrando el estado superficial E_t ubicado en la región de la banda prohibida.

1.2.5. Adsorción de oxígeno

La conductancia de las películas delgadas puede ser controlada por los estados superficiales, que son estados localizados en la superficie. Como se ha mencionado, ello puede deberse a defectos intrínsecos o por la adsorción de átomos extraños o iones.

El modelo usado comúnmente para describir la cinética de la quimisorción de oxígeno en la superficie de un semiconductor es la teoría de la barrera de potencial [27,28]. Un adsorbato, si su afinidad electrónica es más grande que la del óxido semiconductor tipo n, puede ser ionosorbido, introduciendo niveles discretos (E_i) dentro de la banda prohibida. El oxígeno puede ser quimisorbido en diversas formas: O_2^- , O^- y como O^{2-} . Esta última forma de oxígeno, la doblemente ionizado, es poco probable que ocurra debido a su inestabilidad.

En efecto, evidencias experimentales, tales como la resonancia de espín electrónica, efecto Hall y la desorción de temperatura indican que el oxígeno es quimiadsorbido como O_2^- y O^- . Además se ha encontrado que la razón de disociación de O_2^- en O^- comienza alrededor de 150°C en la superficie del material semiconductor [28].

En condiciones de equilibrio, pueden ocurrir las siguientes reacciones de quimisorción de oxígeno:



Esto es, los electrones pueden ser transferidos del volumen del semiconductor hacia la superficie, ionizando los adsorbatos (O_2^- y O^-), los cuales son retenidos en la superficie por fuerzas electrostáticas. Los oxígenos ionosorbidos en la superficie de un óxido semiconductor tipo n que está dentro de una atmósfera que contiene oxígeno, crean una carga negativa en la superficie del semiconductor, como se muestra en la figura 1.5. En el semiconductor, la región cerca de la superficie se "agota" rápidamente de electrones de conducción. La "región agotada" es llamada barrera o capa de carga espacial cargada. Entonces se forma una doble capa, una región negativa en la superficie y otra región positiva en la región presuperficial del semiconductor, produciéndose un campo eléctrico entre estas dos regiones. El incremento de la carga superficial incrementa la energía potencial de los electrones en la superficie con respecto al volumen, elevando consecuentemente el nivel de energía superficial con respecto al nivel de Fermi en el volumen. El incremento de la energía en la superficie con respecto al volumen se representa por la flexión (curvatura) de la banda de energía hacia la superficie de un semiconductor tipo n, el cual se muestra en la figura 1.5.

Para el caso de un semiconductor se utiliza comúnmente el modelo de Schottky. Este simplemente asume que la carga espacial en el sólido, cerca de la superficie,

es independiente de la distancia en la región de carga espacial [28].

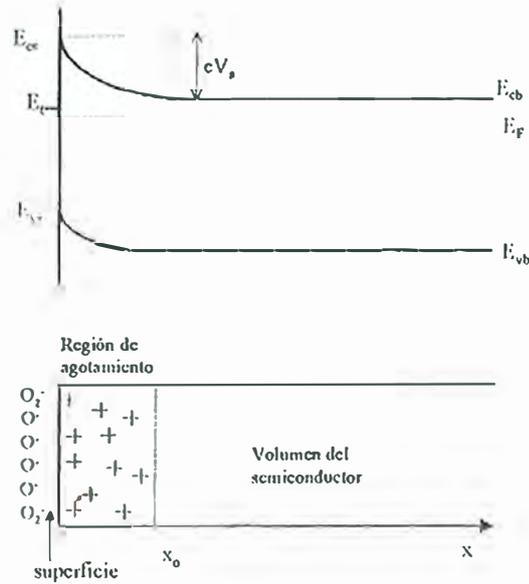


Figura 1.5 Diagrama esquemático de la superficie de un semiconductor tipo n con la carga negativa en la superficie y su respectivo diagrama de bandas [19].

Cerca de la superficie estos electrones son capturados por los estados superficiales, produciendo una carga por unidad de volumen en la región de carga espacial de eN_d , donde N_d es la densidad volumétrica de estados donadores de un simple electrón para un semiconductor tipo n y e es la carga del electrón. El potencial $\phi(x)$ obedece a la ecuación de Poisson en una dimensión:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.4)$$

Donde ϵ es la permitividad relativa del semiconductor y ϵ_0 es la permitividad del espacio libre. La ecuación de Poisson describe el cambio de potencial como una función de la distancia a través de la región de carga espacial. Es conveniente definir la función $V(x)$, tal que $eV(x)$ represente con la energía potencial de un electrón:

$$V(x) = \phi_b - \phi(x) \quad (1.5)$$

donde ϕ_b es el potencial en el volumen del semiconductor. La primera integración de la ecuación de Poisson es ahora:

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{eN_d(x - x_0)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.6)$$

donde x_0 es la anchura de la región de carga espacial. Esta anchura es determinada por la distancia necesaria dentro del semiconductor que provee de electrones que permite compensar toda la superficie cargada. Así en $x = x_0$ se aplica las condiciones de límite $dV/dx = 0$. De este modo si $N_d x_0$ es el número de electrones (por unidad de área) extraído de la región superficial de espesor x_0 ,

este es igual al número de electrones (por unidad de área) atrapados en la superficie:

$$N_d x_o = N_t \quad (1.7)$$

Donde $N_t = [O_2^-] + [O^-]$ es la densidad de estados superficiales asociados a los oxígenos ionosorbidos. Integrando la ecuación 1.6 obtenemos:

$$V(x) = \frac{eN_d(x - x_o)^2}{2\epsilon\epsilon_o} \quad (1.8)$$

Si $V=V_s$ en $x=0$, la expresión (1.8) nos permite conocer la denominada relación de Schottky, para determinar la barrera de potencial superficial eV_s , es:

$$eV_s = \frac{e^2 N_d x_o^2}{2\epsilon\epsilon_o} \quad (1.9)$$

Usando la ecuación 1.7, para eliminar x_o de la Ec. (1.9), la relación de Shottky puede expresarse en función de N_t

$$eV_s = \frac{e^2 N_t^2}{2\epsilon\epsilon_o N_d} \quad (1.10)$$

De este modo, la energía que un electrón debe de ganar para llegar a la superficie será eV_s .

La densidad de electrones en la superficie n_s , será igual a la densidad de donadores en el semiconductor, multiplicado por el factor de Boltzman

$$n_s = n \exp\left[-\frac{eV_s}{kT}\right] = N_c \exp\left[-\left(\frac{eV_s + E_c - E_F}{kT}\right)\right] \quad (1.11)$$

$$\text{con } n = N_c \exp\left\{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)\right\} \text{ para } E_c - E_F > kT$$

Considerando una densidad de aceptores despreciable podemos aceptar que $n \approx N_d$, entonces:

$$n_s = N_d \exp\left(\frac{-eV_s}{kT}\right) \quad (1.12)$$

$$n_s = N_d \exp\left[-\left(\frac{e^2 N_t^2}{2\epsilon\epsilon_o N_d kT}\right)\right] \quad (1.13)$$

La conductancia superficial G_s de un material es proporcional a la densidad electrónica en la superficie n_s [27,28]. Entonces como primera aproximación podemos decir que la conductancia superficial G_s está descrita por la ecuación

$$G \propto n_s \quad (1.14)$$

O teniendo en cuenta la ecuación (1.12), obtenemos:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{eV_s}{kT}\right] \quad (1.15)$$

Donde G_0 es un factor que incluye conductividad intergranular, efecto de geometría y k es la constante de Boltzman.

En condiciones normales, la barrera superficial eV_s es una función de la temperatura, T , de la presión parcial de oxígeno, P_{O_2} y de la presión parcial de los gases reductores P_r [24]. La variación de eV_s con la temperatura se debe a la variación en la concentración de los oxígenos adsorbidos, oxígenos en la red y el poblamiento de otros estados superficiales. Morrison [28] mediante un tratamiento teórico ha deducido la relación $[O^-]/[O_2^-]$ (densidad superficial de oxígeno ionosorbido en la forma O^- y O_2^-) en la superficie de un semiconductor tipo n:

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = \left[\frac{K}{[O_2]}\right]^{1/2} \exp\left\{\frac{(E_t^{O_2} - E_t^O - \Delta G/2)}{kT}\right\} \quad (1.16)$$

donde $[O_2]$ es la densidad de oxígenos físisorbidos, ΔG es el cambio en la energía libre en la disociación de la molécula de oxígeno, $E_t^{O_2}$ y E_t^O son las energías de los estados superficiales para O_2^- y O^- y K es una constante de equilibrio. Considerando que la presión del oxígeno es proporcional a su concentración $[O_2]$ (ley de Henry) , entonces de la relación 1.16 podemos deducir que la concentración de O^- respecto de O_2^- decrece cuando la presión de oxígeno se incrementa, y se incrementa cuando la temperatura aumenta [24].

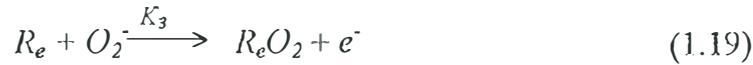
1.3. MECANISMO DE DETECCIÓN DE UN GAS REDUCTOR

La reacción que ocurre en la superficie durante el mecanismo de la detección de un gas reductor (vapor de etanol) puede dividirse en dos etapas [23,24,28]. La primera etapa establece la adsorción de oxígenos ionizados en la superficie según las reacciones, mostrados en la sección 1.2.5.



Esta última ecuación puede considerarse aproximadamente irreversible si se tiene en cuenta que la reactividad del O^- con el vapor reductor es tan alta que reacciona rápidamente, antes de regresar a la especie O_2^- .

La segunda etapa que corresponde a las reacciones de oxidación del vapor reductor, R_e , están dadas por las siguientes ecuaciones:



Donde los K son las constantes de las reacciones. Como O^- es más reactivo que O_2^- , o que $K_3 \ll K_4$ entonces en primera aproximación podemos despreciar la reacción (1.19); así mismo podemos considerar que la presión parcial del agente reductor es proporcional a su concentración (ley de Henry) $P_{R_e} \propto [R_e]$ donde $[R_e]$ es la concentración del vapor reductor y P_{R_e} es su presión parcial. Aplicando la ley de acción de masas y considerando la aproximación anterior, se puede obtener, usando las ecuaciones (1.16 - 1.19) [20,24]:

$$[O_2^-] = \frac{K_1 n_s [O_2]}{K_{-1} + K_2 n_s} \quad (1.21)$$

$$[O^-] = 2n_s K_2 \left(\frac{K_1 n_s [O_2]}{K_{-1} + n_s K_2} \right) \frac{[R_e]}{K_4} \quad (1.22)$$

y como la densidad de estados superficiales asociados a los oxígenos ionosorbidos es $N_t = [O_2^-] + [O^-]$ obtenemos la siguiente expresión:

$$\left\{ \frac{2K_1 K_2 [O_2]}{K_4 [R_e]} \right\} n_s^2 + \{K_1 [O_2] - K_2 N_s\} = K_{-1} N_s \quad (1.23)$$

Considerando que la conductancia es proporcional a la densidad superficial de portadores y teniendo en cuenta que la presión del vapor reductor es proporcional a su presión parcial se puede derivar la ecuación [20]:

$$\frac{d(\log R)}{d(\log P_{R_e})} = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR}{b}} \right\} = m \quad (1.24)$$

donde

$$a = K_{-1} N_t \text{ y } b = \alpha (K_1 [O_2] - K_2 N_s) \quad (1.25)$$

$$\text{con } N_t = [O_2^-] + [O^-] \quad (1.26)$$

entonces integrando (1.24) obtenemos:

$$\log R = m \log P_{Re} + \log R_o \quad (1.27)$$

o también

$$R = R_o(P_{Re})^m \left[1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR}{b}} \right] \quad (1.28)$$

Si R es grande, además que $(2aR/b) < 1$, con esta última condición se tiene

$$R = R_o P_{Re}^{-1/2} \quad (1.29)$$

y considerando $R = G^{-1}$ obtenemos:

$$G = G_o P_{Re}^{1/2} \quad (1.30)$$

Esta ley exponencial ha sido verificada con películas de recubrimiento poroso de dióxido de estaño SnO_2 , Huaman F. [20] Halló que la potencia que relaciona la sensibilidad y la concentración de vapor de etanol es $m = 0,63$ que es valida en el rango de 0 - 130 $\mu\text{g/ml}$ de vapor de etanol.

Las películas delgadas usadas en sensores de gas son generalmente policristalinas. El espesor de dichas películas están en el rango de 5nm a 1000nm. Las propiedades de transporte electrónico en dichas películas depende fuertemente por los límites de grano. Es conocido que en los límites de grano en semiconductores policristalinos, generalmente se tiene una alta densidad de estados superficiales. Estos estados pueden atrapar o dispersar portadores libres en el grano. Diferentes mecanismos de conducción podrían ocurrir dependiendo si hay un "agotamiento" parcial o completo de portadores libres en el grano, y del valor relativo de la longitud de Debye L_D , respecto del tamaño medio de los cristalitos $L_C/2$. Así, el modelo de los límites de grano es el más apropiado para comprender la movilidad y la conducción electrónica en películas delgadas policristalinas [25,30].

Según este modelo se puede distinguir tres situaciones, dependiendo de la magnitud relativa de la densidad de carga n_i atrapado en la superficie comparado con $N_o L_C$ (donde N_o es la concentración de dopantes en el volumen y L_C es el tamaño de los cristalitos) y si la longitud de Debye es mayor o menor que $L_C/2$. Si N_C es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción, N_i la densidad de estados superficiales en los límites de grano, $(E_C - E_V)$ la profundidad de los estados superficiales, y ϕ_b el potencial en el límite de grano, entonces podemos distinguir las tres situaciones siguientes [2,10,30]:

1) Si $n_i < N_o L_c$

En este caso resulta un agotamiento de portadores en el grano a una distancia mucho menor que la mitad del tamaño de grano. El diagrama de bandas es tal como se muestra en la figura 1.6. La densidad de portadores es constante en el volumen e igual a N_o a través de todos los granos y la movilidad se activa térmicamente.

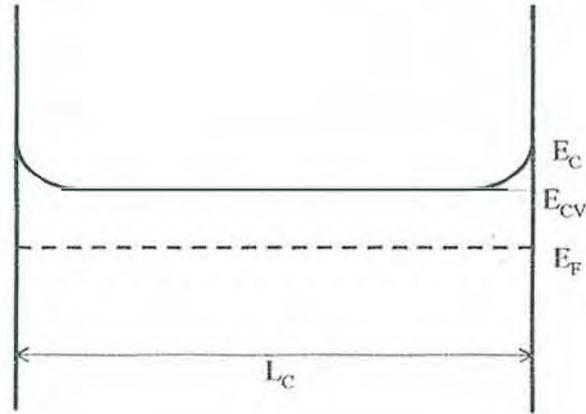


Figura 1.6 Perfil de la banda de conducción en el caso cuando $n_i < N_o L_c$

La longitud de Debye y el potencial en los límites de grano están dadas por:

$$L_D = \left(\epsilon k T / N_o e^2 \right) \quad (1.31)$$

$$\phi_b = \frac{e^2 n_i^2}{8 \epsilon N_o} \quad (1.32)$$

2) Si $n_i \approx N_o L_c$ y $L_D < L_c / 2$

En esa situación los granos son parcialmente agotados de portadores libres y la movilidad es limitada por la barrera de potencial debido a la flexión de las bandas en los límites de grano, como se muestra en la figura 1.7. La cantidad promedio de los portadores en el grano así como la movilidad están dadas por las siguientes relaciones:

$$n = (2\pi)^{1/2} \left(\frac{L_D}{L_c} \right) \left[\frac{N_o N_c}{\frac{N_i}{L_c} - N_o} \right] \exp \left[- (E_C - E_i - \phi_b) / k T \right] \quad (1.33)$$

$$\mu = \mu_o \left(- \phi_b / k T \right) \quad (1.34)$$

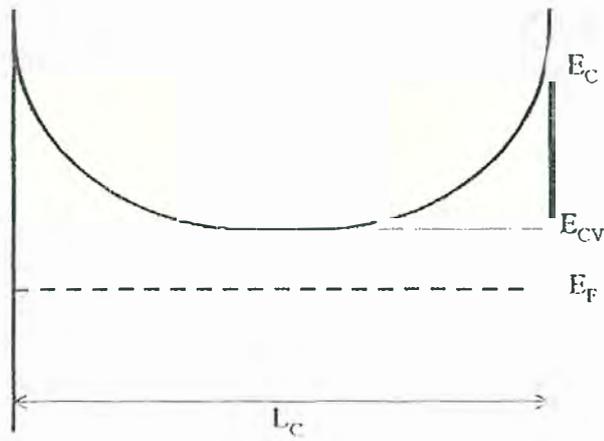


Figura 1.7. Perfil de la banda de conducción en el caso cuando $n_t \approx N_o L_C$ y $L_D < L_C/2$.

3) Si $n_t \approx N_o L_C$ y $L_D > L_C/2$

Como la longitud de Debye es grande comparada con el tamaño de grano, los granos se encuentran sin portadores libres. Esto da como resultado una banda de conducción plana (figura 1,8). Aquí no existe barrera de potencial para el flujo de corriente, la movilidad permanece inactiva y los portadores de carga tienen que ser activados térmicamente del nivel E_i hacia la banda de conducción.

$$n = \frac{N_o N_C L_C}{N_t} \exp\left[-(E_C - E_i)/kT\right] \quad (1.35)$$

$$\mu = \mu_o = \text{movilidad en el volumen.} \quad (1.36)$$

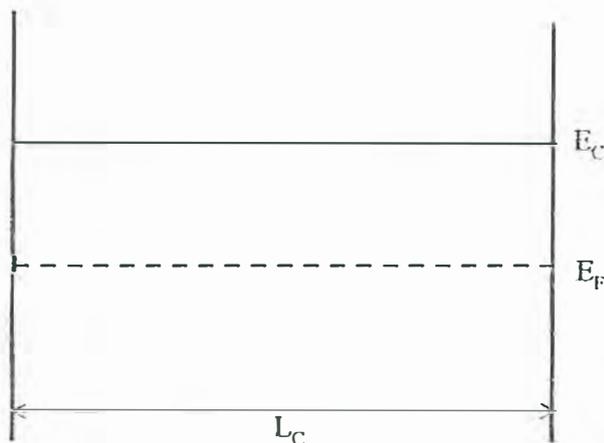


Figura 1.8. Perfil de la banda de conducción para el caso $n_t \approx N_o L_C$ y $L_D > L_C/2$.

Es claro de las discusiones precedentes que el tamaño de grano y la densidad de estados superficiales N_t (por unidad de área) son parámetros importantes en la detección de gases en películas policristalinas.

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACION Y CARACTERIZACION

En este capítulo se hará la descripción de la técnica utilizada para la preparación de las películas delgadas de ZnO sin dopar y dopados con Al, Cu, In, y Sn, así como las técnicas empleadas para caracterizar las muestras.

2.1.- PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS POR LA TECNICA DEL ROCIADO PIROLITICO (RP)

La técnica del rociado pirolítico ofrece ciertas ventajas con respecto a las otras técnicas, ello se manifiesta en el bajo costo y la posibilidad de ser empleado para producción a gran escala. El proceso de obtención de las películas delgadas es mediante el traslado de gotas finas de una solución que contiene el material a fabricar, hacia el sustrato que se encuentra a una determinada temperatura. El aerosol que se origina de la pulverización de una solución que contiene una sal del metal de transición, al llegar al sustrato forma el óxido respectivo mediante una reacción química.

En general el proceso de obtención por RP puede ser en forma indirecta y directa, dependiendo de la forma de conducir las gotas pulverizadas hacia la superficie del sustrato para la obtención de la película.

En el caso de la pulverización directa no hay selección de las “gotas” pulverizadas, todas caen sobre el sustrato [31]. En el caso de la pulverización indirecta hay una selección de las “gotas” pulverizadas, por el tamaño y su velocidad respectiva. Estas ascienden arrastradas por el flujo del gas portador-pulverizador y sólo llegan las gotas más finas sobre la superficie del sustrato; las gotas mayores a algunas micras de diámetro caen a la solución matriz por efecto de la gravedad.

El esquema presentado en la figura 2.1 es el sistema de pulverización indirecta que se empleó para obtener las películas de ZnO y ZnO:X (X: Al, Cu, In y Sn). El equipo consiste básicamente de una cámara de vidrio (a), el cual sirve de colector para el reciclaje de la solución y dentro de la cual se encuentra el pulverizador (p); una tobera superior de vidrio (b) por donde ascienden las gotas más finas hasta llegar a un sustrato donde se llevará a cabo la reacción pirolítica. El conjunto cámara y tobera están acoplados a un sistema móvil (c) con movimiento oscilatorio. La presión y el flujo de gas portador se controló con un manómetro (d) y fluxímetro (e), respectivamente.

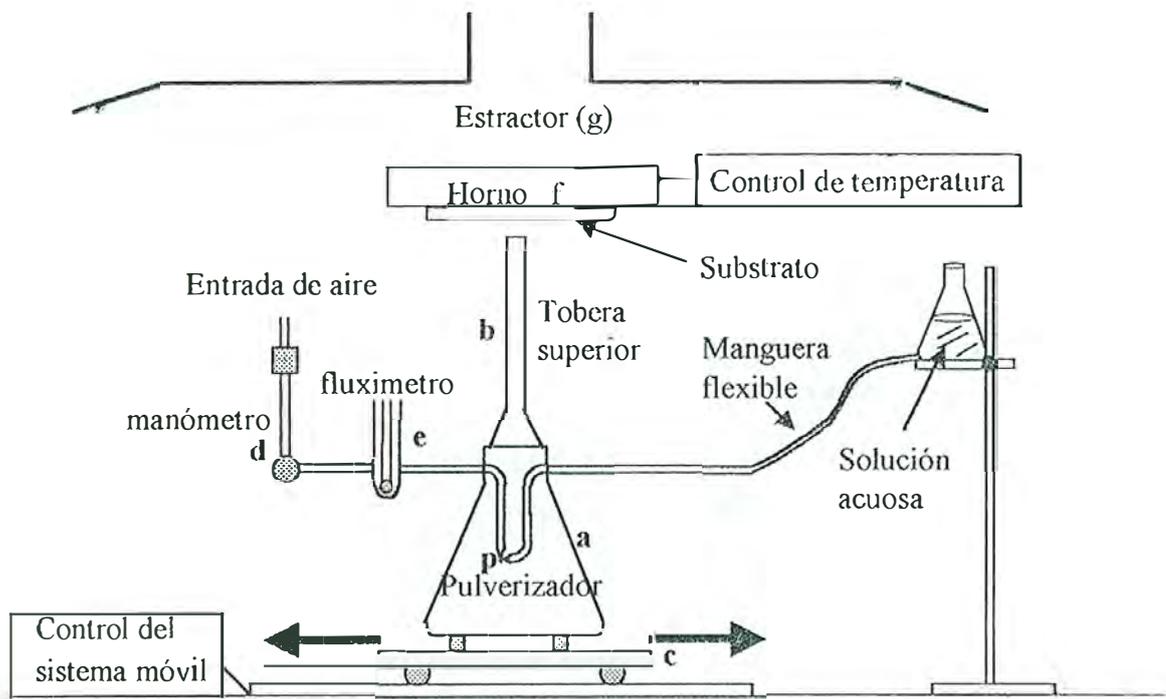


Figura 2.1. Sistema de la Técnica del Rociado Pirolítico usado para la obtención de película no dopada ZnO y dopada ZnO:X (X: Al, Cu, In y Sn).

El sustrato se encuentra fijo a una horna tipo plancha de 2kW (f), cuya temperatura se controló mediante una termocupla cromel-alumel instalada a un controlador de temperatura Omega CN4400. Todo el sistema se encuentra dentro de una campana extractora (g) para transportar los gases producidos durante la reacción pirolítica.

Existe una serie de parámetros que influyen en la formación de la película, tales como la geometría del sistema, el tamaño de las gotas que se producen, el flujo del gas de arrastre, la temperatura del sustrato, la propiedad del solvente empleado (agua o etanol).

2.1.1. Parámetros controlados

Los parámetros controlados fueron la presión del aire portador que se fijó en 50N/m^2 y el flujo en 10 l/min . Otro de los parámetros importantes a controlar es la temperatura del sustrato (T_s); que se fijó en 350°C controlado con una variación de $\pm 10^\circ\text{C}$. La concentración de la solución a pulverizar fue de 0.1M , su control es necesario para poder optimizar la producción del aerosol, evitar obstrucciones en el capilar del pulverizador y optimizar el crecimiento de la película. Otros parámetros que se controló fueron la proporción de las películas dopadas, se utilizó una solución en una proporción atómica X/Zn igual al 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,10 y 0,15. La acidez de la solución (pH) es otro parámetro a controlar, su valor debe estar entre 3,74 y 4,96, controlando el pH de la solución se puede optimizar el crecimiento de las películas [4]. El solvente usado fue una solución alcohólica, cuya proporción fue de 3 a 1 de etanol y agua respectivamente.

También es necesario controlar la distancia entre la boquilla superior de la tobera y el sustrato, la cual se mantuvo constante durante el proceso de obtención, cerca de 10mm para todo el proceso de fabricación.

Las películas delgadas de zinc y óxido de zinc dopadas se obtuvieron por la técnica del Rociado Pirolítico (RP) sobre sustratos de láminas de vidrio de 2,5cm x 7cm, alúmina de 1,7cm x 3cm y alúmina con electrodos (sensor).

2.1.2 Solución Pirolítica

Para obtener la solución pirolítica se pesaron el acetato de zinc y los dopantes. El peso del acetato de zinc se halló mediante la siguiente fórmula:

$$W_{acet.zinc} = \frac{V * M * \bar{M}}{1000} \quad [gr] \quad (2.1)$$

Donde:

\bar{M} = peso molecular del acetato de zinc

V = volumen a preparar (ml)

M = molaridad a preparar (0.1M)

Y para hallar el peso del dopante utilizamos la fórmula (2.2) de la forma siguiente:

$$W_{dopante} = \frac{n * \bar{M}_{dop} * V * M}{100000} \quad [gr] \quad (2.2)$$

Donde:

n = porcentaje del razón X/Zn (1,3,5,7,10 ó 15)

V = volumen a preparar de la solución dopada (60mL)

M = molaridad a preparar (0.1M)

M_{dop} = peso molecular de la sal que contiene el dopante

En la figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo que hay que seguir para obtener una solución dopada de volumen V . Las sales empleadas como dopantes se muestran en la tabla 2.1. En la combinación solvente-soluto se eliminó la presencia de precipitados añadiendo algunas gotas de ácido clorhídrico ó ácido acético para cloruros y acetatos, respectivamente.

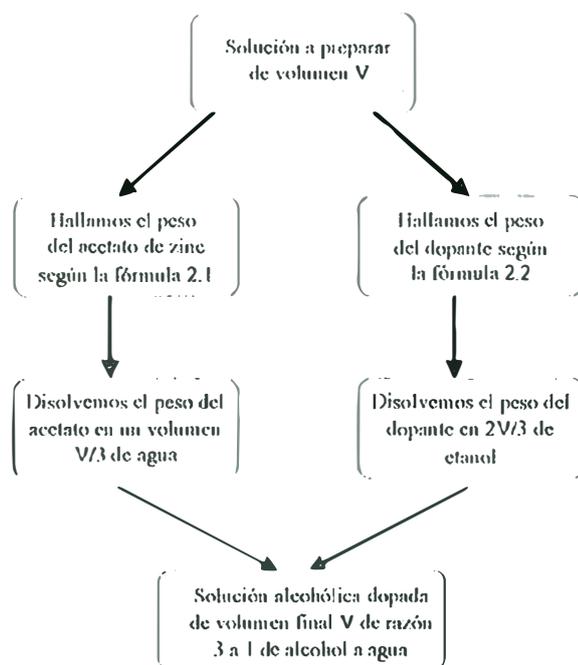


Figura 2.2. Diagrama de flujo indicando el camino a seguir para obtener una solución alcohólica dopada.

Tabla 2.1. Sales fuente empleadas para la preparación de las soluciones alcohólicas

Película	Sal Empleada	Solución	Fabricante
ZnO	Acetato de zinc	Alcohólica	Riedel-de Haën
ZnO:Al	AlCl ₃ .6H ₂ O	Alcohólica	J.T. Baker Inc USA
ZnO:In	Acetato de indio	Alcohólica	Aldrich Chemical Company Inc
ZnO:Cu	Acetato de cobre(II)	Alcohólica	E. Merk Germany
ZnO:Sn	SnCl ₄ .5H ₂ O	Alcohólica	Aldrich Chemical Company Inc

2.1.3. Substratos utilizados para la deposición de las películas delgadas de ZnO sin dopar y dopadas como sensor de gas.

Los substratos que hemos utilizados para obtener la película delgada fueron: vidrio, alúmina y alúmina con electrodos (sensor). Antes de depositar la película se hizo la limpieza de los mismos. Se utilizó detergente común, luego se enjuagó con agua destilada y se seco con papel absorbente de humedad. Para el

caso de la alúmina con el electrodo sólo se utilizó agua destilada y alcohol para su limpieza. Las películas usadas como sensor se obtuvieron sobre substratos de alúmina (Al_2O_3) con electrodos de oro previamente depositados, en la parte posterior tuvo resistencia de platino (para ser usado como calentador) de 10Ω aproximadamente, tal como se muestra en la figura 2.2. Estos substratos pueden ser calentados hasta los 550°C aplicando un voltaje con una fuente de poder de corriente continua entre los terminales de platino.

Los otros substratos se utilizaron para hacer las caracterizaciones como Difracción de Rayos- X (substratos de vidrio) y MEB (substratos de alúmina) .

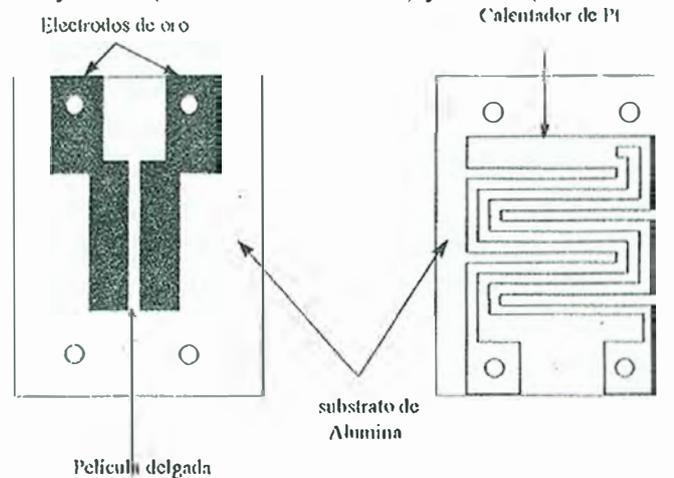


Figura 2.2. Ambos lados del sustrato de alúmina con los electrodos de oro donde se depositó la película delgada (izquierda) y el lado reverse con una resistencia de platino que sirve como calentador [34].

2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

La estructura de las muestras obtenidas fueron estudiadas por Difracción de rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La conductancia de las películas delgadas se determinó por la técnica de las dos puntas.

2.2.1.- Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos-X se usa para analizar materiales que tengan una estructura cristalina. El arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas hacen que se comporten como rejillas de difracción para ondas cuya longitud de onda son del orden de la separación entre átomos, esto es del orden de Ångströms. El difractograma obtenido tiene la información acerca de la estructura del cristal, parámetros de red y crecimiento preferencial. Donde los máximos de intensidad están dados por la ley de Bragg [9].

$$2d\text{Sen}\theta = n\lambda \quad (23)$$

Donde:

d :es la distancia interplanar

θ :ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal

λ :longitud de onda del haz de rayos-x

n :número entero (orden de difracción)

De la forma y ensanchamiento de los picos es posible determinar el tamaño promedio del grano cristalino utilizando el método de Scherrer [9].

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2.4)$$

Donde:

β : es el ancho a media altura expresado en radianes

λ : longitud expresado en Å.

Los difractogramas presentado en el presente trabajo, fueron obtenidos con un difractometro de rayos-X marca Siemens perteneciente al Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV de México.

2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos con gran magnificación. Las imágenes son formadas en el MEB por un mecanismo diferente al de un microscopio óptico. Las imágenes son construidas punto a punto, de forma similar al de un televisor. Un haz fino de electrones de alta energía (20 keV) se enfoca sobre la muestra, y los electrones emitidos desde la muestra son recolectados por detectores adecuados y la señal eléctrica es amplificada, esta señal es usada para modular la intensidad del haz de electrones para formar la imagen de un punto del objeto en el tubo de rayos catódicos (CRT). Para construir la imagen completa, con el haz electrónico en el microscopio se hace un barrido sobre un área de la superficie de la muestra [35].

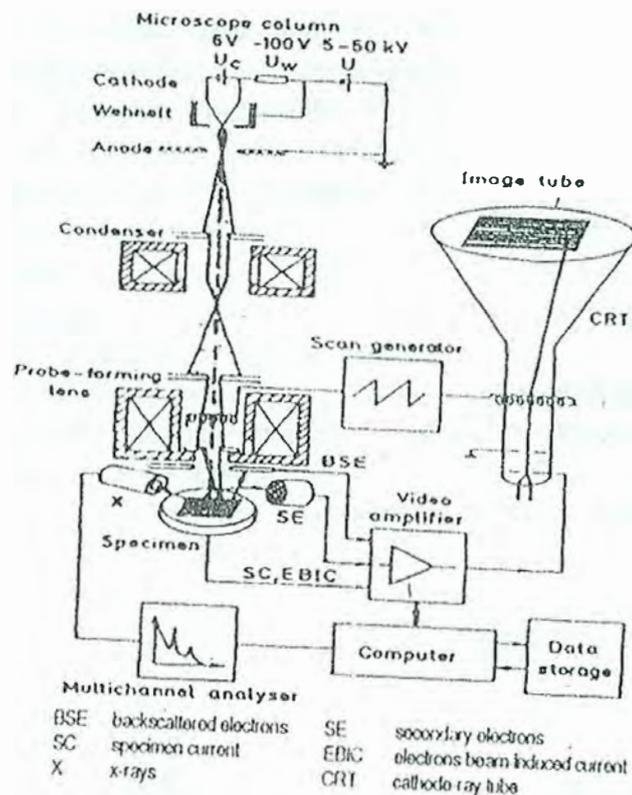


Figura 2.3 Diagrama de las partes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido, con instrumentación adecuada para realizar microanálisis [35].

En la figura 2.3 se muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Las partes más importantes son:

- Cañón de electrones, para producir un haz fino de electrones acelerados a una diferencia de potencial de hasta 30kV.
- Dos o tres lentes condensadoras para enfocar el haz sobre la muestra lo más fino posible.
- Un sistema para desviar el haz de electrones y producir el barrido sobre la muestra.
- Porta muestra que permite la inclinación y rotación de la muestra.
- Detectar los electrones secundarios o retrodispersados, amplificar y filtrar la señal emitida por el detector.
- Tubos de rayos catódicos para mostrar la imagen obtenida con cada tipo de detector o superponer los mismos.
- Circuitos electrónicos para alimentar y controlar el cañón de electrones, tales como voltaje acelerador, corriente para las lentes, generador de barrido y amplificador de señal.
- Un sistema de alta capacidad de evacuación para mantener una presión menor a 10^{-5} Torr.

Cuando los electrones de una energía mayor a 10keV chocan contra la muestra, causan la emisión de rayos X característico cuya energía e intensidad depende de la composición y concentración en la muestra. La técnica se basa en la detección de ésta señal para analizar el contenido elemental de un microvolumen (algunos cientos de μm^3) de material, denominado microanálisis o Espectroscopia de Energía Dispersada (EED). El proceso se muestra esquemáticamente en la figura 2.4 El análisis cuantitativo de un espectro obtenido comprende de tres pasos (1) identificación de los elementos que tiene el espectro; (2) substracción del ruido de fondo (3) cálculo de la concentración de cada elemento. Aparte de algunas dificultades que se producen debido a la aparición de otros defectos, los sistemas modernos permiten obtener y analizar espectros de rayos X complejos en algunos minutos.

- Un sistema para almacenar imágenes, posición de la muestra, espectros de microanálisis, mapeos de las imágenes obtenidos por microanálisis y condiciones de operación del instrumento.

En el presente trabajo para obtener las imágenes SEM se usó el microscopio JEOL5200LV perteneciente al CIMAV (México)

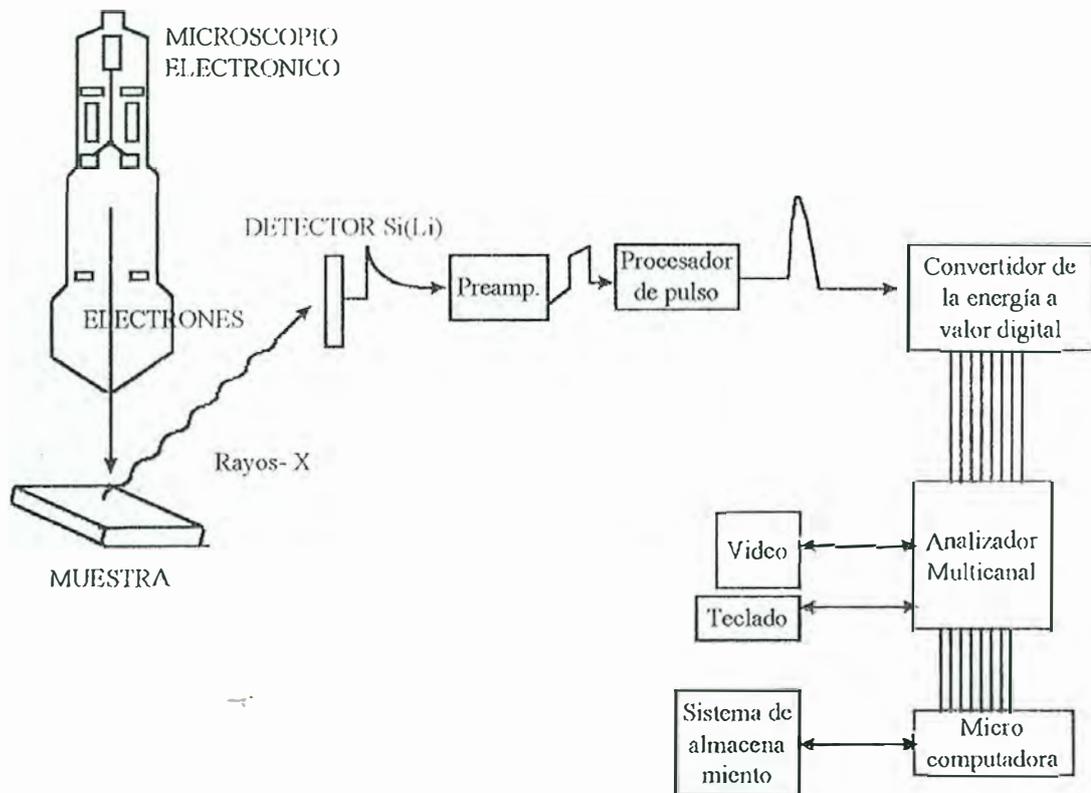


Figura 2.4 Componentes de un sistema de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS). [34].

2.2.3. Sistema empleado para la detección de vapores de etanol

Para hacer el estudio de la detección de vapores, en el Laboratorio de Películas Delgadas se cuenta con un sistema diseñado para este fin; el equipo está diseñado de tal forma que trabaja a presión atmosférica y temperatura ambiente. Los parámetros que podemos controlar son: temperatura del substrato, concentración del vapor a detectar, la rapidez de la toma de datos, número de datos, la temperatura del evaporador.

Este sistema está basado en una entrada de cierta cantidad de gotas de la solución a detectar a la cámara de 4.4L de volumen. La gota se evapora en un horno tipo plancha cuya temperatura esta a la temperatura de vaporización de la solución. La concentración dentro de la cámara se determina a partir del volumen de etanol que ingresa entre el volumen de la cámara.

La descripción de los componentes del sistema de detección se muestra en la figura 2.5.

◆ Cámara (a).

Esta constituida de acero inoxidable con junta de jebes, la cual está sellada con grasa de vacío por ambas caras y se apoya sobre una plataforma de aluminio presionada por el peso de la campana. Las dimensiones de la cámara son:

Diámetro: 18.5 cm

Volumen: 4.4L

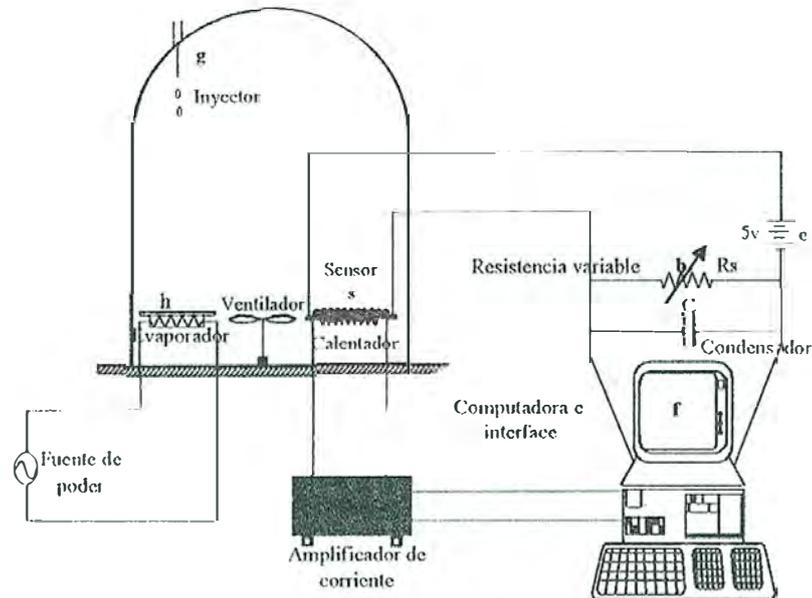


Figura 2.5 Diagrama esquemático del equipo utilizado para realizar la detección de vapores de etanol.

Dentro de la campana se encuentra el sensor (s), el evaporador (h) para vaporizar la solución y el ventilador (v) para uniformizar el vapor de etanol dentro de la cámara. Encima de la cámara se encuentra un capilar o inyector (g) por donde se introduce el etanol dentro de la cámara.

♦ **Resistencia Variable (b) y condensador (c)**

Este dispositivo está incluido en el sistema eléctrico para medir indirectamente la conductividad de la película delgada según el circuito de la figura 2.5. La resistencia que se empleó fue mucho menor que la resistencia de la película de ZnO y ZnO: X.

En el presente trabajo se ha utilizado una caja de resistencias:

Marca: HEAT BUILT
 Modelo : EUW-30

♦ **Fuente de poder D.C(e)**

Se usó una fuente de poder de corriente continua para alimentar el circuito y suministrar la corriente eléctrica que circulará a través de la película de ZnO y ZnO:X, el valor fijado fue de 5V. La fuente de poder tiene las siguientes características:

Voltaje: 0-30 voltios
 Intensidad: 0 - 3.0 Amperios
 Marca: FOHYEM
 Tipo: TR- 9253/A

◆ Computadora e Interface (f)

Mediante el uso de la computadora y una interface se puede realizar dos funciones: calentar el sensor y tomar la medida de la caída de potencial en la resistencia R_s . Esto se realiza mediante un programa que se ha hecho para éste trabajo. Con la computadora se puede fijar la temperatura de operación del sensor y medir la caída de potencial en la resistencia R_s . La interface tiene 8 canales de entrada y dos canales de salida. Para este trabajo sólo se utilizó un canal de entrada que fue para medir la caída de potencial en R_s y un canal de salida conectado a un amplificador de corriente, para calentar el sensor. Las características son:

Interface: Modelo Lab. PC¹. National Instrument

Computadora: Marca IBM, modelo 425SX/D.

2.2.4. Circuito de Medida

El circuito para medir la resistencia eléctrica de la película delgada (o conductancia) consiste de una resistencia variable R_s conectado en serie con la película de ZnO o ZnO:X (sensor), tal como se indica en la siguiente figura.2.6.

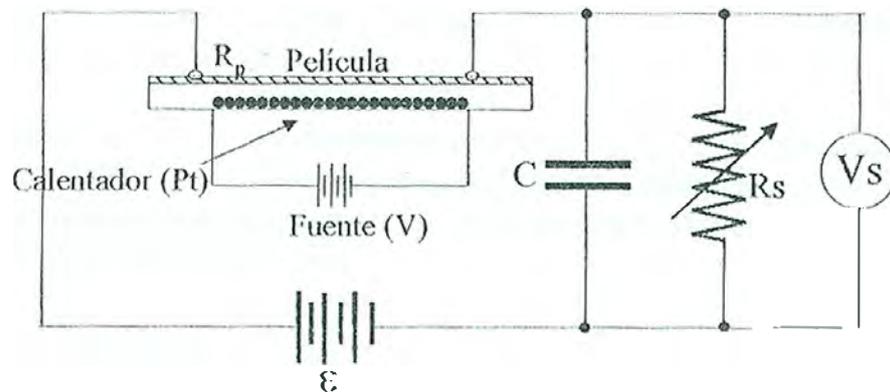


Figura 2.6 Circuito de medida utilizado para medir la conductancia así como la presencia de gases.

Donde:

R_p : Resistencia de la película

R_s : Resistencia variable, esto se elige de acuerdo a la resistencia de la película, pero en general $R_s \ll R_p$ (según la condición)

ε : fuente de alimentación constante que alimenta el circuito.

V_s : Caída de tensión en R_s .

V : fuente de voltaje utilizado para calentar el substrato.

Una fuente de alimentación estabilizada produce la corriente eléctrica que circula a través de la película y permite medir la caída de tensión en R_s , con el cual se determina la resistencia de la película delgada según la ecuación 2.2.

Resolviendo el circuito de la figura 2.6 obtenemos que la resistencia de la película delgada está dada por:

$$R_p = R_s \left(\frac{\varepsilon - V_s}{V_s} \right) \quad (2.5)$$

La conductancia G_p de la película delgada lo calculamos tomando la inversa del valor hallado de R_p . Así:

$$G_p = \frac{1}{R_p} \quad (2.6)$$

en el proceso de detección fijamos R_s , ε y medimos la caída de potencial en la resistencia (V_s) de modo que podemos determinar la resistencia R_p de la película delgada mediante la fórmula (2.5).

2.2.4. Proceso de detección de vapores

La detección del vapor de etanol se realizó a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Para realizar las pruebas se han seguido los siguientes pasos:

- 1.- Se ubica la película de ZnO:X dentro de la cámara de medida y se asegura que los cuatro terminales, dos para el calentador y dos para medir la conductancia tengan buen contacto eléctrico.
- 2.- Se enciende el circuito de medida y se selecciona el valor apropiado de la resistencia variable (R_s), así como el valor de la fuente (ε) según la resistencia de la película. Además simultáneamente se pone en funcionamiento el ventilador que se encuentra dentro de la cámara.
- 3.- Se fija la temperatura del horno tipo plancha que se encuentra dentro de la campana a la temperatura adecuada para vaporizar la solución de etanol (cerca de 78°C).
- 4.- Se registra valores del voltaje V_s (caída de potencial en R_s), en condiciones normales, hasta que el valor de V_s se mantenga constante con el tiempo.
- 5.- Una vez que el valor de V_s se mantiene constante se ingresa gotas de etanol, la cual se vaporiza sobre la plancha caliente.
- 6.- Se registra los valores de V_s vs el tiempo antes y después del ingreso de etanol y se retira la campana luego de unos 6 minutos.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En ésta sección presentaremos los resultados obtenidos en el presente trabajo, los cuales están organizados de la siguiente manera: la composición química, la caracterización estructural y morfológica, se discute en la primera parte, y finalmente se presenta los resultados de la respuesta del sensor a la presencia del vapor de etanol.

3.1.- ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSADA DE RAYOS X (EED).

La composición atómica de las películas de ZnO y ZnO:X se determinó por la técnica EED. Esta técnica nos muestra la proporción atómica del dopante en la película. En la figura 3.1, se observa que la cantidad de dopante en la película no es la misma que en la solución, pero hay una relación proporcional entre ellas. El dopante indio ingresa en la película casi en la misma proporción que en la solución alcohólica, teniéndose por ejemplo que para una concentración del In en la solución alcohólica de 0,15 en la película es de 0,13. Los otros dopantes ingresan a la película en menor proporción. El que le sigue en orden creciente es el dopante Al, teniéndose para Al/Zn 0,15 en solución un ingreso de 0,04 en película. El que sigue es el dopante Cu, teniéndose que para una solución alcohólica de Cu de 0,15, en la película solamente ingresa 0,02. Finalmente el que ingresa en menor proporción en la película es el dopante estaño, teniéndose como máxima proporción en la película de 0,01 que corresponde a la proporción de 0,15 en la solución alcohólica. De este modo, a partir de la gráfica 3.1 podemos concluir que los dopantes ingresan en la película en proporciones diferentes a las que se encuentran en la solución.

3.2.- DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Para identificar el tipo de material y la respectiva estructura cristalina de las películas obtenidas se empleó la técnica de la difracción de rayos X.

En las figuras del 3.2 al 3.5 se muestran los difractogramas de rayos X para las películas obtenidas sobre sustratos de vidrio a partir de la solución alcohólica para la temperatura del sustrato $T_s = 350^\circ\text{C}$. De estos difractogramas podemos decir lo siguiente:

La figura 3.2 muestra el caso de las películas de Al/Zn para las proporciones atómicas en la solución de 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,10, 0,15. Los picos de difracción de la película sin dopar corresponde al ZnO policristalino, con una

estructura hexagonal del tipo Wurtzite [31]. Se observa que los planos (100) y (101) desaparecen para dopajes mayores de 0,01. De la relación de intensidades se observa un crecimiento preferencial en la dirección (002) en las películas dopadas en cantidades ligeras ($< 0,03$); pero la intensidad disminuye progresivamente a medida que aumenta la cantidad de dopaje a partir de la concentración de 0,03.

Para las películas de Cu/Zn para las proporciones atómicas en solución de 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,10 y 0,15 (figura 3.3), se observa que el plano (100) de la película sin dopar desaparece para todas las películas dopadas. El plano (101) todavía se presenta en las películas de 0,01 y 0,03 pero su intensidad es menor en comparación a la no dopada. La intensidad del plano (002) inicialmente es alta en comparación con la no dopada, pero para concentraciones por encima de 0,05 disminuye. En el caso de las películas dopadas con cobre se observa que la película presenta tamaños de grano menores para concentraciones mayores a 0,07.

En las películas dopadas con Indio (figura 3.4), siempre en comparación con la no dopada, se observa que para la proporción atómica de 0,01 el plano (002) tiene su máxima intensidad, mientras que el plano (101) disminuye su intensidad. El plano (100) desaparece a ese dopaje. A medida que aumentamos la concentración de dopaje, el pico asociado al plano (002) desaparece, pero los planos (100) y (101) tienen un ligero crecimiento, pero su intensidad es siempre menor en comparación al no dopado.

De los difractogramas de las películas dopadas con estaño (figura 3.5) se observa que para la proporción atómica de 0,01 los planos (100) y (101) desaparecen y la intensidad del plano (002) es mayor en comparación del no dopado. Para las concentraciones de 0,03, 0,05 y 0,07 se observa un comportamiento similar. Para las concentraciones de 0,10 y 0,15 se observa un ligero crecimiento del plano (101). De las películas dopadas con estaño se concluye que se tiene una dirección preferencial de crecimiento [002]. Los difractogramas muestran que las películas dopadas con Al, In y Sn siguen siendo policristalinas, mientras que el dopado con Cu, el tamaño de granos es muy pequeña para dopajes altos. Lo que varía para cada caso, son las intensidades de los planos preferenciales de crecimiento.

Adicionalmente de los difractogramas de rayos X se obtuvo información del tamaño de los granos, midiendo el valor del ancho a media altura de los picos y usando la relación de Scherrer [9] indicado por la fórmula (2.4):

Empleando este método se halló que en promedio los tamaños de los granos fue del orden de 35 a 40 nm para las películas dopadas con Sn y Al, y de 15 a 20 nm para las películas dopadas con In y Cu; las no dopadas presentan en promedio un tamaño de grano de 30nm.

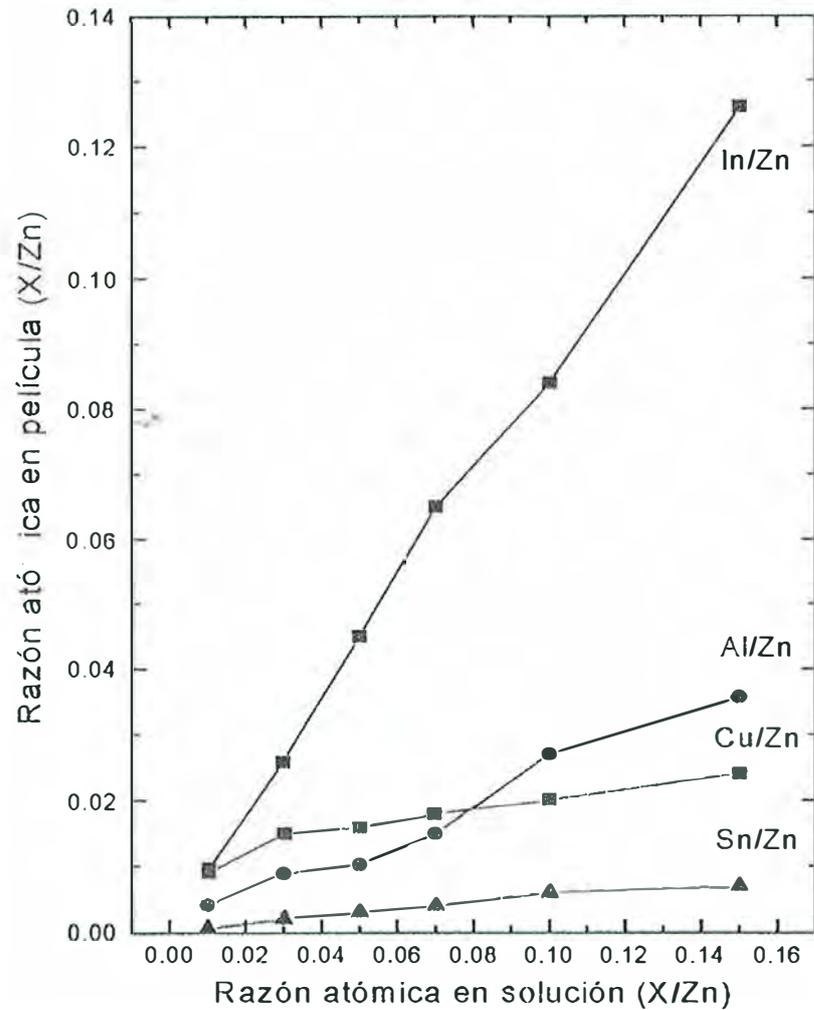


Figura 3.1. Relación entre las proporciones atómicas de X a Zn en solución alcohólica y película determinado por la técnica de EED.

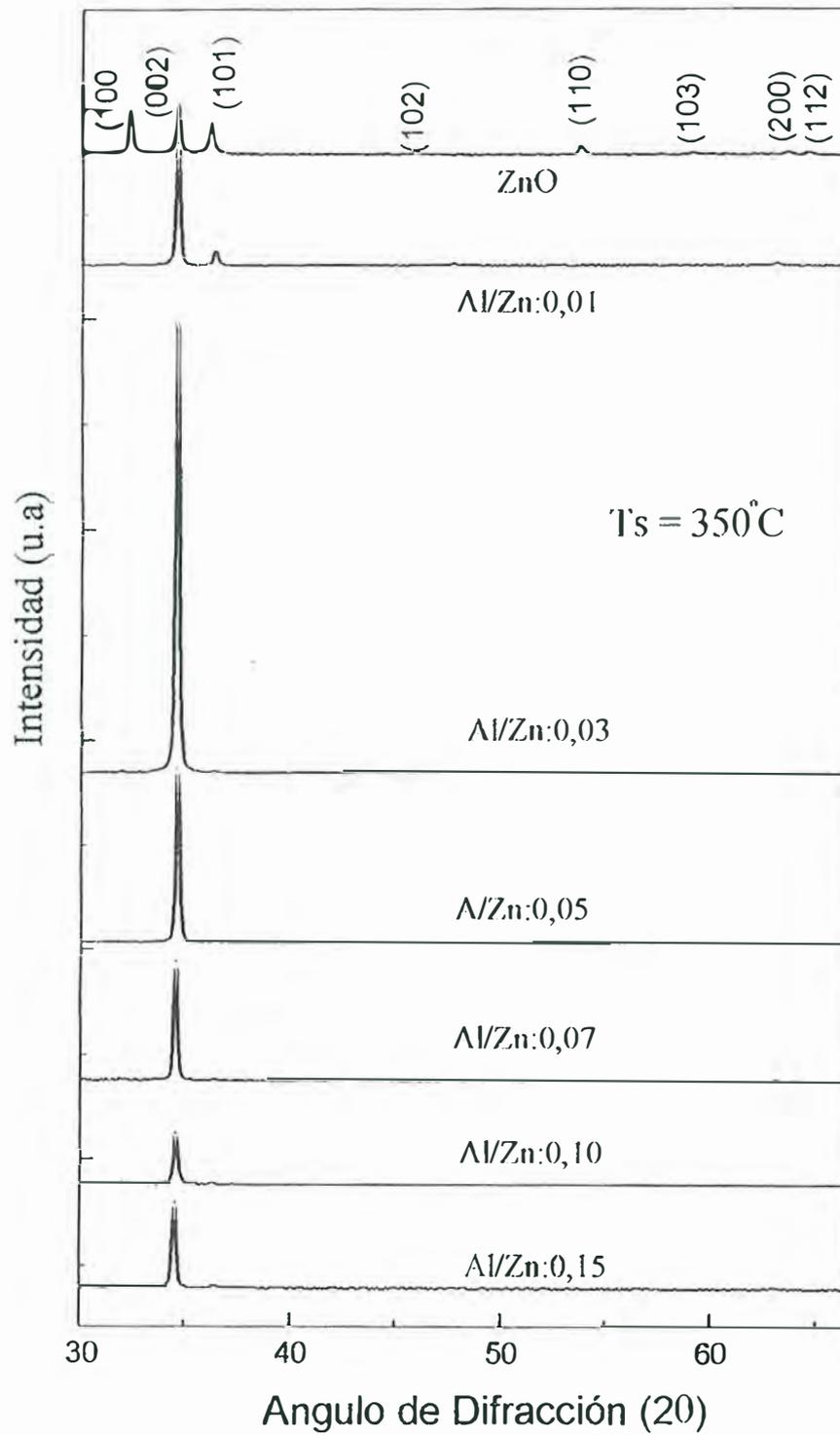


Figura 3.2. Difractograma de rayos X de las películas delgadas de Al/Zn obtenido sobre vidrio para diferentes concentraciones de dopante.

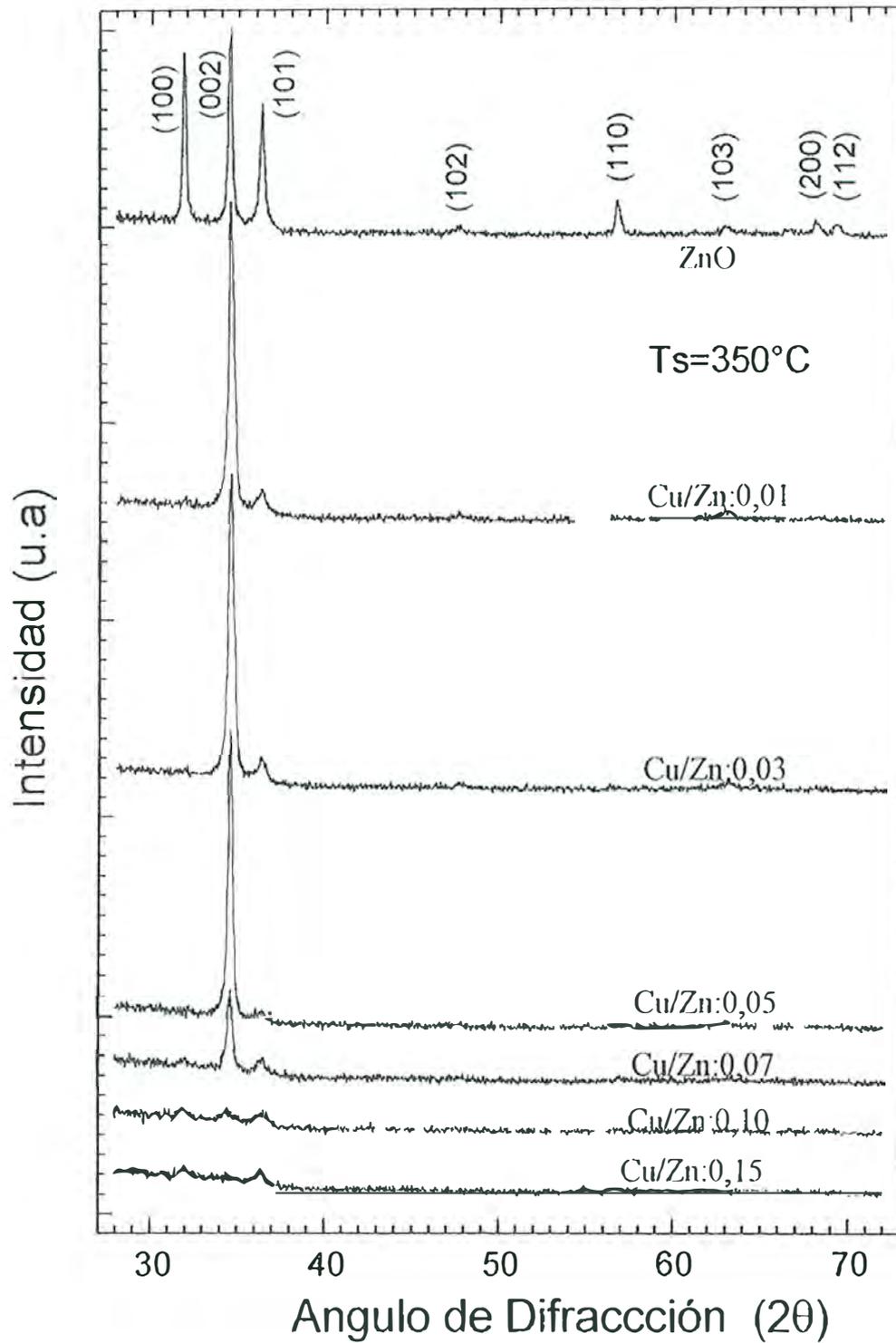


Figura 3.3. Difractograma de rayos X de las películas delgadas de Cu/Zn obtenido sobre vidrio para diferentes concentraciones de dopante en solución.

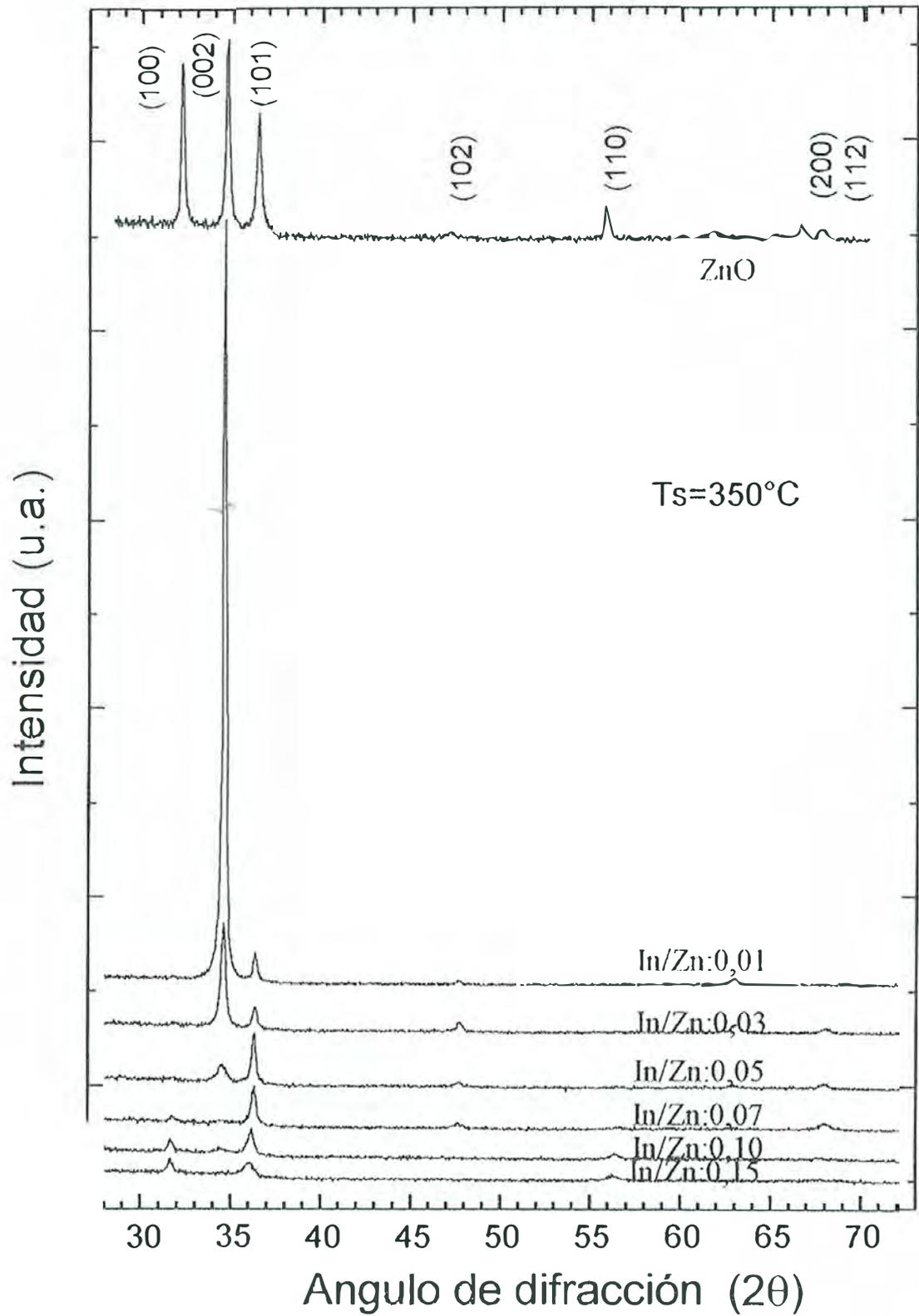


Figura 3.4. Difractograma de rayos X de las diferentes películas de In/Zn obtenido sobre vidrio para diferentes concentraciones de dopante.

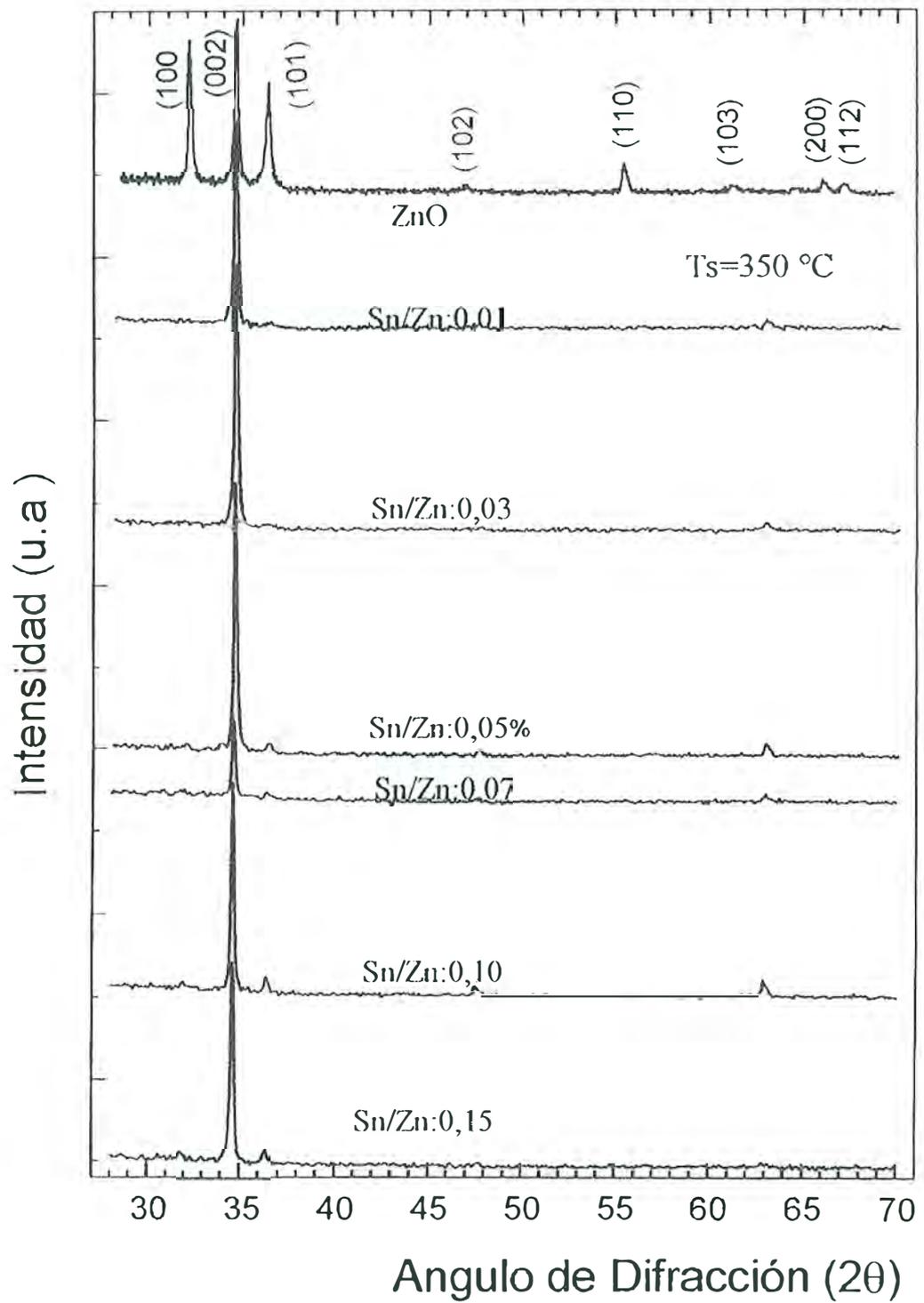


Figura 3.5. Difractograma de rayos-X de las películas delgadas de Sn/Zn obtenido sobre vidrio para diferentes concentraciones de dopante.

3.3 RESULTADOS OBTENIDOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Con esta técnica se estudió la morfología que presentan las películas delgadas no dopadas y dopadas. Se tomaron micrografías de las películas obtenidas sobre sustratos de alúmina a una temperatura de 350°C.

En la figura 3.6 se muestran las micrografías de las diferentes películas delgadas de ZnO dopados con Al en las proporciones atómicas de 0,01, 0,03 y 0,1. Se observa que la morfología de las películas varían: para la proporción de 0,01 la morfología se caracteriza por tener estructuras de forma alargada, mientras que para las demás proporciones mantiene su forma pero son más densas.

En la figura 3.7 se muestran la micrografías de las películas delgadas de ZnO dopadas con Cu en las proporciones de 0, 0,01, 0,03, 0,05, 0,10 y 0,15. Se observa que en la proporción 0,01 las partículas tienen estructuras parecidas a la del ZnO, pero a medida que aumenta la proporción atómica en la solución se nota la formación de partículas alargados, siendo este efecto más notorio para las proporciones atómicas de 0,10 y 0,15.

La figura 3.8 muestra el caso de las películas delgadas de ZnO dopadas con In. Se observa en las micrografías que a medida que las proporciones se incrementan de 0,01, 0,03 , 0,05, 0,10 y 0,15, las partículas progresivamente disminuyen de tamaño. En la película con In/Zn : 0,01 ya se nota esa disminución del tamaño de partícula, en la de In/Zn al 0,03 se nota como una especie de formación de "pelos" en la superficie del sustrato. En las demás proporciones se nota un cambio radical en el tamaño de partículas o "conglomerados", observándose que ya no hay partículas sino una capa compacta.

Para las películas de Sn/Zn (figura 3.9) se observa las micrografías correspondientes a las proporciones atómicas en solución de 0,01, 0,03, 0,05, 0,10 y 0,15. En estas películas se observa que las partículas tienen la forma de hojuelas, siendo esta morfología más notoria para las películas con 0,05 y 0,10. Las demás proporciones siguen manteniendo la forma de las hojuelas

De estas micrografías se puede ver que los dopantes hacen variar la morfología de las películas difiriendo de aquella no dopada. Según el tipo de dopante, la forma de los conglomerados será alargada (In y Cu) o granular (Sn, Al).

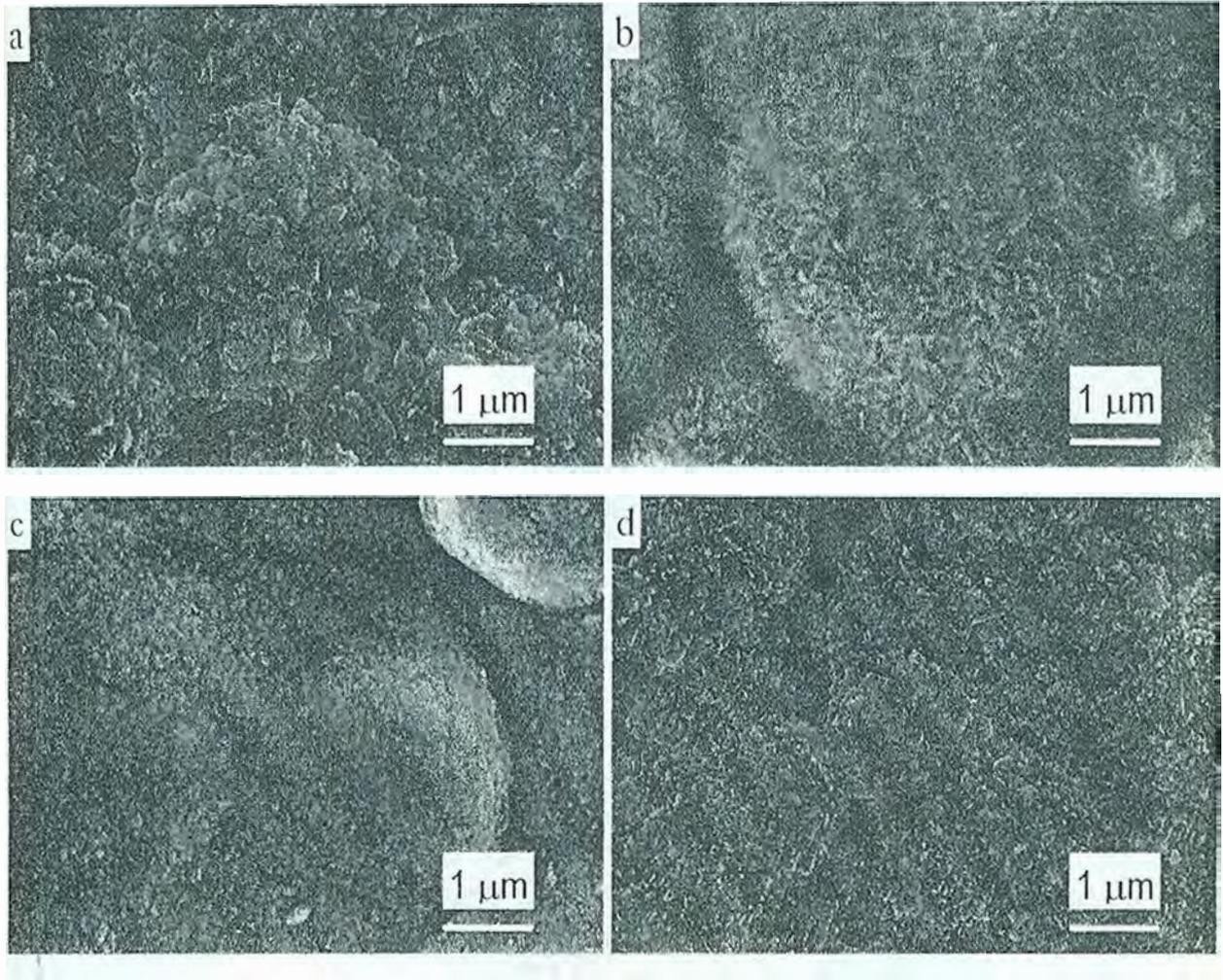


Figura 3.6 *Micrografías SEM de las películas de Al/Zn obtenidas sobre sustratos de alúmina: a) 0, b) 0,01 c) 0,03, d) 0,10.*

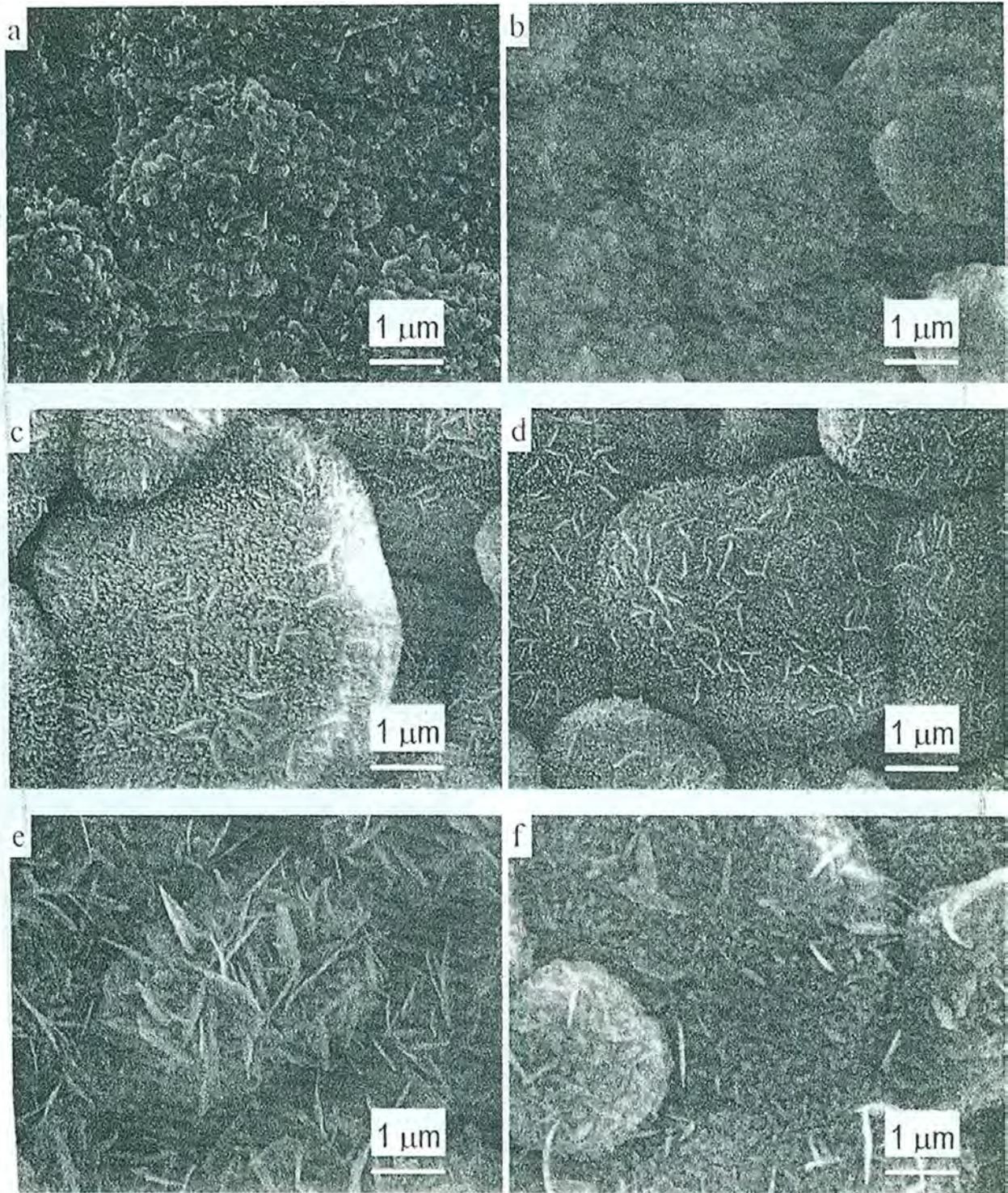


Figura 3.7 Micrografías SEM de las películas de Cu/Zn obtenidas sobre substratos de alúmina: a) 0 b) 0,01 c) 0,03 d) 0,05, e) 0,10, f)0,15.

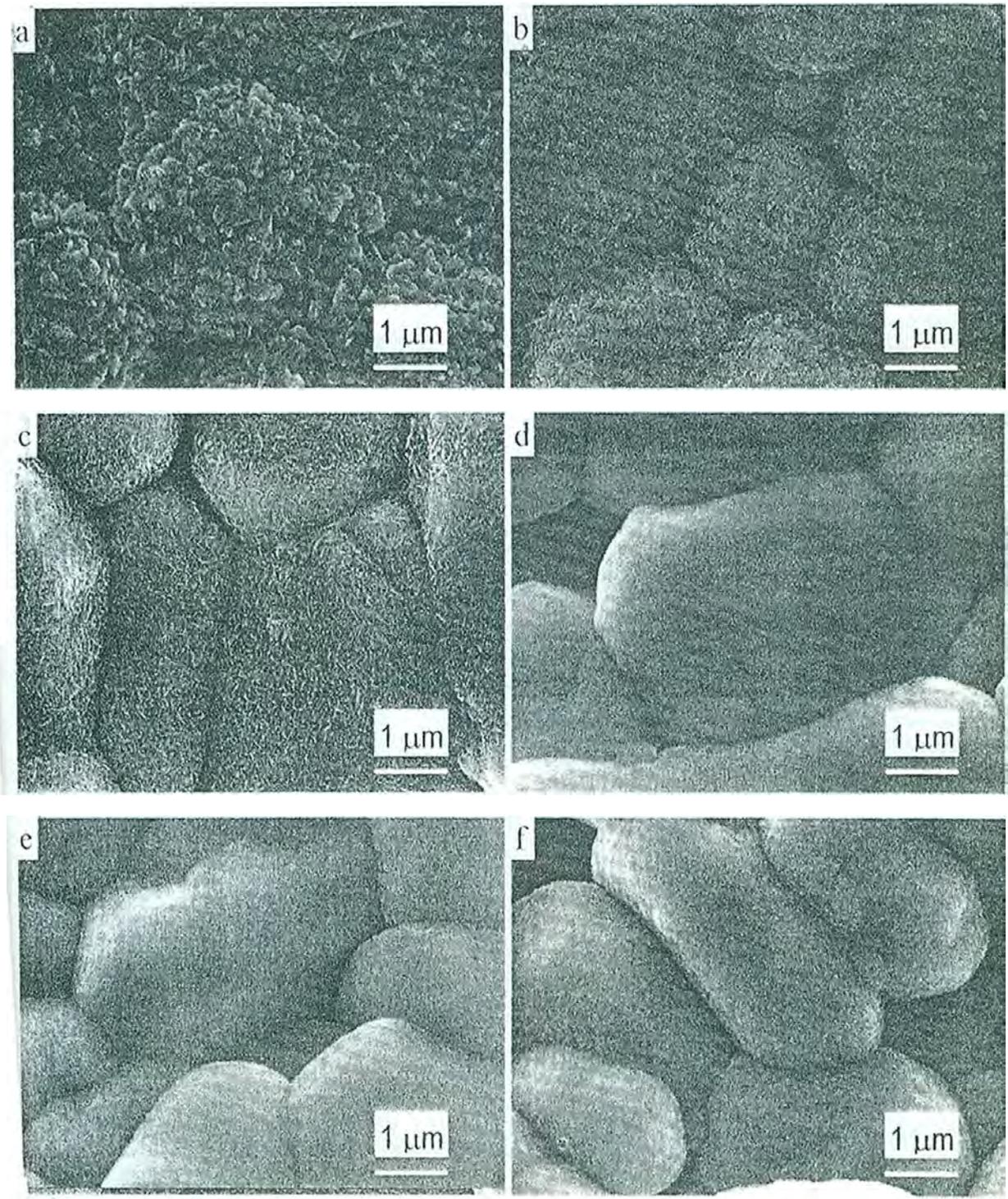


Figura 3.8. Micrografías SEM de las películas de In/Zn obtenidas sobre sustratos de alumina: a) 0 , b) 0,01 , c) 0,03 , d) 0,05, e) 0,10 , f) 0,15.

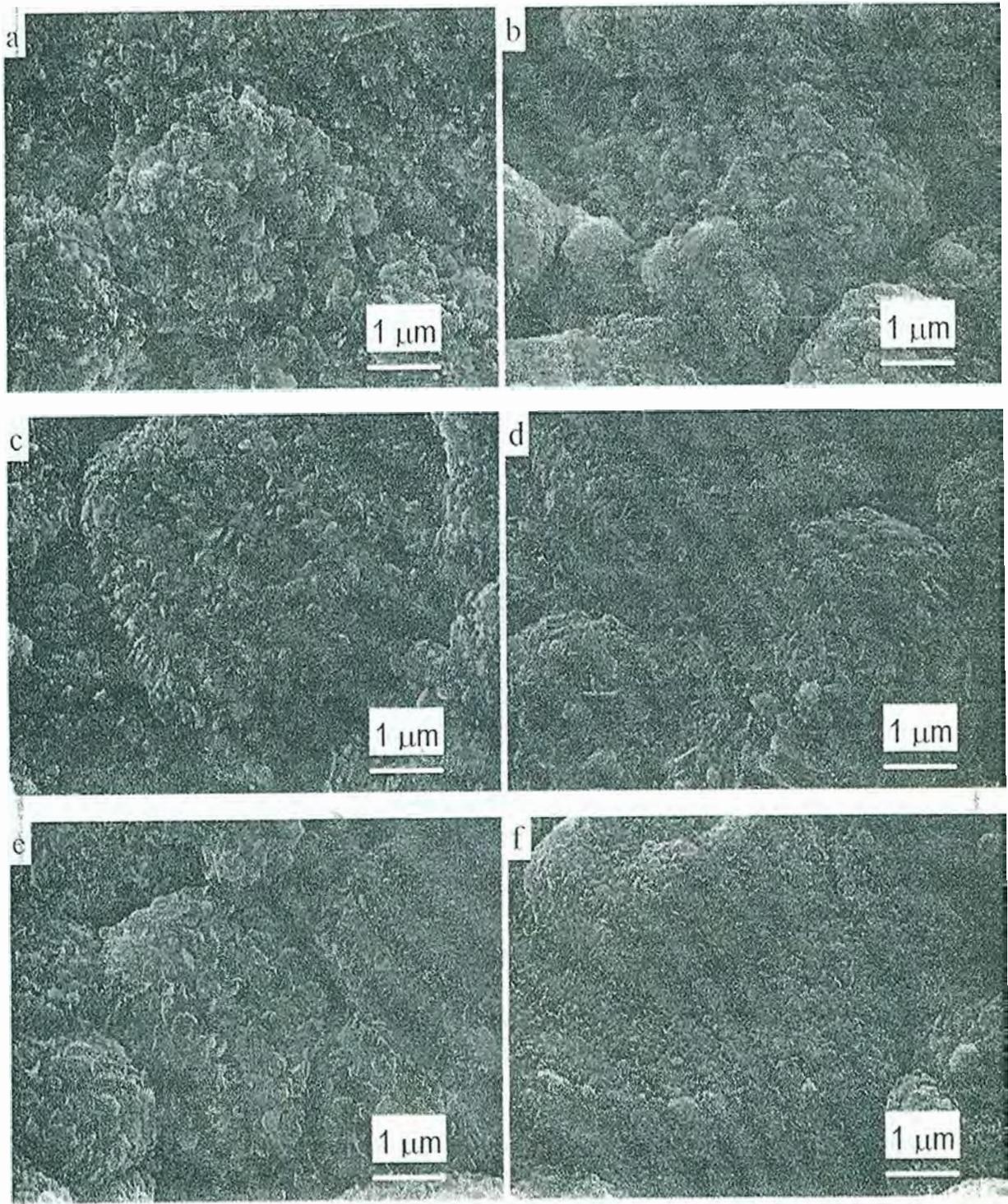


Figura 3.9. *Micrografías SEM de las películas de Sn/Zn obtenidas sobre sustratos de alúmina: a) 0 , b) 0,01 , c) 0,03 , d) 0,05 , e) 0,10 , f) 0,15.*

3.4.RESULTADOS DE LA RESPUESTA AL VAPOR DE ETANOL

3.4.1. Conductancia

Para el estudio de la conductancia de las películas delgadas, ante la presencia de vapores de etanol, se utilizó el equipo experimental mostrado en la figura 2.5 y los substratos con electrodos de Au (sensor) tal como se muestra en la figura 2.2. Para hacer la medida de la conductancia eléctrica se utilizó el método común de las dos puntas, de acuerdo al circuito mostrado en la sección 2.2.4.

En la figura 3.10 se muestra la película depositada sobre el lado donde se encuentra el electrodo de oro.

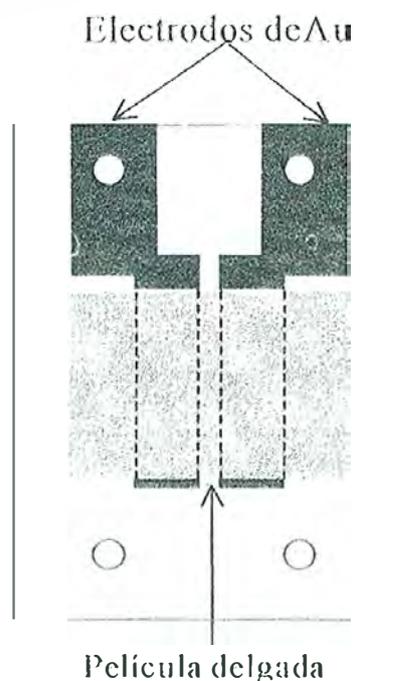


Figura 3.10. Esquema del sensor utilizado para medir la conductancia de la película. Se observa la película delgada de X/Zn depositada en el lado donde se encuentra el electrodo de oro.

La figura 3.11 muestra la dependencia de la conductancia de las películas de ZnO respecto al aumento de la temperatura. El incremento de la temperatura fue a razón de $10^{\circ}C/min$ (dentro de la cámara) desde $25^{\circ}C$ hasta los $400^{\circ}C$. Se observa que a la temperatura ambiente la conductancia de las películas delgadas dopadas son menores que la correspondiente a la película de ZnO, siendo la película dopada con Cu la que tiene la menor conductancia y recién a temperaturas mayores de $300^{\circ}C$ se puede medir. Para el resto de las proporciones atómicas de X/Zn se observó el mismo efecto. Los dopantes en todas las proporciones hacen disminuir la conductancia respecto a la película no dopada.

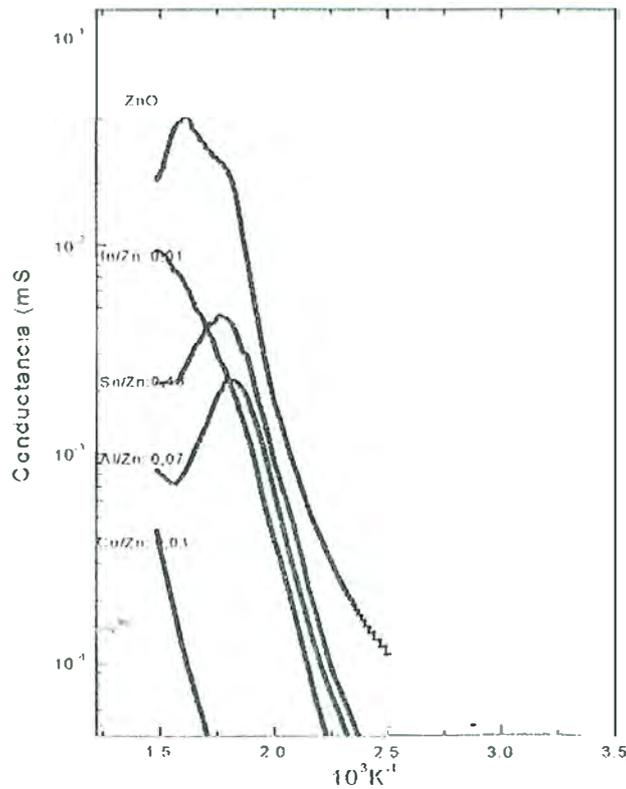


Figura 3.11. Conductancia de las películas de X/Zn en función del aumento de la temperatura medido en aire a condiciones normales.

3.4.2 Detección del vapor de etanol

Para realizar la detección del vapor de etanol se procedió tal como se indica en el capítulo II. Previamente se envejeció la muestra, que consiste en hacer varias etapas de calentamiento de la película hasta que la curva de la conductancia en función de la temperatura sea reproducible.

Una vez envejecida la muestra se varió la temperatura del sustrato desde 160 °C a 400 °C a intervalos de 40 °C y se midió la variación de la conductancia para una entrada fija de etanol de 12ppm. El comportamiento de la sensibilidad fue similar para todas las películas, es decir que la sensibilidad aumenta al aumentar la temperatura. En la figura 3.12 se muestra la gráfica de la sensibilidad de la película dopada con Sn (Sn/Zn: 0,15) para diferentes temperaturas. Se observa que la conductancia normalizada (G/G_0) de la película aumenta cuando la temperatura del sustrato aumenta. La temperatura es un parámetro importante en el proceso de detección, obteniéndose la mayor sensibilidad a la presencia del vapor de etanol a 400 °C. El mismo comportamiento se observó tanto para las películas delgadas de ZnO sin dopar como para las dopadas.

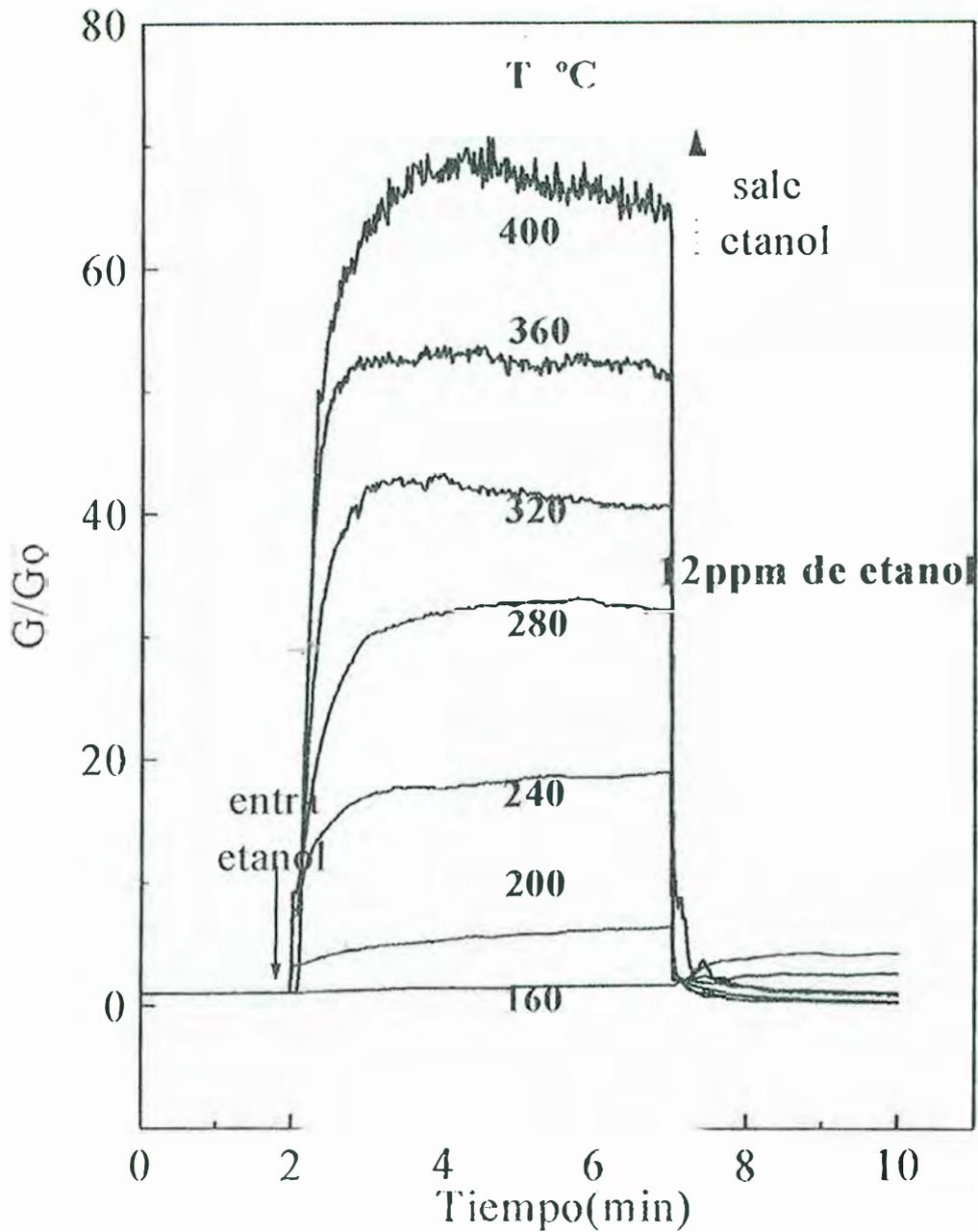


Figura 3.12. Conductancia normalizada (G/G_0) de la película delgada de ZnO dopada con Sn ($Sn/Zn = 0.15$) a diferentes temperaturas de operación y una entrada de 12ppm de etanol a la cámara en cada caso. G_0 es la conductancia inicial en aire.

Para medidas posteriores, la temperatura de operación del sensor se fijó en 400°C. La concentración que se usa en la gráfica 3.13 para expresar la cantidad de dopante en la película, es la correspondiente a la concentración del dopante en la solución utilizada para la fabricación de la película. Para estudiar la influencia del tipo de dopante en la sensibilidad (G/G_0) del sensor, las diferentes películas dopadas se colocaron en la cámara y se hizo ingresar una concentración de etanol de 12ppm a ella. La sensibilidad se define como el cociente entre el valor de la

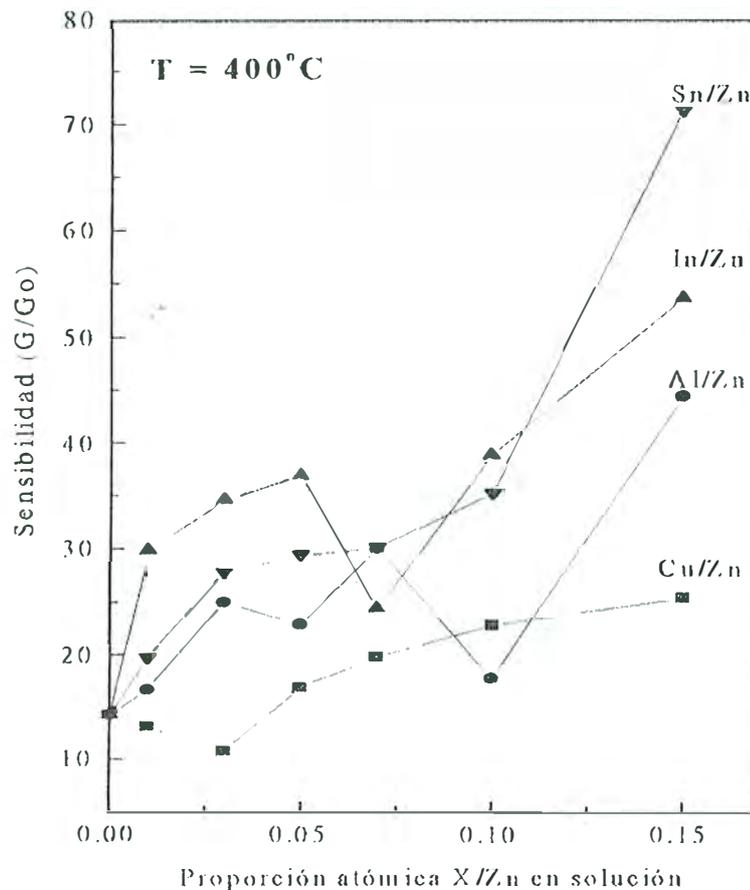


Figura 3.13. Sensibilidad de las diferentes películas delgadas (X/Zn) para una concentración de 12ppm de etanol en la cámara. La temperatura de operación del sensor de 400°C.

conductancia, luego de 5 minutos del ingreso de etanol a la cámara (G), y la conductancia inicial, justo antes de ingresar el etanol a la cámara. La figura 3.13 muestra la variación de la sensibilidad (G/G_0) del sensor con la cantidad y tipo de dopante. La sensibilidad de las películas dopadas es mayor que la sin dopar en casi todo los casos. La sensibilidad de la película dopada con Cu inicialmente disminuye para concentraciones de Cu/Zn menores que 0,03, pero luego aumenta para mayores concentraciones de Cu/Zn. Además se observa que la máxima sensibilidad se obtiene para la película de ZnO dopada con Sn con una concentración de Sn/Zn igual a 0.15.

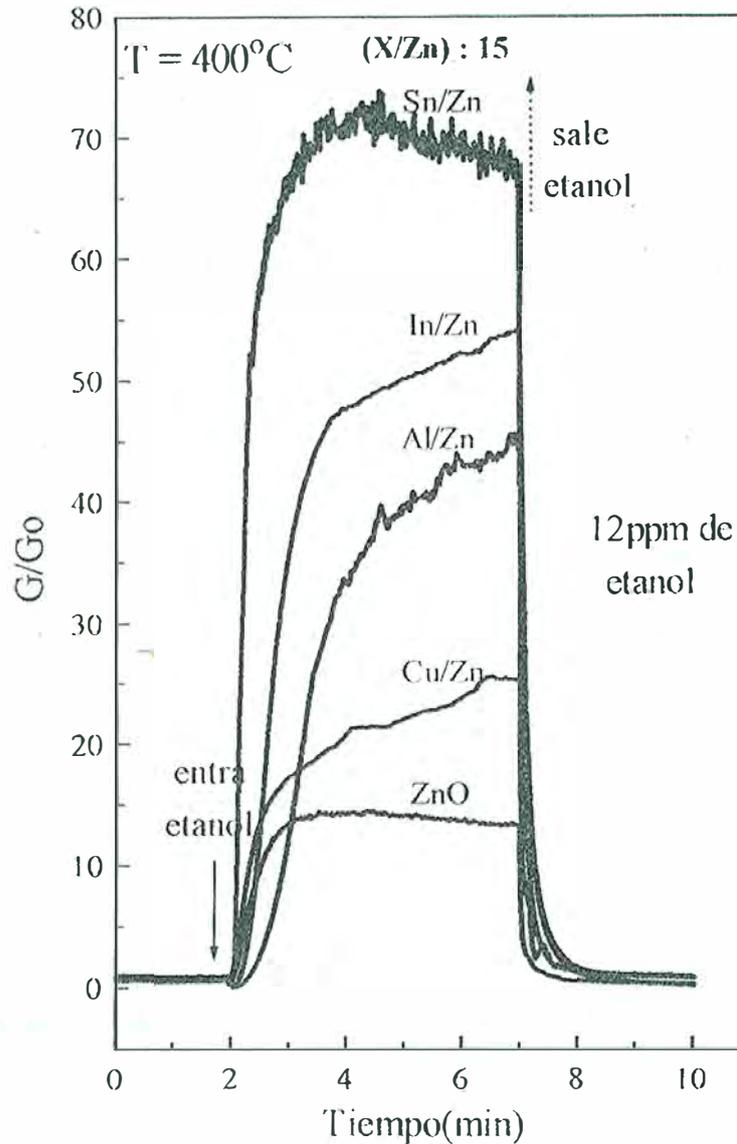


Figura 3.14. Variación de las conductancias normalizadas de las diferentes películas de ZnO y dopadas con Al , Cu , In y Sn ($X/Zn = 0.15$) cuando una concentración de $12ppm$ de etanol ingresa a la cámara. La temperatura de operación del sensor es de $400^\circ C$.

La figura 3.14 muestra como varían las conductancias normalizadas de las películas delgadas de ZnO y dopadas con una concentración de X/Zn de 0.15 (X : Al , Cu , In y Sn) en función del tiempo cuando ingresa una concentración de $12ppm$ de etanol a la cámara. La respuesta de la película depende del tipo de dopante utilizado. La conductancia de las películas dopadas con In , Al y Cu alcanza su máxima conductancia más lentamente que la dopada con Sn .

Debido a que la mayor sensibilidad se obtiene al dopar el ZnO con Sn , se continuó incrementando la concentración de Sn/Zn hasta 0.17. La figura 3.15 muestra que para concentraciones de Sn/Zn mayores que 0.15 la sensibilidad

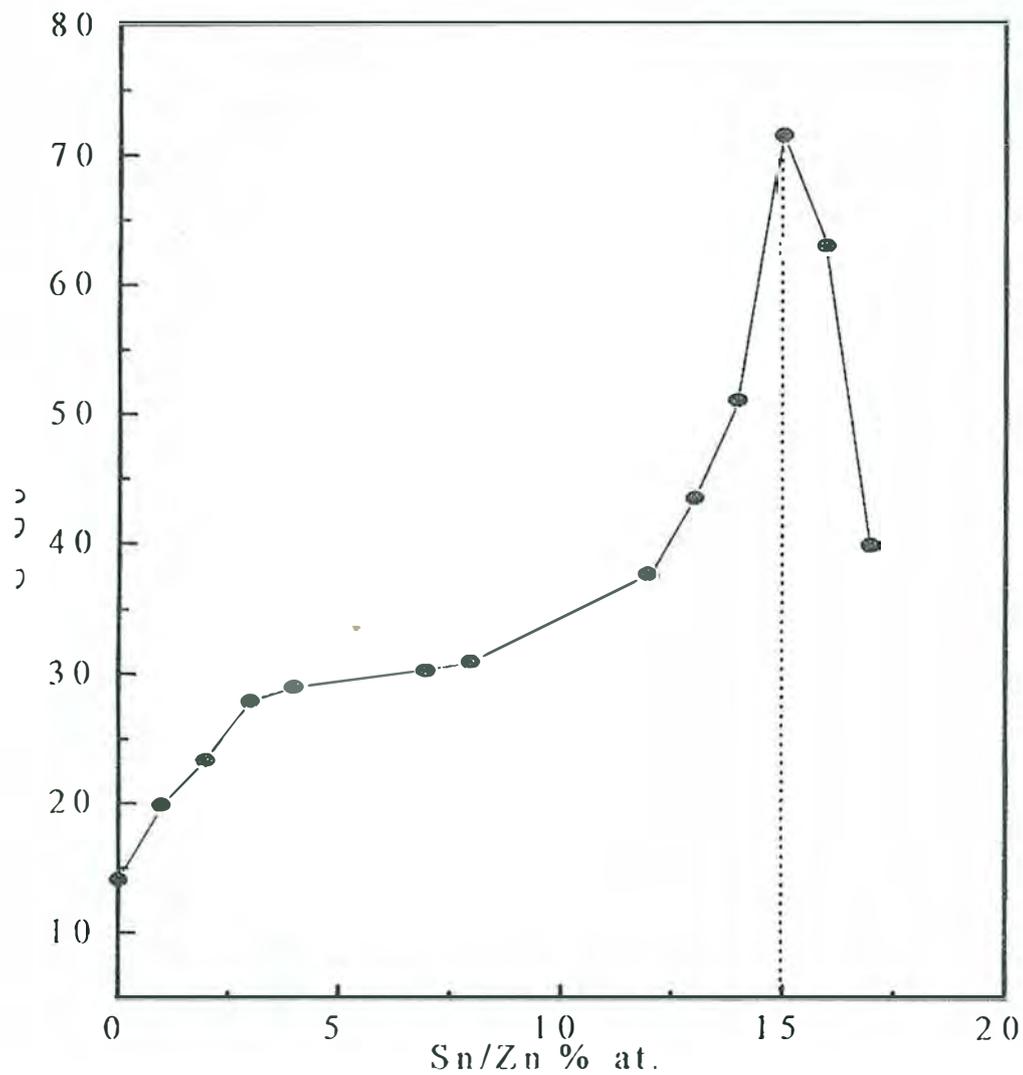


Figura 3.15. Variación de la sensibilidad de las películas de ZnO dopadas con diferentes concentraciones de Sn para 12ppm de etanol. La temperatura de operación es de 400 C.

disminuye conforme aumenta la concentración de Sn/Zn. La concentración de Sn/Zn donde se obtiene la máxima sensibilidad a etanol es 0.15.

Se estudio también la influencia de la concentración del vapor de etanol en la conductancia de la película delgada de ZnO dopado con Sn (Sn/Zn = 0.15). En la figura 3.16 se observa que la conductancia normalizada aumenta al aumentar la concentración del vapor de etanol en la cámara. La gráfica de la sensibilidad con respecto a la concentración del vapor de etanol (figura 3.17) muestra una saturación de la sensibilidad para concentraciones mayores de 24ppm de etanol.

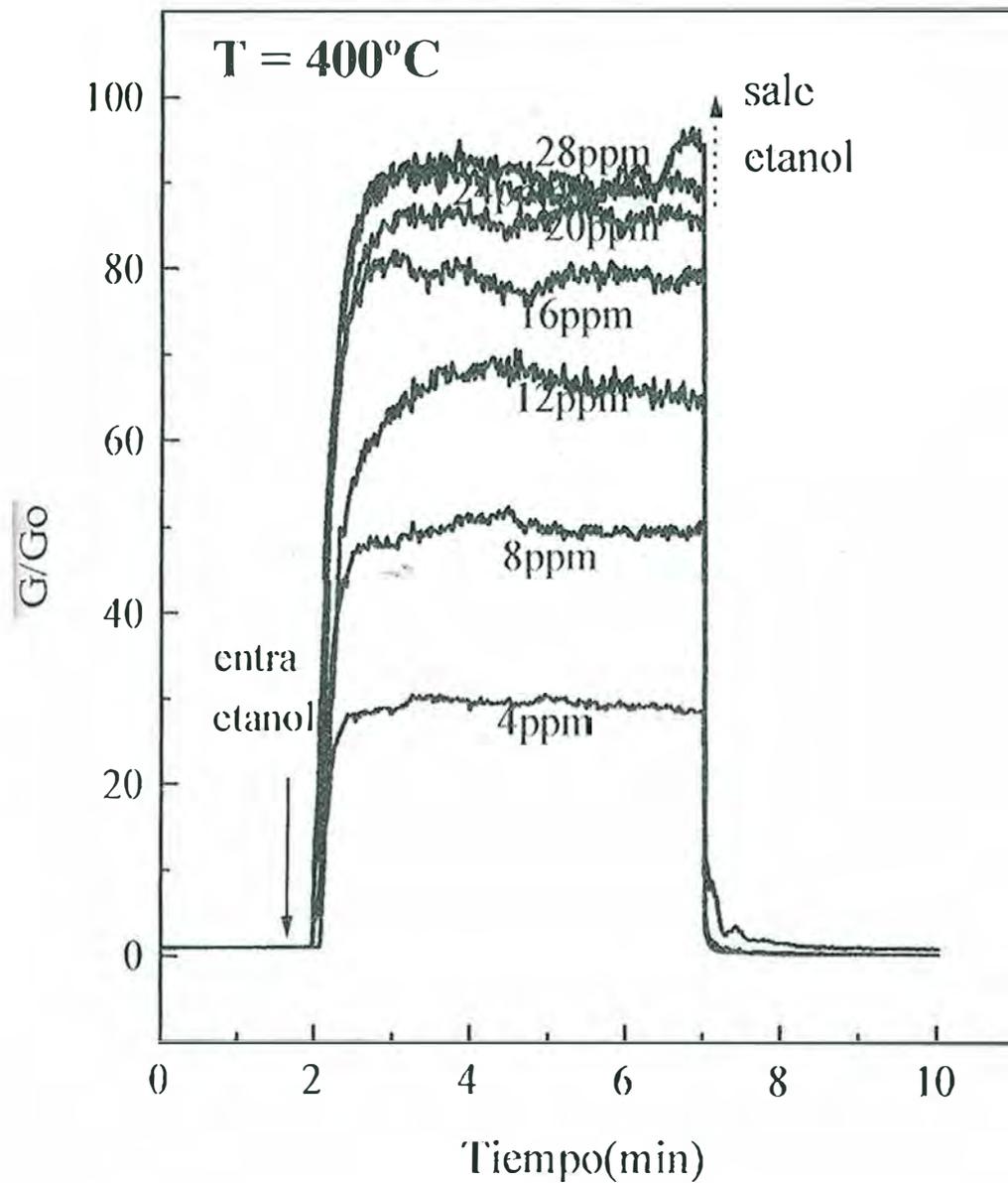


Figura 3.16. Conductancia normalizada (G/G_0) de la película delgada de ZnO dopada con Sn ($\text{Sn}/\text{Zn} = 0.15$) para diferentes concentraciones de vapor de etanol en la cámara. La temperatura de operación es de 400°C .

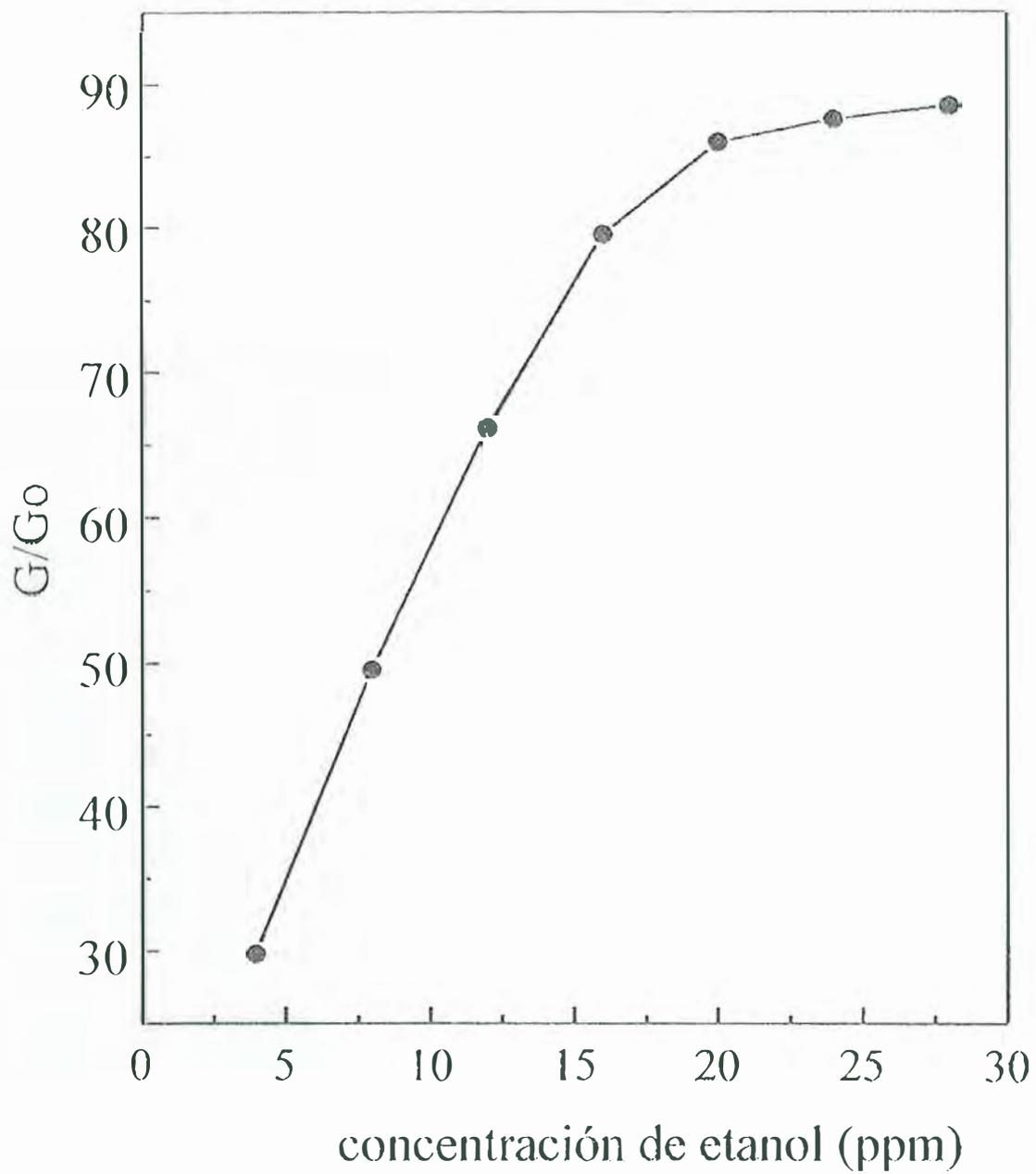


Figura 3.17. Variación de la sensibilidad de la película delgada de ZnO dopada con Sn ($Sn/Zn = 0.15$) con respecto a la concentración de vapor de etanol.

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se analizarán los resultados obtenidos. La composición y estructura de las películas delgadas de ZnO sin dopar y dopadas y las propiedades eléctricas de las mismas ante la presencia del vapor de etanol.

4.1. Composición y estructura de las películas delgadas de ZnO y Zn:X (X:Al, In, Cu Sn)

La relación entre las concentraciones del dopaje, respecto al zinc (X/Zn), en la solución y en la película depende del tipo de dopante. Esto se debe probablemente a que la temperatura de obtención de las películas varía para los diferentes dopajes esto se puede observar claramente en la figura 3.1.

En este trabajo se utilizó la misma temperatura (de 350°C) para obtener las películas. De los resultados se observa que solamente para el dopaje con In se obtiene una relación de 1 a 1 tanto en solución como en película. Los otros dopantes ingresaron en menor proporción.

Nuestros resultados coinciden con los obtenidos por Goyal *et. al* [17] y Paraguay [32], para el caso del ZnO dopando con indio, pero partiendo de diferentes sales; ellos han obtenido diferentes temperaturas de obtención de la película. En sus trabajos reportan que la concentración del dopaje en película y en solución guardan una relación de 1 a 1 coincidiendo con lo obtenido en esta tesis. Se necesita hacer aún un estudio más sistemático para cada dopante a fin de comprender estos efectos.

Las películas delgadas obtenidas son policristalinas con una dirección preferencial de crecimiento en [002]. En general se observa que la estructura y la dirección de crecimiento preferencial de las películas delgadas depende de la cantidad y tipo de dopaje. Por ejemplo la dirección [002] es relevante para las películas dopadas con Sn y Al [16], pero para la película dopada con Cu, cuando la concentración del dopante es

mayor de 0,07 en solución, ninguna dirección es preferencial. En el caso del dopaje con In el crecimiento preferencial varía con el nivel de concentración: para bajas concentraciones ($<0,05$) el crecimiento se produce en la dirección [002], mientras que para concentraciones en solución mayores de 0.05, el crecimiento preferencial es (101). Goyal J. *et al* [17] dopando ZnO con In, pero partiendo de otro precursor, obtuvo que la dirección preferencial cambia de [002] a [101]; para altos dopajes la dirección preferencial es [100]. La modificación en la dirección preferencial puede ser debido a que los diferentes dopantes crean diferentes sitios de nucleación [17], ingresando en forma intersticial el cual a su vez origina una menor cristalinidad en la estructura de la película [16].

De las micrografías MEB, se observa que el tamaño de grano depende del tipo de dopaje. Haciendo un análisis de dichas micrografías se encontró que el tamaño de grano para las muestras dopadas con In y Cu es más pequeño en comparación con aquellas sin dopar. En cambio aquellas dopadas con Sn y Al presentan granos de mayor tamaño. Estos resultados se pueden deducir también a partir de los difractogramas donde los picos más agudos corresponden a muestras con tamaños de grano mayores.

4.2. Propiedades como detector de etanol

Las películas delgadas de ZnO, sin dopar y dopadas, son semiconductores tipo n [27,28]. La conductividad de la película puede ser afectada por el proceso de quimisorción – desorción de oxígeno del ambiente el cual juega un rol importante en las propiedades electrónicas de la película. En la Figura 3.11 se observa el comportamiento típico de la conductancia de las películas delgadas respecto al aumento de la temperatura; en el rango de 160°C a 400°C, la película sin dopar es la que presenta una mayor conductancia que las dopadas. Dicho comportamiento se observó para todos los tipos y rangos de dopaje.

Trabajos reportados de la medida de la conductividad del In/Zn en el vacío muestran que la película dopada tiene mayor conductividad que la no dopada [17]. En trabajos previos en nuestro laboratorio, Paraguay [32], también ha encontrado que las películas de In/Zn para el rango de 1 – 5% at, (porcentaje atómico) la conductancia aumenta con el dopaje.

Sin embargo en estos casos no se puede hablar de la influencia del oxígeno quimisorbido, ya que éstas, como se mencionó en el capítulo I, se manifiestan básicamente a altas temperaturas. Entonces la disminución de la conductancia, por efecto de la quimisorción de oxígeno, con la incorporación de dopantes probablemente se deba a que estos producen una mayor cantidad de defectos superficiales los cuales actúan como centros activos para la adsorción de oxígeno mientras que las sin dopar presenta menos defectos superficiales. La influencia del oxígeno en el proceso de la conducción en películas delgadas ha sido estudiada por Sanjines *et al.* [33] demostrando que el aumento de la resistencia se debe al incremento del oxígeno quimisorbido. Madou [24] encuentra que la heterogeneidad de la superficie favorece a la quimisorción del oxígeno, y justamente al dopar producimos esas heterogeneidades en la superficie. La adición de un dopante al ZnO incrementa la sensibilidad de la película delgada a la detección del vapor de etanol. La temperatura también es un factor importante en el proceso de detección de vapor de etanol [1, 13, 18, 19, 20]. Como se explicó en el Capítulo I, el oxígeno adsorbido en la superficie a bajas temperaturas es O^{2-} y para temperaturas mayores de $150^{\circ}C$ este se disocia en O^{\cdot} ; es conocido que el O^{2-} es menos reactivo que el O^{\cdot} [24,27,28]. A mayores temperaturas la concentración O^{\cdot}/O^{2-} aumenta, lo que produce que el etanol reaccione con una mayor cantidad de O^{\cdot} . Esto produce un incremento en la conductancia de la película delgada para temperaturas mayores que $150^{\circ}C$; una temperatura adecuada de operación se encontró ser alrededor de $400^{\circ}C$ (figura 3.12).

La sensibilidad al etanol de las películas delgadas sin dopar son menores que las dopadas tal como se puede ver en la figura 3.13. El tipo de dopante y la cantidad de la misma son parámetros importantes para obtener una mayor sensibilidad de detección en la película de ZnO. Al dopar con Cu se produce un ligero incremento de la sensibilidad; esto se incrementa sucesivamente con el Al, el In y finalmente el Sn. Para el caso de los dopantes Al, In y Sn se podría considerar un modelo sencillo, en donde estas ingresan en forma sustitucional, reemplazando el Zn^{+2} por los iones Al^{+3} , In^{+3} y Sn^{+4} respectivamente [16,17], y por lo tanto donan electrones extras a la banda de conducción dando como resultado un mayor intercambio de electrones entre estas y los oxígenos quimisorbidos. El Sn es el dopante que produce una mayor sensibilidad al etanol; hemos encontrado que una concentración de Sn/Zn de 0.15 en solución es la concentración óptima.

Al comparar la sensibilidad de las películas dopadas se observa que estas no alcanzan el máximo de sensibilidad a la misma rapidez, (ver figura 3.14). La película dopada con Sn es el que alcanza el máximo en un tiempo menor, mientras que las demás películas *dopadas lo hacen más lentamente. Esto puede estar relacionado con la estructura cristalina de las películas, donde el plano (002), que es la dirección preferencial de crecimiento de las películas dopadas con Sn, presenta una mayor reactividad con el vapor reductor. No hay aún estudios reportados en la literatura que analicen la sensibilidad de detección con la dirección de crecimiento de las películas.*

Por otro lado la variación sistemática de Sn en la película de ZnO produce una variación en la sensibilidad, tal como podemos apreciar en la figura 3.15. A medida que se aumenta el dopaje de Sn en solución se nota un incremento gradual de la sensibilidad encontrándose que la proporción Sn/Zn = 0.15 presenta la mayor sensibilidad. Para mayores concentraciones la sensibilidad disminuye, esto podría deberse que para altas concentraciones se forme la fase SnO₂, lo que produciría una disminución de la movilidad de los electrones y por lo tanto una disminución de la sensibilidad.

La variación de la concentración de etanol en la cámara también produce una variación en la conductancia de la película delgada de ZnO dopada con Sn (Sn/Zn=0.15), tal como se observa en las figuras 3.16 - 3.17; para concentraciones de etanol mayores que 24 ppm el material muestra una saturación en su conductividad, no variando ésta para mayores concentraciones de etanol. En consecuencia, este material puede ser utilizado como detector de bajas concentraciones de etanol (menores que 24 ppm).

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

1. CONCLUSIONES

1. Al dopar con In las películas de ZnO, este ingresa con la misma proporción que la que tiene en la solución. Los otros dopantes (Al, Cu y Sn) ingresan en una menor proporción.
2. El crecimiento preferencial en las películas delgadas policristalinas depende del tipo y cantidad de dopante, siendo la dirección (002) la más común
3. La morfología de la película delgada depende del tipo de dopante observándose granos más largos o más pequeños.
4. La temperatura de operación del sensor es un parámetro importante, la temperatura óptima para las películas delgadas de ZnO dopadas y sin dopar es de 400 °C.
5. La incorporación de dopantes en la película incrementa la sensibilidad al etanol respecto a la película sin dopar de ZnO. El cambio de la conductancia de la película depende del tipo de dopante utilizado. La película de ZnO:Sn es el que produce una rápida respuesta y una mayor sensibilidad. La película de ZnO dopada con Sn en una proporción de Sn/Zn de 0.15 es la más sensible.
6. La película delgada de ZnO:Sn (Sn/Zn = 0.15) puede utilizarse como detector de bajas concentraciones de vapor de etanol, porque esta se satura a concentraciones mayores que 24 ppm de etanol.

2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- ◆ Hacer un estudio más detallado de las temperaturas de obtención de las diferentes películas dopadas ya que ésta puede ser un factor que pueda influir en la concentración de los dopantes en las películas.
- ◆ Hacer un estudio más detallado de los dopantes en la estructura cristalina y en el crecimiento preferencial con respecto a la película no dopada.
- ◆ Estudiar la selectividad y la sensibilidad de las películas dopadas probando para ello la respuesta con otros gases como por ejemplo dióxido y monóxido de carbono
- ◆ Estudiar la cantidad de portadores que pueden donar los dopantes elegidos, utilizando para ello la técnica del efecto Hall.
- ◆ Estudiar el comportamiento de la conductancia de las diferentes películas delgadas en una atmósfera con diferentes concentraciones de oxígeno.

REFERENCIAS

1. **Ambia**, M.G., Islam, M.N. y Obaidul H.M., "Temperature effects on the electrical properties of ZnO thin films prepared by the pyrosol process". *J. Mater. Sci.* 30 (1994) pp. 757-764.
2. **Anderson**, J.C., "Conduction in Thin Semiconductor Films", *Advanc. Phys.* 19 (1970) pp. 311-338.
3. **Bemsky**, G., "Semiconductores", Colección de Monografías Científicas, Serie de Física. No 6. Secretaria General de la OEA. Programa Regional de Desarrollo Ciencia y Tecnología Washington, D.C. 1970.
4. **Caillaud**, F., "Effects of PH of the solution on the deposition of zinc oxide films by Spray Pyrolysis". *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993).
5. **Capehart**, T.W., and Chang, S.C., "The interaction of tin oxide films with O₂, H₂, NO and H₂S". *J. Vac. Sci. Technol.*, 18 (2),(1981)
6. **Castillejo**, M., "Detección cualitativa de CO₂ y O₂ con Películas Delgadas de SnO₂", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 1994.
7. **Chaonan, Xu**, Tamaki, J., Miura, N., and Yamazoe, N., "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements", *Sensors and Actuators*, 3 (1991) pp. 147-155.
8. **Coles**, G.S., "Empleo de óxido de Estaño (IV) como Material Detector Selectivo de Gases", *El estaño y sus aplicaciones*, 158 (1988) pp. 8-10.
9. **Cullity**, B.D., "Elements of X-ray Diffraction", Addison - Wesley. N.Y, INC., 1978.
10. **Demarne**, V., Sanjinés, "Thin film semiconducting metal oxide gas sensor", *Gas Sensors*, G. Sberveglieri, Ed. Klumer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
11. **Droguett**, S.E., "Elementos de Catálisis Heterogénea", Colección de Monografías Científicas, Serie de Química No 26, Secretaría General de la OEA, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington D.C., 1983.
12. **Falicov**, L.M., "La estructura electrónica de los sólidos", Colección de Monografías Científicas, Serie de Física No.3. Secretaría General de la OEA. Programa de Desarrollo Científico y Tecnológico Washington, D.C. 1974
13. **Fang**, Y.K. y Lee, J.J., "A Tin Oxide Thin Film Sensor With High Ethanol Sensitivity", *Thin Solid Films*, 169 (1989) pp. 51.-56
14. **García-Moliner**, F., "The Band Picture in the Electronic Theories of Chemisorption on Semiconductors", Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C, Madrid, Spain. 1965.
15. **Ghosh**, S., Sarkar, A., Chaudhuri, S. and Pal, A.K., "Grain boundary scattering in aluminium-doped ZnO films", *Thin Solid Films*, 205 (1991) pp. 64-68.

16. **Goyal, D.**, Solanky, P. , Marathe, B., Takwale, M. Y Bhide, V. , “ Deposition of Aluminium-Doped Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis”, *Appl. Phys.* 31 (1992) pp. 361-364.
17. **Goyal, J.**, Agashe,Ch.,Takawale,M.G. and Bhide,V.G., “Dopante induced modifications in the physical properties of sprayed ZnO:In films”, *J.Mater. Res.*, Vol.8, 5, 1993.
18. **Gutierrez, J.**, “ Transductores para detección y Análisis de gases”, *Transductores y Medidores Electrónicos*, Mundo Electrónico(1983), Ed. Marcombo S.A., Barcelona, pp. 144-155.
19. **Heiland, G.**, “Homogeneous Semiconducting Gas Sensors”, *Sensors and Actuators*, 2 (1982) pp. 343-361.
20. **Huaman, F.**, “Detección de vapor de etanol mediante recubrimiento poroso de dióxido de estaño” ,Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias. 1998.
21. **Jianhua, Hu** and Gordon, R., “Textured aluminum-doped zinc-oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition”, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) pp. 880-890.
22. **Kittel, Ch.** “ Introducción a la Física del Estado Sólido”, Editorial Reverté, S.A., España, Segunda Edición, 1975.
23. **Lantto, V.** “ Physical and Chemical Behaviour of Thick Film Semiconductive Gas Sensor”.Microelectronics Laboratory, University of Oulu, SF-90570 Oulu, Finland.
24. **Madou, M.J.**, Morrison, R., “ Chemical Sensing with Solid States Devices”, Academic Press, INC, 1989.
25. **Many, A.**, Goldstein, y Y. Grover, N.B., “Semiconductor Surfaces” Amsterdam, North-Holland Publishing Company, Jerusalem, 1965.
26. **Mukhopadhyay, A.K.**, Mitra,P., Chattopadhyay,D. and Matti, H.S., “Influences of fabrication techniques and doping on hydrogen sensitivity of zinc oxide sensors”, *J.Mater. Sci.*, 15 (1996) pp.431-433.
27. **Morrison, R.**, “Semiconductor Gas Sensor”, *Sensors and actuators*, 2 (1982) pp. 329-341.
28. **Morrison R.**, “The chemical physics of surface”, Plenum press, New York (1978).
29. **Nanto, H.**, Sokooshi, H., Kawai, T. y Usuda, T., “Zinc Oxide Thin-Films trimethylamine sensor with high sensitivity and excellent selectivity”, *Journal of Materials Science Letters* 11 (1992) pp. 235-237.
30. **Orton, J.W.**, M.J., Powell:, “The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors”, *Rep. Prog. Phys.*, 43, (1980) 1263.
31. **Paraguay, F.**, “Obtención de Películas Delgadas de Óxido de Zinc: Caracterización Estructural y Óptica” , Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 1993.

32. **Paraguay, F.**, "Fabricación de Películas Delgadas de ZnO y ZnO:In Caracterización Estructural y Eléctrica", Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 1997.
33. **Sanjines, R.**, Levy, F. , Demarne, V. y Grisel, A., " Some Aspects of the Interactions of Oxygen with Polycrystalline SnO_x Thin Films" Sensors and Actuators, B1(1990) pp. 176-182.
34. **Solis, J. L.**, " Estudio de las propiedades como sensor de gas de α-SnWO₄" Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 1995.
35. **Solis, J.L.**, " Investigación de las Películas Delgadas de SnO_x como sensores de Gas", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, 1992.
36. **Solis, J. L. Y Lantto, V.**, " A Study of Gas Sensing Properties of Sputtered α-SnWO₄ Thin-Films", sensors and Actuators, B 24-25 (1995) pp. 591-595.
37. **Vignie, J.C and Spitz, J.** "The basic principles of chemical vapor deposition", Science and technology of surface coating., J. Electrochem. Soc., 122 (1975) pp. 585 - 588.
38. **Watson, J.**, " The Tin Oxide Gas Sensors and its Applications" , Sensor and actuators, 5, (1984) pp. 29-42.
39. **Weisz, P.B.**, "Effects of Electronics Charge Transfer between Adsorbate and Solid on Chemisorption and Catalysis", J. Phys. Chem., 21 (1953). pp. 1531-1538.
40. **Weinbenrieder, K.S and Muller, J.**, "Conductivity model for Sputtered ZnO-Thin film gas sensors", Thin Solid Films 300(1997) pp. 30-41.