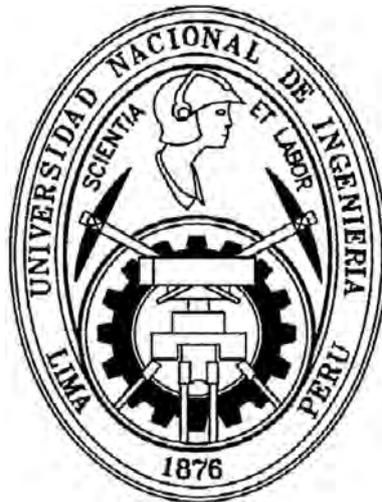


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA RADIACION GAMMA EN  
COLOIDES Y PELICULAS DELGADAS DE ZnO, Y SU APLICACION COMO  
SENSOR DE GAS LICUADO DE PETROLEO Y GAS NATURAL”**

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS CON MENCION EN ENERGÍA NUCLEAR

ELABORADO POR

ROBERT PARIÁ SENA

Asesor  
Dr. JOSÉ SOLIS VÉLIZ

LIMA – PERÚ  
2012

# INDICE

<b>Resumen</b> .....	ix
<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1. Antecedentes.....	
1.2. Objetivos de la tesis.....	2
<b>2. Fundamento teórico</b> .....	4
2.1. Nanomateriales.....	4
2.2. Principales métodos de preparación.....	5
2.3. Coloide.....	7
2.3.1. Interacción entre partículas coloidales.....	8
2.3.1.1. Interacción electrostática.....	8
2.3.1.2. Fuerza de van der Waals.....	8
2.3.1.3. Fuerzas entrópicas.....	8
2.3.1.4. Fuerzas estéricas.....	8
2.3.1.5. Repulsión del volumen excluido.....	8
2.3.1.6. Estabilización de una dispersión coloidal.....	8
2.3.1.7. Estabilización electrostática.....	9
2.4. Proceso sol-gel.....	9
2.4.1. Nucleación y crecimiento.....	10
2.4.2. Hidrólisis forzada.....	12
2.5. Propiedades físicas de ZnO.....	13
2.6. Aplicaciones tecnológicas de ZnO.....	14

2.7. Películas de ZnO que actúan como sensor de gas licuado de petróleo (GLP) y gas natural (GN).....	15
2.7.1. Sensores semiconductores.....	16
2.7.1.1. Sensores inorgánicos.....	16
2.7.1.2. Sensores orgánicos.....	16
2.7.2. Interacción sólido-gas.....	16
2.7.3. Adsorción física y química.....	17
2.7.4. Modelo de detección para películas delgadas semiconductoras.....	18
2.7.5. Mecanismos de detección en películas gruesas.....	19
2.7.6. Modelo de detección en las películas gruesas semiconductoras.....	21
2.7.7. Características de los sensores.....	22
2.7.7.1. Temperatura de operación.....	22
2.7.7.2. Sensibilidad.....	23
2.7.7.3. Tiempo de respuesta.....	23
2.7.7.4. Selectividad.....	23
2.7.7.5. Estabilidad.....	24
2.8. Spray-pirólisis (rocío pirolítico).....	24
2.9. Interacción de la radiación con la materia.....	25
2.9.1. Radiación.....	25
2.9.1.1. Radiaciones no ionizantes.....	25
2.9.1.2. Radiaciones ionizantes.....	25
2.9.1.2.1. Radiación Alfa.....	26
2.9.1.2.2. Radiación beta.....	26
2.9.1.2.3. Radiación gamma.....	26

2.9.1.2.3.1. Efecto fotoeléctrico.....	26
2.9.1.2.3.2. Efecto Compton.....	26
2.9.1.2.3.3. Creación de pares.....	27
2.9.2. Radiólisis.....	27
2.9.2.1. Definición.....	27
2.10. Técnicas para la caracterización de las muestras.....	29
2.10.1. Espectroscopia UV-Vis.....	29
2.10.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	29
2.10.2.1. Generación de Rayos X.....	29
2.10.2.2. La ley de Bragg.....	30
2.10.2.3. Medida del tamaño del cristal.....	31
2.10.2.4. Fórmula de Scherrer.....	31
2.10.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	33
2.10.3.1. Patrones de difracción de electrones.....	35
2.10.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	36
2.10.4.1. Modos DC.....	37
2.9.4.1.1. Modo contacto.....	37
2.10.4.2. Modos AC.....	37
2.10.4.2.1. Modo no contacto.....	38
2.11. Radiación gamma.....	38
2.11.1. Gammacell 220 Excel.....	38
<b>3. Procedimiento experimental.....</b>	<b>40</b>
3.1. Coloide A de ZnO.....	40

3.2. Coloide B de ZnO.....	40
3.3. Reactivos químicos usados.....	42
3.4. Preparación de las muestras para análisis por UV-Vis.....	42
3.5. Preparación de las muestras para análisis por MET.....	43
3.5.1. Coloides.....	43
3.5.2. Películas de ZnO, sobre substratos de vidrio y alúmina.....	43
3.6. Preparación de las muestras para análisis por DRX y AFM.....	43
3.6.1. Fabricación de películas de ZnO.....	43
3.6.2. Equipo de spray-pirólisis.....	43
3.6.2.1. Sistema móvil.....	44
3.6.2.2. Compresora de aire.....	44
3.6.2.3. Pulverizador o nebulizador.....	44
3.6.2.4. Horno.....	44
3.6.2.5. Manómetro.....	44
3.6.2.6. Termocupla.....	44
3.6.2.7. Campana de vidrio.....	44
3.6.2.8. Tobera.....	44
3.6.2.9. Control de temperatura y el motor.....	45
3.6.3. Difracción de rayos X (DRX).....	45
3.6.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	45
3.7. Sistema para estudiar la propiedad como sensor de gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP).....	45
3.7.1 Conductancia eléctrica.....	47

<b>4. Resultados y discusión</b> .....	48
4.1. Espectroscopía UV-Vis.....	48
4.1.1. Absorbancia del coloide A.....	48
4.1.2. Absorbancia del coloide B.....	49
4.2. Difracción de rayos X (DRX).....	50
4.2.1. Cálculo de tamaño de cristales de ZnO.....	51
4.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	54
4.3.1. Micrografía TEM de coloides de ZnO.....	55
4.3.2. Micrografía TEM de películas de ZnO, sobre substrato de vidrio...	57
4.3.3. Micrografía TEM de películas de ZnO sobre substrato de alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	60
4.4. Imágenes de AFM.....	63
4.5. Películas delgadas de ZnO, como sensores de gas licuado de petróleo (GLP) y gas natural (GN).....	66
<b>5. Conclusiones</b> .....	73
<b>6. Bibliografía</b> .....	75

## Resumen

En este proyecto de investigación se tuvo básicamente tres objetivos: El primer objetivo, con la técnica sol-gel se preparó dos tipos de coloides de óxido de zinc (ZnO): el coloide A, se preparó a partir de acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sodio (NaOH) y alcohol propílico, y el coloide B, se preparó a partir de acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de litio monohidratado ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y alcohol etílico. Se prepararon cinco muestras del coloide A y cinco muestras del coloide B, luego se escogió 4 muestras de cada uno los coloides y fueron irradiadas con rayos gamma con una dosis de 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy y 100 kGy, respectivamente. La técnica de espectroscopía UV-Vis fue usado para estudiar la absorción de los coloides sin irradiar e irradiados, y la microscopía electrónica de transmisión (MET) fue usado para estudiar el tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) de los coloides.

El segundo objetivo, con la técnica de spray-pirólisis, se fabricaron películas delgadas de ZnO a partir de las diez muestras de coloides de ZnO sin irradiar e irradiados, sobre sustratos de vidrio y alúmina. Estas películas se caracterizaron usando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (MFA). De los resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX) de las películas de ZnO; se escogió el coloide B para fabricar todas las películas delgadas de ZnO, debido a que este coloide producía películas delgadas de ZnO, mientras que el coloide A no producía recubrimientos de ZnO.

El último objetivo, las películas de ZnO se usaron como sensores de gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP), la conductancia de las películas de ZnO fueron medidos con un equipo de atmósfera controlada y se inyectó GN y GLP. Se tiene que el sensor sube la sensibilidad a GN y GLP, esta sensibilidad se incrementa hasta cuatro veces cuando se irradia el coloide B con una dosis de 50 kGy. Según los difractogramas de rayos X de los recubrimientos de ZnO obtenidos a partir del coloide B, se tiene que el tamaño del cristalito disminuye cuando se irradia con rayos gamma. Debido a que la radiación logra detener el crecimiento de los cristalitos por que las especies radiolíticas producidas ( $e_{aq}^-$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{OH}^*$ , ...) rodean las nanopartículas.

# 1. Introducción

## 1.1. Antecedentes

Hoy en día, el óxido de zinc (ZnO) tiene un amplio interés en diferentes campos de la ciencia, en especial en ciencia de los materiales, debido a que tiene propiedades muy interesantes, es versátil, fácil de obtener y de bajo costo. Las múltiples aplicaciones del ZnO hacen que sea un material tecnológicamente importante; por ejemplo es usado como: sensores de gas, láseres ultravioleta y visible, varistores, dispositivos de ondas acústicas superficiales, conductor transparente, como absorbente del ultravioleta (UV) en cremas bronceadoras y recientemente en las celdas solares sensibilizadas con colorantes [1-5].

Existen una variedad de técnicas que son usadas para la fabricación de películas delgadas de ZnO, tales como: “sputtering” [6], rociado pirolítico [7], ablación láser [8], y sol-gel [9].

Las propiedades del ZnO dependen mucho del método y los parámetros de fabricación. Para preparar un coloide de óxido de zinc se tiene en cuenta los siguientes parámetros: pH de reacción, estabilidad de los reactivos, cantidad de solvente, temperatura del medio, etc. Se conoce muy bien el proceso de preparación de coloides de partículas nanocristalinas de ZnO y existe mucho trabajo sobre este tema.

La radiación gamma se clasifica como una radiación ionizante, cuando esta radiación interactúa con la materia se producen varios fenómenos como por ejemplo: efecto fotoeléctrico, dispersión de Compton, creación de pares electrón-positrón, etc. La radiación gamma tiene múltiples aplicaciones: se puede sintetizar nanopartículas de ZnO usando radiación gamma [10], sirve para modificar propiedades ópticas de los materiales, se puede esterilizar alimentos empaquetados [11], se usa como radiotrazadores, etc.

El consumo masivo de combustibles baratos, como el Gas Licuado de Petróleo (GLP) y el Gas Natural (GN) para cocinar y para los vehículos, requiere de una detección rápida y selectiva de estos gases para detectar fugas y prevenir accidentes. El GLP está formado principalmente por propano o mezclas de butano-propano, y es más pesado que el aire. El GN está formado principalmente por metano y es más liviano que el aire. El Límite Inferior de Explosividad (LIE) del metano y propano es 5,0% y 2,1% en volumen, respectivamente. Mientras que el Límite Superior de Explosividad (LSE) del metano y propano es 15,0% y 9,5% en volumen, respectivamente.

La detección de los gases se basa en el cambio de alguna propiedad física o química del material sensible ante la presencia de dichos gases en el ambiente. Esto da como resultado

una gran diversidad de sensores de gas. El más común, son los sensores de gas de estado sólido cuyo mecanismo de detección se basa en la respuesta eléctrica del sólido ante la presencia de determinados gases en el ambiente. Estos sensores son muy versátiles en su funcionamiento, su pequeño tamaño y bajo costo. Sin embargo, presentan desventajas tales como su poca estabilidad, reproducibilidad y selectividad, así como su baja sensibilidad para ciertos propósitos específicos. Los sensores de gas semiconductor se basan en la reacción reversible entre el gas de la atmósfera y el semiconductor, cuyo efecto es el cambio de conductividad del semiconductor. Los semiconductores empleados son óxidos metálicos y pueden ser usados como películas delgadas o gruesas, así como cuerpos porosos de gran área superficial. El ZnO es el más usado en este tipo de sensores, sin embargo también hay otros semiconductores como el WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. [12]

En la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) existen trabajos de investigación sobre como influye la radiación gamma en el crecimiento de los nanohilos. El magister Julio Alarcón Alvarado en su tesis de maestría titulado “Nanohilos de óxido de zinc fabricados a partir de soluciones precursoras de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma” [13], y en la publicación “effect of  $\gamma$ -irradiation on the growth of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water” [14], presenta los detalles del crecimiento de nanohilos de ZnO sobre un substrato que contiene semillas de ZnO preparadas a partir de una solución precursora de acetato de zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) irradiada con radiación gamma. Luego, estos nanohilos se usaron en la degradación fotocatalítica de E-coli en agua bajo la radiación de una lámpara UV-A y se demostró que existe una relación marcada entre la morfología de los nanohilos y la degradación de las bacterias.

En el presente trabajo de investigación se detalla los resultados de cómo influye la radiación gamma sobre coloides y películas delgadas de ZnO, y luego las películas delgadas de ZnO son usadas como sensores de gas licuado de petróleo y del gas natural.

## 1.2. Objetivos de la tesis

- ✓ Preparar dos tipos de coloides de óxido de zinc (ZnO): el coloide A, a partir de acetato de zinc dihidratado (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), hidróxido de sodio (NaOH) y alcohol propílico, y el coloide B, a partir de acetato de zinc dihidratado (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), hidróxido de litio monohidratado (LiOH·H<sub>2</sub>O) y alcohol etílico.

- ✓ Usando la técnica de espectroscopía UV-Vis, estudiar la absorbancia de los coloides A y B sin irradiar e irradiadas a 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy y 100 kGy dosis de radiación gamma. Y con la ayuda de la microscopía electrónica de transmisión (MET) determinar el tamaño de las nanopartículas que existe en los coloides.
- ✓ Con la técnica de spray-pirólisis, producir películas delgadas de ZnO a partir de los coloides A y B, luego caracterizar las películas con las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (MFA).
- ✓ Las películas delgadas de ZnO producidas, usar como sensores de gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP).

## 2. Fundamento teórico

### 2.1. Nanomateriales

Existen muchas definiciones sobre nanomateriales, la definición convencional es que estos materiales al menos una de sus dimensiones está en el orden de 1,0 – 100 nm. Estas dimensiones pueden ser: diámetro de la partícula, tamaño del grano, espesor de las películas, o ancho de una línea de conducción en un chip electrónico, etc. [15]

Nanoestructuras unidimensionales tienden a ser llamados: quantum dots, nanorods, fibras, nanowires, nanobelts, nanorings, tetrápodos, etc; existen muchas técnicas para la síntesis y formación de nanoestructuras unidimensionales. El crecimiento de estas estructuras es producto de un crecimiento espontáneo, creciendo a lo largo de una dirección preferencial dependiendo de la estructura del cristal y las propiedades de la superficie.

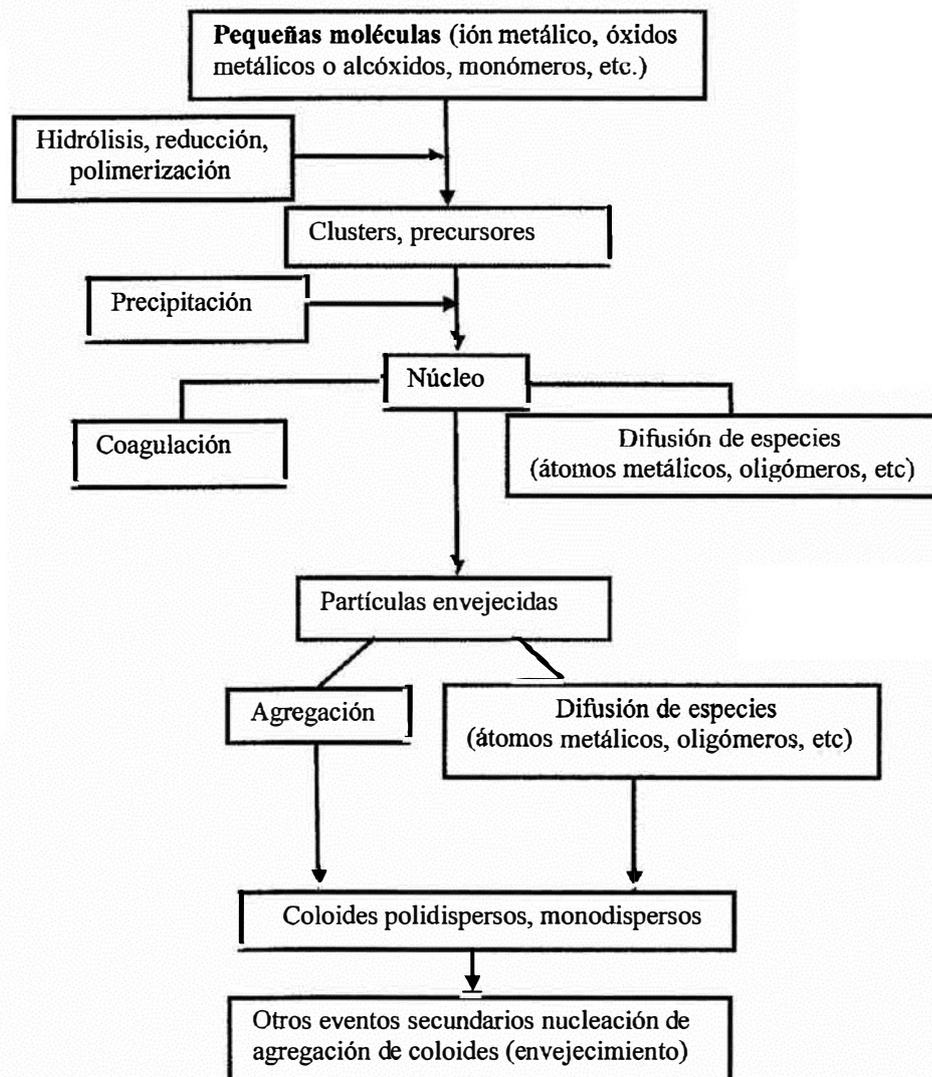
El crecimiento espontáneo es un proceso originado por la disminución de la energía libre de Gibbs o potencial químico, la reducción de esta energía es comúnmente realizada por la transformación de fase. Para el crecimiento de estas estructuras se requiere un crecimiento anisotrópico, el cristal crece a lo largo de una cierta orientación respecto de otras direcciones. Los defectos e impurezas en la superficie juegan un rol preponderante en la morfología de las estructuras. La fase cristalográfica de las semillas durante los procesos de nucleación es introducida en diferentes cantidades durante los procesos sol-gel. Uno de los factores responsables para la determinación de la forma de los nanocristales es la cristalinidad de las semillas en la etapa de nucleación.

Las propiedades físicas de nanopartículas son generalmente definidas por efectos de medida cuántica y estas propiedades difieren sustancialmente de un material bulk. Por ejemplo, características tales como resonancia del plasmón superficial y ancho de banda óptico de partículas metálicas y semiconductoras depende fuertemente de las dimensiones de la partícula. Las propiedades ópticas y electrónicas de nanopartículas pueden ser modulados por las dimensiones de las partículas. Hay un gran interés en desarrollar rutas de síntesis, que son capaces de controlar las dimensiones, distribución y morfología de las partículas. Existen dos principales rutas para producir nanopartículas: el así llamado “top-down” y “bottom-up”. La última es la más usada debido a su versatilidad y porque es fácil de usar. La formación de nanopartículas puede ser descrito por dos procesos distintos. La fase de nucleación es la formación de nuevas partículas de una solución supersaturada. En un reactor clásico, los pasos de nucleación y crecimiento pueden tomar lugar al mismo tiempo y resulta en partículas de distribución heterogénea. Para obtener distribución homogénea, es necesario controlar la etapa de nucleación y el paso de crecimiento. La etapa de nucleación debe ser muy rápido, y luego se necesita la condición de crecimiento para

impedir más nucleación. Las condiciones para obtener partículas monodispersas se resumen aquí: 1) la etapa de nucleación debe ocurrir en un tiempo muy corto comparado al paso de crecimiento y, 2) todas las partículas necesitan crecer en el mismo ambiente químico (misma temperatura y concentración, por ejemplo).

## 2.2. Principales métodos de preparación

Existen muchos métodos para la preparación de nano y micro partículas, es importante remarcar que existen varias características que son comunes en diferentes métodos de preparación usadas para la síntesis de coloides. En la figura 1, se mencionan estas características comunes.



**Figura 1.** Esquema general de la formación y crecimiento de coloides por un proceso de precipitación.

- Muchos métodos de preparación involucran la condensación de pequeñas moléculas, las cuales pueden ser átomos metálicos, sales metálicas u óxidos, alcóxidos de silicio para coloides inorgánicos, o monómeros para coloides basados en polímeros.
  
- La formación de los coloides de las moléculas iniciales usualmente implica una reacción química (hidrólisis, reducción, polimerización, o policondensación) o una transformación física (maduración de Ostwald, separación espontánea de fase, o gelificación).
  
- Cuando empieza de una solución homogénea de pequeñas moléculas, la formación de partículas prosigue como se muestra en la figura 1. Generalmente abarca los siguientes pasos:
  - ✓ Una reacción química: reducción de un metal; hidrólisis de un alcóxido; polimerización de un monómero.
  - ✓ Formación del núcleo por precipitación (oligómeros) o agregación (átomos metálicos), cual define el “paso de nucleación”.
  - ✓ Crecimiento del núcleo para formar partículas por dos principales procesos: difusión de monómero, captura de oligómeros, o átomos metálicos; coagulación del núcleo o clusters
  - ✓ Estabilización de las partículas finales puede ser asegurado por cargas superficiales existentes, por agregar polímero hidrofílico, o por algunos agentes activos superficiales.
  
- Bajo condiciones apropiadas pueden ser producidos coloides monodispersos, una propiedad que ha sido explicado formalmente por La Mer, indica que la nucleación ocurre cuando las especies formadas en solución logran una concentración de supersaturación, las partículas primarias formadas crecen de acuerdo a la adición de monómeros o a un modelo de agregación. Conseguir coloides monodispersos implica controlar los pasos de nucleación y crecimiento; brevemente, cuando el nivel de supersaturación crítica es logrado, ocurre una nucleación rápida seguido por un crecimiento progresivo. La nucleación homogénea puede ser reemplazada por una nucleación heterogénea si introducimos en la reacción inicial un núcleo externo que actúa como una semilla para capturar unidades elementales o partículas primarias. [16]

### 2.3. Coloide

Un coloide o dispersión coloidal es un tipo de mezcla homogénea. Un coloide consiste de dos fases separadas: una fase continua y la otra dispersa. En un coloide, la fase dispersa está hecha de partículas muy pequeñas o gotas que son distribuidos uniformemente a través de la fase continua. El tamaño de las partículas de la fase dispersa está entre 1,0 -100 nm, al menos en una de sus dimensiones. Mezclas homogéneas con una fase dispersa que esté en este rango, pueden ser llamados aerosoles coloidales, emulsiones coloidales, espumas coloidales, dispersiones coloidales o hidrosoles. Partículas de la fase dispersa son ampliamente afectadas por la química de la superficie presentes en el coloide. Fuerzas de interacción responsables de la estabilidad de los soles, son:

- ✓ dispersivas (London - Van der Waals)
- ✓ electrostáticas (repulsivas o atractivas)
- ✓ estéricas (repulsivas)
- ✓ magnéticas

Los coloides son algunas veces caracterizados por sus propiedades. Por ejemplo, si un coloide tiene una fase sólida dispersada en un líquido, las partículas sólidas no pasarán a través de una membrana, mientras que los iones disueltos o moléculas de una solución pasarán a través de una membrana. En otras palabras, los componentes disueltos se difundirán a través de una membrana y las partículas coloidales dispersas no lo harán. Algunos coloides son traslucidos debido al efecto Tyndall, la cual es la dispersión de la luz por partículas en el coloide. Otros coloides pueden ser opacos, tienen un ligero color.

**Tabla 1.** Sistemas coloidales

Medio de dispersión	Fase dispersa	Nombre	Ejemplos
Gas	Líquido Sólido	Aerosol líquido Aerosol sólido	Nubes Polvo, humo
Líquido	Gas Líquido Sólido	Espuma Emulsión Sol	Espuma(cerveza, jabón) Leche, mayonesa Pinturas, tinta china
Sólido	Gas Líquido Sólido	Espuma sólida Emulsión sólida Sol sólido	Piedra pómez Queso, mantequilla Algunas aleaciones

### **2.3.1. Interacción entre partículas coloidales**

Las siguientes fuerzas juegan un rol importante en la interacción de las partículas coloidales:

#### **2.3.1.1. Interacción electrostática**

Las partículas coloidales frecuentemente tienen una carga eléctrica y por lo tanto se atraen o se repelen entre ellos. Las cargas de la fase continua y de la fase dispersa, también como la movilidad de las fases son factores que afectan esta interacción.

#### **2.3.1.2. Fuerza de Van der Waals**

Esta fuerza aparece debido a la interacción entre dos dipolos permanentes o inducidos. Aún si las partículas no tienen un dipolo permanente, las fluctuaciones de la densidad electrónica producen un dipolo temporal en una partícula. Este dipolo temporal induce un dipolo en partículas vecinas. El dipolo temporal y los dipolos inducidos se atraen entre ellos. Esto es conocido como fuerza de Van der Waals y está siempre presente, es de corto alcance y es atractivo.

#### **2.3.1.3. Fuerzas entrópicas**

De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, un sistema progresa hacia un estado en el cual la entropía es máxima. Este puede resultar en fuerzas efectivas aún entre esferas duras.

#### **2.3.1.4. Fuerzas estéricas**

Entre superficies cubiertos de polímero o en soluciones que contienen polímeros no adsorbentes pueden modular las fuerzas entre partículas, produciendo una fuerza de estabilización estérica repulsiva adicional o fuerza de reducción drástica que es atractivo entre ellos.

#### **2.3.1.5. Repulsión del volumen excluido**

Se refiere a la imposibilidad de algún solapamiento entre partículas duras.

#### **2.3.1.6. Estabilización de una dispersión coloidal**

La estabilización sirve para que el coloide no se agregue. La estabilización estérica y electrostática son los dos principales mecanismos para estabilización de un coloide.

### **2.3.1.7. Estabilización electrostática**

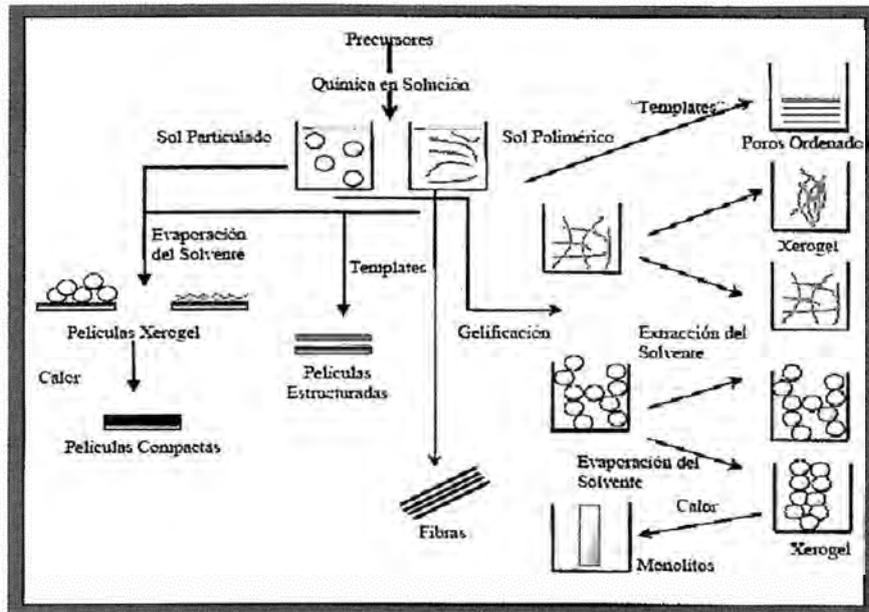
Está basada en la repulsión mutua al igual que las cargas eléctricas. Diferentes fases en general poseen diferente afinidad de carga, así que una carga de doble capa se forma en alguna superficie. Pequeñas partículas nos producen enorme área superficial, y este efecto es amplificado en coloides. En un coloide estable, la masa de una fase dispersa es pequeña y su energía cinética también es muy pequeña para vencer la repulsión electrostática entre capas cargadas de la fase dispersante. La carga en las partículas dispersas se puede detectar aplicando un campo eléctrico: todas las partículas se mueven al mismo electrodo y por lo tanto todos deben tener cargas del mismo signo.

## **2.4. Proceso sol-gel**

El proceso sol-gel es una técnica relativamente nueva, la cual es una nueva ruta para la preparación de nanopartículas, vidrios, cerámicos, etc.

A pesar de que los fundamentos que usa se conocen desde hace ya mucho tiempo, gran parte de su desarrollo corresponde a las últimas dos décadas, en las cuales se han realizado una gran cantidad de trabajos en este tema. Existen diversas definiciones para el proceso sol-gel. Segal [17], por ejemplo, define el proceso sol-gel como la producción de óxidos inorgánicos a partir de dispersiones coloidales o de alcóxidos metálicos. Sin embargo, con el proceso sol-gel no sólo se pueden formar óxidos, sino que también se pueden formar otros compuestos tales como nitruros o sulfuros.

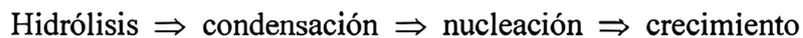
El proceso sol-gel no comprende un solo método de síntesis, sino que comprende una serie de técnicas y rutas para sintetizar los materiales que se desean. Las rutas son diversas, y dependen básicamente del compuesto de partida y del material que se desca obtener, como se esquematiza en la figura 2.



**Figura 2.** Rutas del proceso sol-gel para la obtención de diversos materiales. (Ver [18])

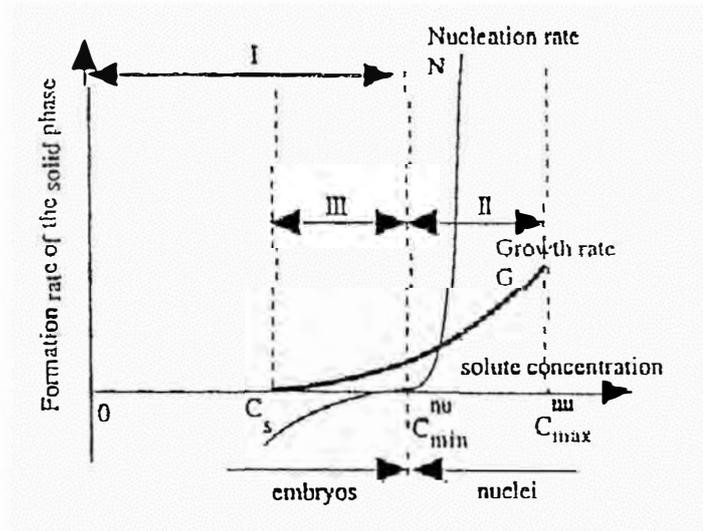
#### 2.4.1. Nucleación y crecimiento

Los precursores en el proceso sol-gel pasan por una serie de cambios a través de reacciones de nucleación y crecimiento, para dar lugar a la formación de una fase sólida. Estas se pueden resumir mediante el siguiente esquema:



Los precursores pasan por un primer estadio en la solución, en la cual reaccionan (en este caso en medio acuoso) según las condiciones de pH, temperatura, solvente, etc., para dar lugar a complejos con ligandos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  y con los aniones presentes en la solución. Luego, reaccionarán entre ellos para dar lugar a complejos polinucleares y/o especies poliméricas. A medida que las condiciones cambien en el sistema, aparecerán embriones en la solución, los cuales tomados desde un punto de vista netamente estadístico, se pueden considerar como fluctuaciones en la concentración del soluto en el sistema en ciertos puntos del sistema. Estas fluctuaciones corresponden al aumento en la concentración del soluto, lo cual favorecerá la aparición de una fase sólida en el sistema que inicialmente era un líquido homogéneo. A este proceso inicial de formación de embriones se le denomina nucleación. Cuando estos embriones crecen, dan lugar a la aparición de núcleos, los cuales son bloques sobre los que se construye la estructura de la fase sólida que aparecerá en el sistema.

Las etapas de nucleación y crecimiento se pueden entender a través del modelo de La Mer [18] de la nucleación homogénea en solución. En líneas generales, el control de la nucleación homogénea descansa en las sucesivas etapas que se encuentran ilustradas en la figura 3.

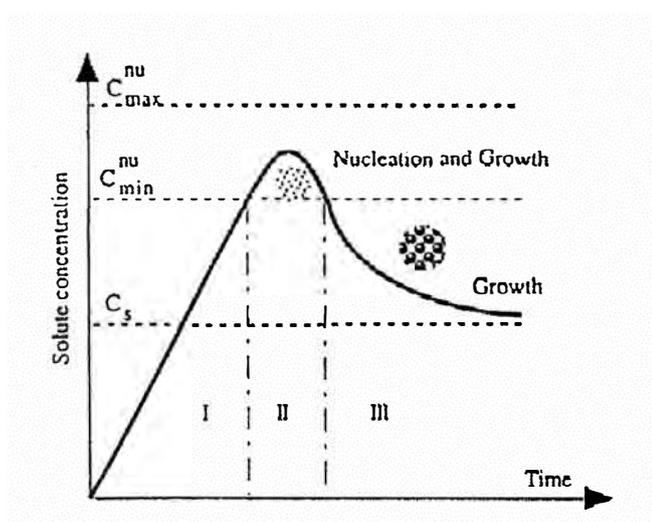


**Figura 3.** Variación de las velocidades de nucleación y crecimiento con la concentración del soluto. (Ver [17])

La velocidad de crecimiento  $G$  y de nucleación  $N$  están en función de la concentración  $C$  del soluto. Este soluto puede ser cualquier complejo en solución, el cual será el resultado de la hidrólisis y condensación de precursores. La velocidad de crecimiento es mayor que cero por encima del límite de solubilidad  $C_s$ , para que ocurra la nucleación, se requiere una mínima concentración de supersaturación  $C_{min}^{nu} > C_s$ . Dependiendo de la composición de la solución y de la naturaleza de los complejos los cuales pueden alcanzar mas fácilmente la mínima supersaturación necesaria para el crecimiento,  $G$  y  $N$  pueden ser mas o menos rápidos uno con respecto del otro. La nucleación ocurre en la región II, así como también el crecimiento. Sin embargo, si  $G$  es relativamente pequeña en comparación con  $N$ , es posible mantener  $C$  por encima de  $C_{min}^{nu} > C_s$  por un tiempo considerable para que los núcleos se puedan formar mientras no se produzca un crecimiento apreciable. Si la magnitud relativa de estas velocidades se invierte, es necesario permitir que la nucleación proceda sólo por un período de tiempo corto. Para detener la nucleación, se debe disminuir la concentración del soluto por debajo de  $C_{min}^{nu} > C_s$  pero mantenerla por encima de  $C_s$ , para que sólo ocurra crecimiento.

## 2.4.2. Hidrólisis forzada

La técnica de hidrólisis forzada consiste en darle suficiente tiempo a la nucleación para que ocurra espontáneamente en una solución que contenga una concentración dada de precursores. Cuando un tipo de complejo, designado como el soluto, alcanza su mínima concentración  $C_{\min}^{nu} > C_s$  para la nucleación, los núcleos aparecen y crecen. Esto hace que la concentración del soluto empiece a disminuir. Por tanto, la concentración del soluto cae de nuevo por debajo del nivel mínimo para la nucleación y entonces solo el crecimiento puede proceder.

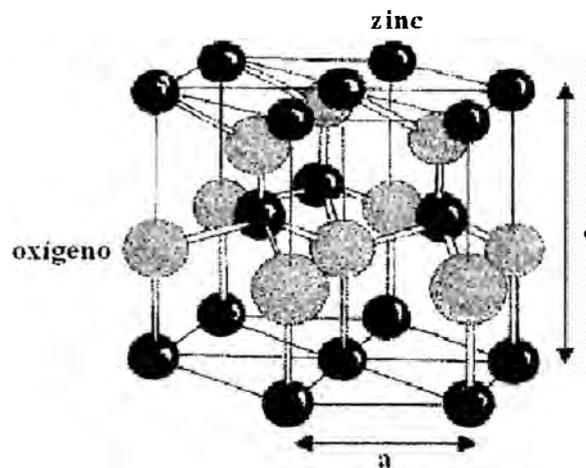


**Figura 4.** Evolución simplificada de la concentración del soluto con el tiempo durante la nucleación homogénea de partículas. (Ver [17])

La concentración inicial del precursor se debe seleccionar de tal manera que la nucleación solo se produzca por un corto tiempo, así los núcleos prácticamente crecerán simultáneamente. Dependiendo del crecimiento que se ha realizado, ya sea para formar complejos poliméricos o complejos iónicos pequeños, se forman partículas amorfas o cristalinas, respectivamente. La estructura final puede ser modificada totalmente, cambiando los aniones presentes y la fuerza iónica de la solución. Además, el tamaño de partícula, la forma y la composición, dependen también fuertemente del tipo de anión y de la fuerza iónica. Si se usa una pequeña concentración del precursor, se necesita más tiempo para que los complejos alcancen la supersaturación y las partículas puedan nuclearse. Por tanto, el tipo de partícula obtenido, por ejemplo amorfo o cristalino, depende fuertemente del proceso químico.

## 2.5. Propiedades físicas del ZnO

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI de la tabla periódica. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia; esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes electrónicas de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable y común sea la estructura de wurtzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno y viceversa.



**Figura 5.** Estructura cristalina tipo wurtzita del óxido de zinc (ZnO).

La estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$  ( $C_4 6v$ ), podemos describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0,38c$  donde  $c$  es su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura son:  
 $a=3,253 \text{ \AA}$  y  $c=5,213 \text{ \AA}$ .

**Tabla 2.** Propiedades físicas más importantes del óxido de zinc (ZnO)

Propiedad	Símbolo(unidades)	Valor
Parámetros de red	a , c (Å)	3,253 y 5,213
Densidad	$\rho(\text{kg.m}^{-3})$	5675
Temperatura de fusión	$T_f(\text{K})$	> 2250
Gap(2K) y gap (300K)	$E_g(\text{eV})$	3,42 y 3,35
Energía de enlace excitónico	$E_b(\text{meV})$	60
Masa efectiva de los electrones	$m_n$	0,28 $m_0$
Masa efectiva de los huecos	$m_p$	0,59 $m_0$
Calor específico	$C_p(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	41
Entalpía de formación	$\Delta H(\text{J.mol}^{-1})$	$6,5 \times 10^5$
Entropía de formación	$\Delta S(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	100
Módulo de cizalladura	H (GPa)	44
Coefficiente de expansión térmica	$\alpha_a(\text{K}^{-1})$ y $\alpha_c(\text{K}^{-1})$	$6,5 \times 10^{-6}$ y $3,0 \times 10^{-6}$

Algunas de estas propiedades lo convierten en un excelente candidato para actuar como material activo en dispositivos opto-electrónicos. [19]

- ✓ El óxido de zinc es un semiconductor cuyo ancho de banda es grande, a la temperatura ambiente es:  $E_g(\text{ZnO})=3,35\text{eV}$ .
- ✓ Su estructura electrónica más estable es hexagonal tipo Wurzita.
- ✓ Tiene alta temperatura de fusión.
- ✓ Cuando se agrega LiOH y KOH, aumenta la solubilidad de ZnO en agua.

## 2.6. Aplicaciones tecnológicas de ZnO

El óxido de zinc (ZnO) posee múltiples aplicaciones en diferentes campos de la industria. Es muy usado en celdas solares, en dispositivos emisor de luz azul-ultravioleta, en catálisis, etc. Especial atención merece su posible aplicación en dispositivos opto-electrónicos con emisión en el rango de ultravioleta. Su alta energía de enlace excitónico puede permitir la emisión estimulada a temperaturas superiores a los valores ambientales (~ 550 K). Además, su módulo de cizalladura hace que sea un material mucho más estable que los demás compuestos de la familia II-VI, incluso más que otros semiconductores con tecnología totalmente establecida como es el arseniuro de galio (GaAs). Todas estas propiedades han

hecho que el estudio del ZnO haya crecido vertiginosamente en estos últimos años, en especial después de la obtención de la emisión estimulada a temperatura ambiente en capas de ZnO crecidas epitaxialmente por haces moleculares.

## **2.7. Películas de ZnO que actúan como sensor de gas licuado de petróleo (GLP) y gas natural (GN)**

Desde mucho antes, se conoce que la adsorción de moléculas de un gas reductor produce una disminución de la resistencia eléctrica de los óxidos. Entre los óxidos semiconductores, ZnO y SnO<sub>2</sub> son los más estudiados y se sabe que tienen una alta sensibilidad a los gases [20]. Estos óxidos son no estequiométricos independiente de la técnica usada. Estos materiales son característicamente semiconductores tipo n, debido a la no estequiometría asociada con vacancia de oxígeno y/o exceso de metal actuando como estado donador y que provee electrones a la banda de conducción.

Sin embargo, la resistencia total de la superficie de las películas es fuertemente influenciada por quimisorción (absorción química) del oxígeno del aire en la superficie y en las fronteras de grano. El oxígeno quimisorbido atrapa electrones de conducción y quedan como especies cargadas negativamente ( $O_2^-$ ,  $O^-$  ó  $O^{2-}$ ) dependiendo de la temperatura sobre la superficie [21]. El proceso resulta en un incremento en la resistencia de la superficie. En presencia de un gas reductor, los electrones atrapados son liberados debido a la reacción entre las moléculas del gas y las especies de oxígeno quimisorbido cargados negativamente; resultando en una disminución de la resistencia del material.

En este proceso, las moléculas del gas son oxidadas. Por ejemplo los hidrocarburos son convertidos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O debido a la reacción con las especies de oxígeno quimisorbidos. Cuando el gas es removido del ambiente donde está el sensor, la resistencia de nuevo se incrementa y el material recobra la resistencia inicial. En general, estos materiales son usados agregando una pequeña cantidad de catalizadores. Platino y paladio son catalizadores activos bien conocidos, cual mejora la sensibilidad respecto a los gases reductores [22]. El oro y cobre también son utilizados para mejorar la sensibilidad del material [23]. Se cree que la capa de catalizadores favorece el proceso de quimisorción y de esta manera se incrementa la densidad de especies de oxígeno quimisorbido, los cuales son los centros de reacción para moléculas de gases reductores. CH<sub>4</sub> es altamente combustible y puede formar mezclas explosivas con el aire del ambiente. Por eso es importante monitorear la concentración de CH<sub>4</sub> (y en general los hidrocarburos de bajo peso molecular como propano, butano, etc.) que puede liberarse a la atmósfera para controlar posibles explosiones y también para la reducción de la contaminación ambiental. El ZnO se obtiene en diferentes formas tales como películas delgadas, películas gruesas, etc. Sin embargo, la

forma de películas delgadas es el más efectivo debido a que el sensado es básicamente un fenómeno superficial. Sol-gel y spray-pirolisis son las técnicas químicas más usadas para fabricar películas delgadas de ZnO para usar como sensor de gas.

### **2.7.1. Sensores semiconductores**

Los sensores semiconductores cambian sus propiedades eléctricas en presencia de diferentes gases, el proceso que lleva a estos cambios es la adsorción del gas en la superficie del semiconductor. Los sensores semiconductores se clasifican en orgánicos e inorgánicos.

#### **2.7.1.1. Sensores inorgánicos**

En general los materiales semiconductores empleados son óxidos metálicos como ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc, pues son materiales que no se oxidan en aire y son bastante inertes químicamente.

La clasificación más general de los materiales en los que se basan los sensores de gases es en tipo n y tipo p dependiendo de la conductividad del semiconductor. Los materiales de tipo n reaccionan a los gases oxidantes disminuyendo su conductividad y a los gases reductores aumentando la misma. Lo contrario sucede con los materiales de tipo p.

La mayoría de los sensores de gas utilizados actualmente están basados en el SnO<sub>2</sub> debido a su gran sensibilidad, a pesar de su falta de selectividad. El principal inconveniente de los sensores semiconductores, aparte de la selectividad, es la estabilidad a largo plazo debido a la progresiva eliminación de defectos, vacantes de oxígeno, cerca de la superficie. Entre sus mayores ventajas cabe destacar el amplio rango de utilización, su alta sensibilidad, su facilidad de operación y su bajo costo.

#### **2.7.1.2. Sensores orgánicos**

Los grandes cambios de conductividad inducidos por los gases adsorbidos en los materiales orgánicos se conocen desde hace mucho tiempo atrás. La gran desventaja de los materiales orgánicos en la detección de gases es que generalmente son malos conductores, térmicamente inestables, y sus tiempos de respuesta y recuperación son prolongadas.

### **2.7.2. Interacción sólido-gas**

Actualmente los semiconductores de mayor interés bajo el punto de vista de detección de gases son ciertos óxidos de carácter metálico (ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO), ya sea en forma de película delgada o gruesa, y estos semiconductores son de tipo-n. Además, estos semiconductores se

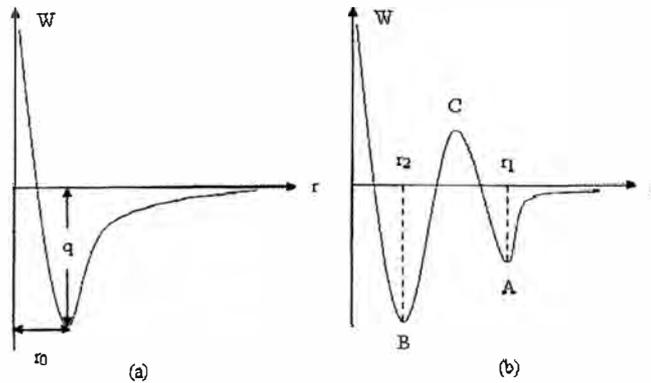
escogen porque no se oxidan cuando son sometidos a altas temperaturas en el aire. La elección de un semiconductor tipo-n en lugar de un semiconductor tipo-p es porque muchos óxidos tipo-p son relativamente inestables debido a la tendencia que tienen a cambiar el oxígeno de su red por el del aire.

El sensor semiconductor resistivo para gases está basado en la reacción que se establece entre el semiconductor y los gases presentes en la atmósfera que producen una modulación en la conductividad del semiconductor. Es difícil saber si son los cambios de estequiometría, la adsorción o el intercambio iónico los que están afectando a esta modulación. [24]

### 2.7.3. Adsorción física y química

Se pueden distinguir dos tipos de adsorción: adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción dependiendo del tipo de fuerza que experimenta una molécula adsorbida a la superficie del sólido. Estas fuerzas pueden tener un origen electrostático, como las fuerzas de Van der Waals debidas a la polarización electrostática como el caso de la fisisorción, o, por el contrario, ser de naturaleza química (combinación química de las moléculas con el sólido) caso de la quimisorción. Como en cualquier compuesto químico, las fuerzas que producen el enlace son de tipo covalente, pero puede estar presente en mayor o menor grado una interacción iónica.

La figura 6 (a), representa una curva de adsorción, en la que se representa la energía del sistema,  $W$ , en función de la distancia  $r$  entre la superficie del sólido (adsorbente) y la partícula que se adsorbe (adsorbato). El calor de adsorción (energía de enlace) es  $q$  y  $r_0$  es la distancia de equilibrio. En otras palabras, en el caso de la quimisorción la molécula está enlazada más firmemente a la superficie que en el caso de la fisisorción. Las energías de enlace  $q$  son del orden entre 0,01 eV y 0,1 eV para la fisisorción y  $\sim 1,0$  eV para la quimisorción. Al mismo tiempo el valor  $r_0$  es considerablemente menor para la quimisorción que para la fisisorción.



**Figura 6.** Curvas típicas de adsorción. (Ver [25])

El tratamiento teórico de las adsorciones química y física es totalmente diferente. En el caso de la fisisorción la molécula adsorbida y la red del adsorbente se pueden considerar como dos sistemas independientes. La acción del adsorbato sobre el adsorbente se puede tratar como una pequeña perturbación y el problema se puede resolver con los métodos de la teoría de perturbaciones. En el caso de la adsorción química, la molécula y la red forman un único sistema mecánico-cuántico.

Generalmente se ha venido explicando el mecanismo de adsorción como la cooperación de la fisisorción y la quimiadsorción tal como se muestra en la figura 6 (b), con dos mínimos separados por una barrera de energía. El primer mínimo en  $r = r_1$  correspondería a la fisisorción, mientras que el segundo en  $r = r_2$  se considera quimiadsorción. La transición del sistema desde el punto A al punto B a través de la barrera de energía C, se atribuye a la transferencia de la partícula desde un estado de fisisorción a un estado de quimiadsorción. [25]

#### 2.7.4. Modelo de detección para películas delgadas semiconductoras

En un sensor de película delgada la conductancia viene controlada por los efectos eléctricos de los estados superficiales (el efecto de volumen “bulk” es despreciable). El oxígeno se absorbe en la superficie y extrae electrones del óxido semiconductor (tipo-n).

La conductancia superficial viene dada por:

$$\delta G = \frac{N_s q \mu_s W}{L} = G_s \quad (1)$$

Donde  $N_s$  es la densidad de electrones que se extraen del semiconductor y se trasladan a la superficie,  $W$  es la anchura de la muestra y  $L$  la longitud, es decir, la distancia entre los contactos.

La conductancia en el bulk viene dada como:

$$G = \frac{N_D q \mu_n W t}{L} \quad (2)$$

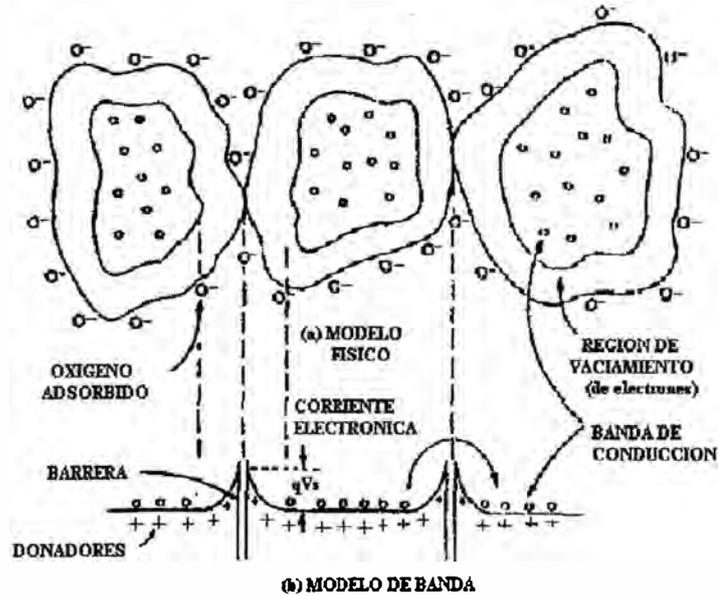
Donde  $N_D$  es la densidad de donadores en el bulk, y  $t$  es el espesor de la muestra. Cuando  $N_s < t \times N_D$  de la ecuación (1) y (2), se obtiene:

$$\frac{G_s}{G} = \frac{N_s}{t N_D} \quad (3)$$

De donde se deduce que la conductancia es más alta cuando los espesores de las películas son más pequeños.  $N_s$  Para óxidos semiconductores tipo-n suele tener un valor de  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  y  $N_D$  tiene un valor de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  aproximadamente. Por lo que se deduce que  $t$  debe tener un valor aproximado de  $10^{-5} \text{ cm}$  para que  $G_s$  y  $G$  tengan valores semejantes y se obtenga una alta sensibilidad.

### 2.7.5. Mecanismos de detección en películas gruesas

Las películas gruesas muestran una estructura morfológica muy diferente a las películas delgadas, ya que en este caso lo que predomina son los cuellos entre granos y las fronteras de grano (contactos intergranulares). El modelo de la barrera de grano, donde la resistencia de los contactos intergranulares es la que predomina, ver figura 7, es una variante entre el modelo de la barrera de potencial y el modelo que supone cuellos de contacto intergrano. En la figura 7 (a), se muestra un esquema de cómo se encuentran en contacto algunos granos de las películas gruesas, y se observa la región de carga espacial (zona de depleción) alrededor de la superficie de cada grano, y más específicamente en el contacto intergranular. La región de carga espacial es pobre de portadores, siendo por lo tanto más resistiva que el bulk. Estos contactos intergranulares son los que, en mayor parte, suministran la resistencia a la película. En la figura 7 (b), se muestra el modelo de banda para este tipo de película se observa que los portadores deben superar una cierta barrera,  $qV_s$ , para poder pasar de un grano a otro dentro de la película.



**Figura 7.** Contacto intergranular en un semiconductor de película gruesa. (Ver [24])

La corriente se encuentra limitada y es proporcional a la densidad de electrones  $n_s$ , con una energía  $qV_s$ , donde  $n_s$  viene dado por:

$$n_s = N_e \exp\left[\frac{-(qV_s + E_C - E_F)}{kT}\right] = N_D \exp\left[\frac{-qV_s}{kT}\right] \quad (4)$$

Siendo  $N_D$  la densidad de donadores, y  $N_e$  la densidad equivalente de estados en la banda de conducción. La expresión semicuantitativa por la que se determina la conductancia y la altura de la barrera en este tipo de películas, es:

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-qV_s}{kT}\right) \quad (5)$$

La captura de electrones por el oxígeno que se adsorbe nos conduce a valores importantes de  $V_s$ , este valor disminuye más o menos según sea el gas reductor presente en la atmósfera; en estos cambios de  $V_s$  se basan los cambios de conductancia de una película semiconductor, y en sí es el fundamento de los sensores de gases. De la ecuación (5) se puede calcular el valor de  $V_s$  (altura de la barrera) para este tipo de películas.

### 2.7.6. Modelo de detección en las películas gruesas semiconductoras

Un modelo cuantitativo que explica la dependencia de la conductividad superficial de películas gruesas porosas de ZnO con la concentración de gas reductor, fue descrito por Barsan. En una atmósfera que contiene oxígeno, libre de gases reductores (subíndice o), se tiene:

$$g_{so} = g_{nso} + g_{pso} = e[\mu_{ns}n_b \exp\left(\frac{-eV_{so}}{kT}\right) + \mu_{ps}p_b \exp\left(\frac{eV_{so}}{kT}\right)] \quad (6)$$

Donde:  $g_{nso}$  y  $g_{pso}$  son las contribuciones de los electrones y los huecos a la conductividad superficial  $g_{so}$ . Este modelo considera la contribución de los huecos a la conductividad superficial, a bajas concentraciones del gas, aunque el material es un semiconductor tipo n.

$\mu_{ns}$ ,  $\mu_{ps}$  Son las movilidades superficiales de los electrones y los huecos, respectivamente, se supone que no depende de la altura de la barrera superficial  $eV_s$ ;  $n_b$  y  $p_b$ , son las concentraciones de los electrones y los huecos en el volumen, respectivamente. La altura de la barrera  $eV_s$  aumenta cuando se incrementa el contenido de oxígeno en la atmósfera, por lo que en la ecuación (6) el término  $g_{pso}$  se hace mayor mientras que el término  $g_{nso}$ , disminuye. Lo contrario sucede cuando la concentración de gases reductores aumenta en la atmósfera, así el término  $g_{nso}$  aumenta y  $g_{pso}$  disminuye.

Para  $g_{nso} = g_{pso}$ , el valor de  $eV_s$ , denominado  $eV_{si}$ , se expresa como:

$$eV_{si} = \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \text{Ln} \left[ \left( \frac{\mu_{ns}}{\mu_{ps}} \right) \left( \frac{n_b^2}{N_c N_v} \right) \right] \quad (7)$$

La conductividad superficial intrínseca  $g_{si}$ , viene dada por:

$$g_{si} = 2e\mu_{ns}n_b \exp\left(\frac{-eV_{si}}{kT}\right) = 2e\mu_{ps}p_b \exp\left(\frac{eV_{si}}{kT}\right) \quad (8)$$

Y  $g_s$  puede escribirse como:

$$g_s = g_{si} \cosh \left[ \frac{e(V_s - V_{si})}{kT} \right] \quad (9)$$

La conductividad superficial intrínseca es el valor mínimo de  $g_s$ , por lo que la ecuación (9) queda de la siguiente forma (introduciendo  $V_{so}$ ):

$$g_s = \frac{g_{si}}{2} \left[ \frac{\exp\left(\frac{e(V_{so} - V_s)}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{e(V_{so} - V_{si})}{kT}\right)} + \frac{\exp\left(\frac{e(V_{so} - V_{si})}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{e(V_{so} - V_s)}{kT}\right)} \right] \quad (10)$$

Simplificando, se obtiene:

$$g_s = \frac{g_{si}}{2} \left[ \frac{\exp(y)}{a} + \frac{a}{\exp(y)} \right]$$

El valor de la constante  $a$  determina el tipo de conductividad superficial del material:

Si:  $a > 1$ ,  $V_{so} > V_{si} \Rightarrow$  la conductividad superficial es tipo p.

Si:  $a = 1$ ,  $V_{so} = V_{si} \Rightarrow$  la conductividad superficial es intrínseca.

Si:  $a < 1$ ,  $V_{so} < V_{si} \Rightarrow$  la conductividad superficial es tipo n.

La conductancia de un sensor,  $G$ , es proporcional a la conductividad de la película de ZnO, luego se obtiene la ecuación (11). [24]

$$G_s = \frac{G_{si}}{2} \left[ \frac{\exp(y)}{a} + \frac{a}{\exp(y)} \right] \quad (11)$$

## 2.7.7. Características de los sensores

### 2.7.7.1. Temperatura de operación

Las características de los sensores semiconductores dependen de la temperatura. El rango de temperatura de interés tiene que ser determinado durante el trabajo experimental y es distinta para los diferentes óxidos y gases. Para muchos sensores, a bajas temperaturas, generalmente la conductancia toma largo tiempo en estabilizarse, por tanto se debe esperar hasta que la conductancia sea estable.

### 2.7.7.2. Sensibilidad

Es la característica del dispositivo que provee la variación en sus propiedades físicas y/o químicas del material receptor cuando son expuestos al gas. Para mejorar esta característica se recomienda utilizar materiales nanoestructurados debido a que proveen una superficie específica alta (relación entre el área superficial y el volumen). La sensibilidad para gases reductores se define como:

$$S = \frac{G_R}{G_{aire}} \quad (12)$$

### 2.7.7.3. Tiempo de respuesta

Usualmente el tiempo de respuesta es definido como el tiempo que toma para lograr 90% del cambio final en la conductancia siguiendo un cambio en la concentración en el sensor. Las formas de las curvas pueden variar de un gas a otro; el tiempo de respuesta es un parámetro importante y este puede determinar la aplicabilidad del sensor. Este parámetro mide el tiempo que toma para que la conductancia alcance un estado estable, en el aire o en mezcla de gases, después de que el sensor se encuentra a la temperatura de funcionamiento.

### 2.7.7.4. Selectividad

La selectividad es la capacidad del sensor para discriminar entre una mezcla de gases, el problema básico de los sensores de óxidos metálicos es que el valor de conductividad puede ser casi el mismo para diferentes gases y concentraciones, y esto es una de las debilidades de estos sensores.

Varias técnicas pueden ser empleadas para mejorar la selectividad, el problema consiste que ellos son fuertemente influenciados por el vapor de agua, por tanto el cambio en el contenido de humedad en la atmósfera puede causar cambios drásticos en la conductancia. La selectividad del sensor de gas semiconductor puede ser mejorada de varias maneras:

- ✓ Uso de nuevos óxidos metálicos que son más sensibles a gases y menor repuesta a la temperatura.
- ✓ Un mejor control de la micro estructura usando óxidos nanométricos, para incrementar el área activa.
- ✓ Uso de nuevos catalizadores y dopajes.

La sensibilidad y la temperatura óptima del sensor dependen mucho de la técnica de síntesis de las películas.

### 2.7.7.5. Estabilidad

La estabilidad es una característica que toma en cuenta la reproducibilidad del dispositivo después de un largo uso. Para evitar los efectos de la no reproducibilidad después del uso repetitivo, los sensores de gas deben ser sometidos a tratamiento térmico. Los sensores son expuestos a altas temperaturas de calcinación de 400 °C - 1000 °C por intervalo de una hora a 24 horas; para prevenir inestabilidades.

## 2.8. Spray-pirólisis (rocío pirolítico)

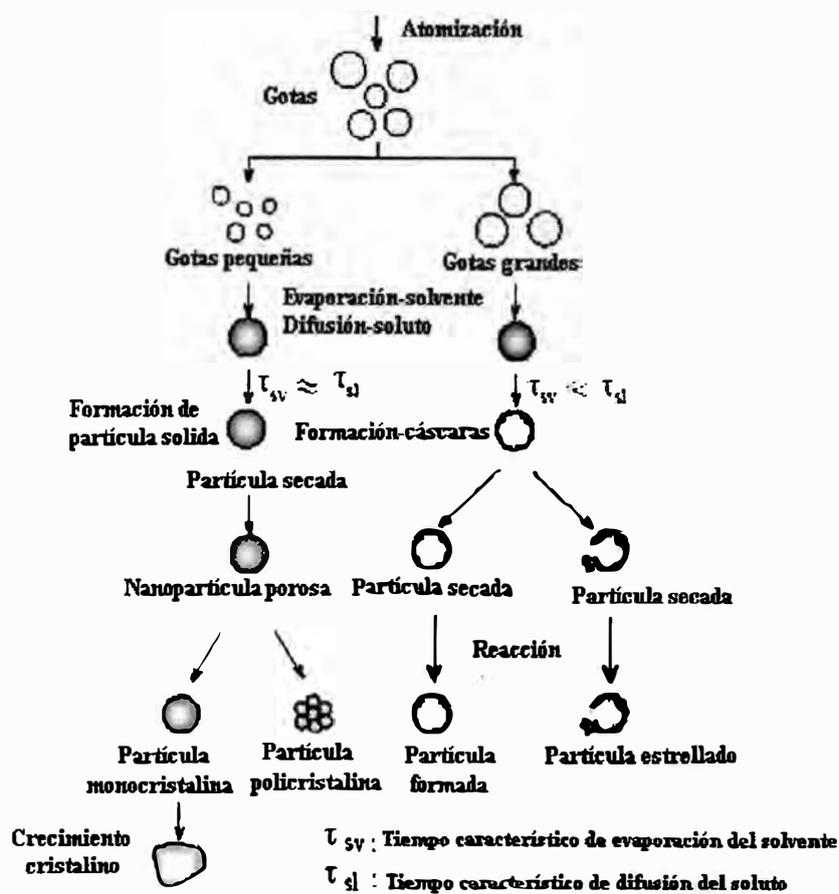


Figura 8. Esquema del proceso spray-pirólisis.

Es un método físico, donde se hace incidir las gotas finas de una solución precursora sobre un sustrato que está a una determinada temperatura. Sobre la superficie del sustrato ocurre la reacción pirolítica produciéndose una película delgada o gruesa. Deben emplearse sustancias que se descompongan a temperaturas relativamente bajas y que no dejen otro residuo sólido que el que debe formar la película. Son muy empleados los acetatos y cloruros de diferentes cationes para obtener películas de óxidos. Es un método económico y rápido, pero tiene el inconveniente de que requiere el control preciso de muchos parámetros (concentración, flujo, la distancia de la boca de la tobera a la superficie del sustrato, temperatura del sustrato, etc.).

## **2.9 Interacción de la radiación con la materia**

### **2.9.1. Radiación**

Las radiaciones son formas de energía que se emiten básicamente de dos maneras: particuladas o corpusculares y electromagnéticas. A su vez, pueden ser ionizantes o no ionizantes.

#### **2.9.1.1. Radiaciones no ionizantes**

- ✓ Ultravioletas
- ✓ Visibles
- ✓ Infrarrojos
- ✓ Microondas
- ✓ Radiofrecuencia

#### **2.9.1.2. Radiaciones ionizantes**

- ✓ Rayos gamma
- ✓ Rayos X
- ✓ Neutrones
- ✓ Protones
- ✓ Radiación beta
- ✓ Radiación alfa

Las radiaciones particuladas tienen relación directa con el movimiento de electrones, protones y neutrones, los cuales forman parte natural de los átomos. Estas radiaciones son características, por ejemplo de la radioactividad, donde se emiten dos tipos de radiaciones: alfa y beta.

#### **2.9.1.2.1. Radiación Alfa**

Emitida por partículas alfa, compuestas por dos protones y dos neutrones, ellas tienen bajo nivel de penetración en tejidos (aproximadamente 100 micras).

#### **2.9.1.2.2. Radiación beta**

Emitida por partículas beta y que a su vez es de dos tipos: electrón negativo y electrón positivo o positrón. Estas tienen alto poder de penetración en superficies y tejidos (aproximadamente 1000 micras).

Ahora veamos la interacción de la radiación gamma con la materia

#### **2.9.1.2.3 Radiación gamma**

Se emite de los núcleos radioactivos, es electromagnética, no particulada como las anteriores. Los rayos gamma se irradian como fotones o cuantos de energía y pueden penetrar fácilmente hasta 30 cm de tejido o varias pulgadas de plomo. Los rayos gamma son el nivel de energía más alto de lo que se conoce comúnmente como espectro electromagnético que se expresa como “ondas”.

Los principales modos de interacción de la materia con la radiación gamma son:

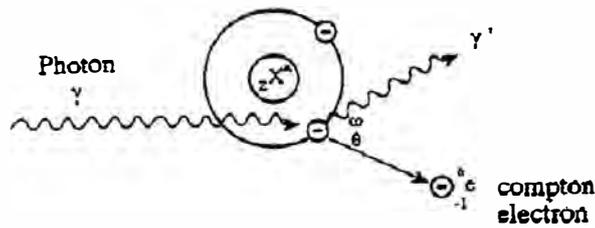
- ✓ Efecto fotoeléctrico
- ✓ Dispersión de Compton
- ✓ Creación de pares electrón-positrón

##### **2.9.1.2.3.1. Efecto fotoeléctrico**

Es un proceso donde un fotón gamma interactúa con un electrón orbital de un átomo. El electrón recibe la energía cinética del fotón gamma y es expulsado fuera de su órbita, la vacancia creada es cubierta por un electrón externo y esta transición es acompañada por emisión de radiación característica y puede ser: rayos X, ultravioleta y visible del espectro electromagnético.

##### **2.9.1.2.3.2. Efecto Compton**

Este es el proceso más dominante de la interacción de la radiación gamma con la materia. Un fotón de rayos gamma colisiona con un electrón libre y se dispersa elásticamente, como se muestra en la figura 9.

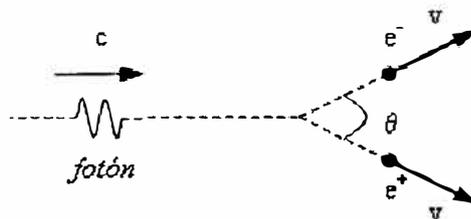


**Figura 9.-** Esquema del efecto Compton. (Ver [26])

### 2.9.1.2.3.3. Creación de pares

La creación de pares es el proceso por el cual una partícula (masiva o no), de energía suficiente y bajo ciertas condiciones, crea dos o más partículas diferentes. Este fenómeno es típico en los aceleradores de partículas, en las reacciones nucleares y en la radiación cósmica.

Un fotón de al menos 1,02 MeV o el equivalente a dos veces la masa del electrón en reposo ( $2m_0 c^2$ ), puede crear un par de electrón-positrón. [26]

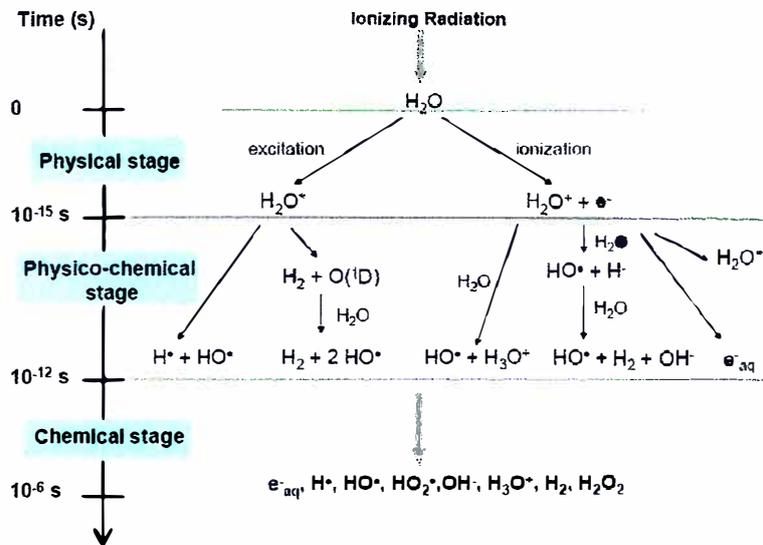


**Figura 10.-** Esquema de creación de pares electrón-positrón. (Ver [26])

## 2.9.2. Radiólisis

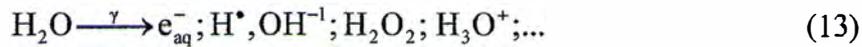
### 2.9.2.1. Definición

Es la disociación de moléculas por radiación. Esto es la ruptura de uno o muchos enlaces químicos, debido a la exposición de flujo de altas energías. De todas las reacciones químico- radiación, la mas estudiada es la descomposición del agua.



**Figura 11.-** Principales reacciones que ocurren durante los tres niveles de la radiólisis del agua. (Ver [27])

Cuando se irradia el coloide de ZnO con radiación gamma, la energía depositada en el sistema genera las especies radiolíticas del agua.



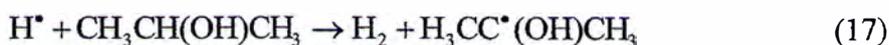
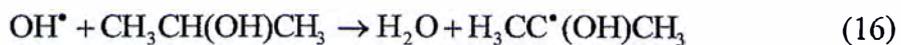
Estas especies radiolíticas de corta vida, pueden reaccionar con solutos. El mecanismo mas probable es la reducción de iones zinc (II) a partículas de zinc metálico, a través de reacciones con electrones hidratados.



El siguiente mecanismo es la oxidación de zinc metálico a través de la reacción con el oxígeno bajo óptimas condiciones:



El alcohol tal como isopropanol en el sistema, actúa como removedor de radicales hidroxilos que reacciona con el radical hidroxilo para producir un radical reductor.



Se ha demostrado la dependencia de la dosis de irradiación en el rendimiento de la formación de las nanopartículas debido probablemente que con el incremento de la dosis de irradiación, también se incrementa la generación de especies reactivos que participan en los procesos de reducción de  $Zn^{+2}$ . [10]

## **2.10. Técnicas para la caracterización de las muestras**

### **2.10.1. Espectroscopía UV-Vis**

Para estudiar las propiedades ópticas en el rango visible de las muestras se usa la espectroscopía ultravioleta y visible. Además, es una técnica analítica común para el análisis cuantitativo y cualitativo de muestras sólidas, líquidas y gaseosas, la cual se aplica a conjugados no saturados como carbonilos, nitro, bromo y yodo, que contengan compuestos y complejos orgánicos del metal de transición. El principio de esta técnica es la absorción de la energía de un compuesto en el rango de longitud de onda de 200 nm a 800 nm.

La luz, en el rango ultravioleta y visible, posee energía suficiente para llevar electrones externos a niveles de energías superiores. Las posiciones de las bandas y las intensidades de las transiciones electrónicas que ocurren consecuentemente, nos brindan información concerniente al tipo y extensión de los sistemas conjugados  $\pi$ . La absorbancia  $A$ , a una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración,  $C$ , por la ley de Beer:

$$A = \epsilon \times b \times C \quad (18)$$

Donde  $\epsilon$  es la permitividad del medio expresada en  $\text{mol/g.cm}$  y  $b$  es la longitud de la celda expresada en cm. Los datos espectrales de absorción se presentan como gráficas de absorción versus longitud de onda. [28]

### **2.10.2. Difracción de rayos X (DRX)**

Difracción de rayos X es una técnica versátil y no destructiva, usado para análisis cualitativo y cuantitativo de materiales cristalinos. Esta técnica experimental es usada para determinar la estructura cristalina de sólidos, incluyendo las constantes de red, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales y policristales, tensión, textura, espesor de las películas, etc.

#### **2.10.2.1. Generación de rayos X**

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta y de alta energía, tienen la propiedad de onda y de partícula. Ellos pueden ser descritos en términos

de la energía del fotón ( $E$ ), longitud de onda,  $\lambda$  (la distancia entre picos) y frecuencia,  $\nu$  (número de picos que pasan un punto en una unidad de tiempo). La relación entre energía, frecuencia o longitud de onda en caso del fotón es:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (19)$$

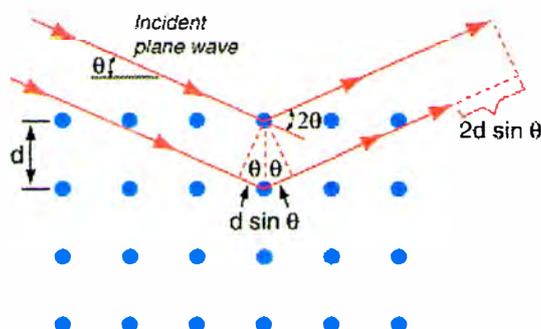
Reemplazando los valores de  $h$  y  $c$ , obtenemos:

$$\lambda = \frac{12,4}{E(\text{keV})} \quad (20)$$

Los rayos X son producidos cuando los electrones de alta energía chocan con un target de metal, un tubo de rayos X debe contener: a) una fuente de electrón b) un alto voltaje de aceleración c) un target de metal. Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (el target de metal) usualmente mantenido a un potencial fundamental, y un cátodo mantenido, a un potencial negativo, normalmente del orden de 30 keV a 50 keV para el trabajo de difracción. La interacción que ocurre entre el haz de electrones y el target resultará en una pérdida de energía y frenado de los electrones, lo que produce los rayos X. También es posible la expulsión de electrones internos desde líneas características de rayos X del material.

### 2.10.2.2. La ley de Bragg

Desde que los átomos están organizados periódicamente en una red, los rayos X dispersados desde un sólido cristalino pueden interferir constructivamente, produciendo un haz difractado a través de estos átomos. En 1921, W.L. Bragg formuló una ecuación que relaciona varios parámetros, como se muestra en la figura 12.



**Figura 12.** Condición de difracción de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (21)$$

$n = 1, 2, 3, 4, \dots \text{etc}$

$\lambda$ [nm]: Longitud de onda de los rayos X incidentes.

$d$ [nm]: La distancia entre planos atómicos similares en un sólido (espaciamiento interatómico)

$\theta$ [°]: Angulo de difracción.

La construcción de la esfera de Ewald nos da una relación entre la ley de Bragg y el mapeo del espacio recíproco. Básicamente, este mapeo se construye con la traslación del vector de onda dentro del espacio recíproco. El radio de la esfera de Ewald es igual al vector de onda de los rayos X incidentes  $|\mathbf{K}_{\text{inc}}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , que se traza de tal forma que este termina en el origen del espacio recíproco. El haz difractado con vector de onda  $\mathbf{K}_{\text{diff}}$ , es determinado de:

$$\mathbf{K}_{\text{diff}} = \mathbf{K}_{\text{inc}} + \mathbf{G} \quad (22)$$

Donde  $\mathbf{G}$  es el vector dispersado, cual es normal al conjunto de planos envueltos en un evento de dispersión. La condición de difracción se cumple solamente si hay un punto de la red recíproco sobre la superficie de la esfera de Ewald en  $\mathbf{G}$ .

### 2.10.2.3. Medida del tamaño del cristal

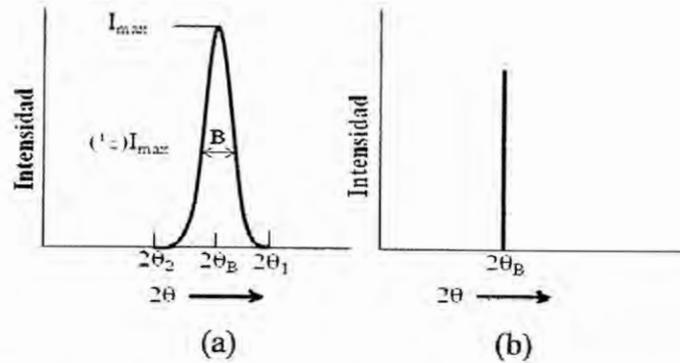
Identificación de la fase usando difracción de rayos X depende de la posición de los picos en un perfil de difracción así como también las intensidades relativas de estos picos hasta cierto punto. El pequeño tamaño del grano puede ser considerado como otro tipo de defecto y puede cambiar el ancho de los picos de difracción. Cristales muy pequeños causan ensanchamiento del pico. La medida del cristal es fácilmente calculado en función del ancho del pico (especificado como el ancho del pico en la mitad de la intensidad máxima del pico (FWHM)), posición del pico y longitud de onda.

### 2.10.2.4. Fórmula de Scherrer

Supongamos que el cristal tiene un espesor  $\delta$  medido en una dirección perpendicular a un conjunto particular de planos de Bragg, habrá  $(m+1)$  planos en este conjunto. Definir el ángulo de Bragg como una variable y  $\theta_B$  será el ángulo que satisface exactamente la ley de Bragg para valores particulares de  $\lambda$  y  $d$ , luego tendremos la siguiente ecuación:

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

La curva intensidad difractada vs  $2\theta$ , debe tener la forma de la figura 13 (a), en contraste a la figura 13 (b), cual ilustra el caso hipotético de difracción que ocurre exactamente en el ángulo de Bragg.



**Figura 13.** Efecto de la medida del cristalito sobre las curvas de difracción.

El ancho de la curva de difracción de la figura 13 (a) se incrementa a medida que el espesor del cristal disminuye, por que el rango angular ( $2\theta_1 - 2\theta_2$ ) aumenta. El ancho  $B$  es usualmente medido, en radianes, en una intensidad igual a la mitad de la intensidad máxima (FWHM).

Por lo tanto:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (24)$$

Las ecuaciones de diferencia de camino para estos dos ángulos son similares, pero relacionado al espesor total del cristal en vez de la distancia entre planos adyacentes:

$$2\delta \text{Sen} \theta_1 = (m+1)\lambda \quad (25)$$

$$2\delta \text{Sen} \theta_2 = (m-1)\lambda \quad (26)$$

Restando las ecuaciones (25) y (26), tenemos:

$$\delta(\text{Sen} \theta_1 - \text{Sen} \theta_2) = \lambda \quad \Rightarrow \quad 2\delta \text{Cos} \left( \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \text{Sen} \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda \quad (27)$$

Pero  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son muy próximos a  $\theta_B$ , así que:

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B \quad \text{y} \quad \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \Rightarrow 2\delta\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B = \lambda$$

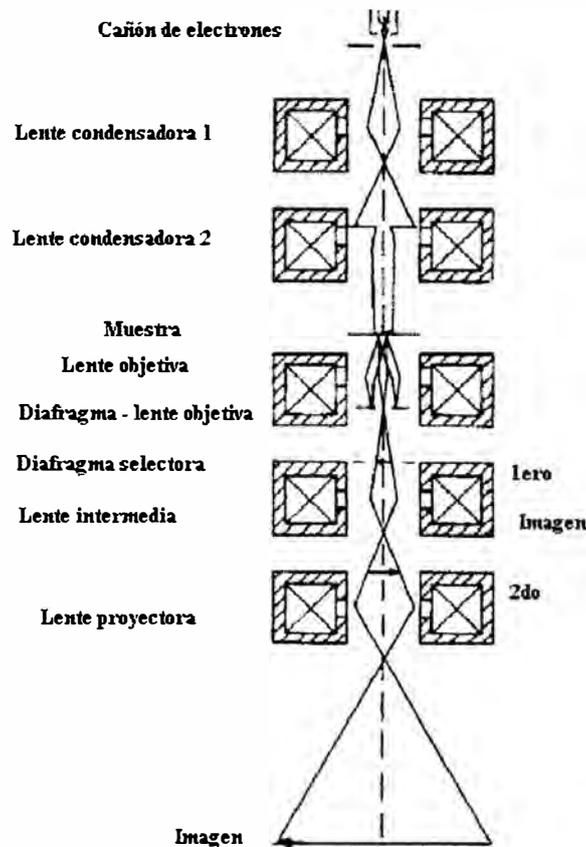
$$\delta = \frac{\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (28)$$

Un tratamiento más exacto del problema nos da:

$$\delta = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (29)$$

Esto es conocido como la fórmula de Scherrer. Esto es usado para estimar la medida de los cristales muy pequeños a partir del ancho de la curva del pico de difracción. [29]

### 2.10.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)



**Figura 14.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

En un MET, una muestra delgada es irradiada con un haz electrónico de densidad de corriente uniforme. El voltaje de aceleración de microscopios comunes es de 100 kV a 200 kV. Los instrumentos de voltaje intermedio trabajan de 200 kV a 500 kV para tener mejor transmisión y resolución, el voltaje de aceleración de microscopios electrónicos de alto voltaje trabajan de 500 kV a 3,00MV. Los electrones son emitidos en el cañón de electrones por efecto termoiónico, Schottky, o emisión de campo. Este último se usa cuando se necesita un alto brillo y coherencia.

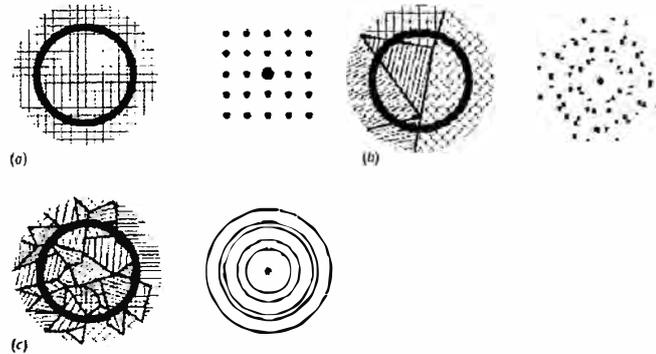
Sistema de lentes condensadoras, permite la variación de la apertura de iluminación y el área de la muestra iluminada. La imagen de la distribución de la intensidad electrónica debajo de la muestra es formada con un sistema de lentes, compuesto de tres a ocho lentes sobre una pantalla fluorescente. La imagen puede ser grabada por exposición directa de una emulsión fotográfica o una placa de imagen dentro del vacío, o digitalmente vía una pantalla fluorescente acoplado por una placa de fibra óptica a una cámara CCD.

Los electrones interactúan fuertemente con los átomos por dispersión elástica e inelástica. Por lo tanto la muestra debe ser muy delgada, típicamente del orden de 5,0 nm a 100 nm para electrones con 100 keV, dependen de la densidad y composición elemental de la muestra y de la resolución deseada. Se necesitan técnicas especiales para la preparación de la muestra tales como: adelgazamiento químico, polvo, electropulido, clivado, etc.

Las aberraciones de la lente objetiva son muy grandes por eso es necesario trabajar con aperturas muy pequeñas para esta lente, del orden de 10 mrad a 25 mrad, para lograr una resolución del orden de 0,10 nm a 0,30 nm. Contraste del campo brillante es producido por interceptar los electrones dispersados a través de ángulos más grandes que la apertura de la lente objetiva (contraste de dispersión) o por interferencia entre la onda dispersada y la onda incidente en el punto de imagen (contraste de fase). La fase de la onda de electrones debajo de la muestra es modificada por la aberración de la onda debido a la lente objetiva. Esta aberración y la dispersión de energía del cañón de electrones, que está en el orden 0,30 eV a 2,0 eV, limita la transferencia de contraste de frecuencias espaciales altas. Contraste de campo oscuro es obtenido por inclinar el haz primario o por iluminación del cono vacío, de esta manera el haz primario cae en el diafragma de la lente objetiva.

En muestras cristalinas, el uso del haz primario (campo brillante) o un haz reflejado de Bragg sobre el eje (campo oscuro) da lugar al contraste de difracción, cual es importante para la imagen de los defectos cristalinos. Cuando los haces difractados de Bragg pasan a través de la apertura, la imagen de la estructura cristalina revela proyecciones de filas atómicas. [30]

### 2.10.3.1. Patrones de difracción de electrones

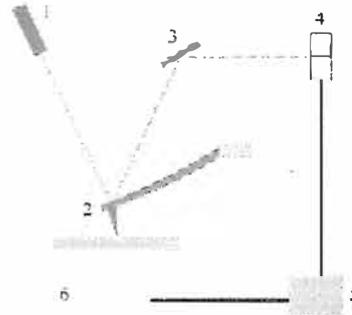


**Figura 15.** Tipos de patrones de difracción de electrones de diferentes microestructuras. a) Monocristal perfecto. b) Un número pequeño de granos. c) Un número grande de granos aleatoriamente orientados. [31]

En la figura 15 (a), se tiene una muestra de un monocristal orientado, en la cual muchos conjuntos de planos son paralelos al haz, que darán un patrón de difracción que consiste de un arreglo regular de manchas. En la figura 15 (b), se tiene una muestra que contiene muchos cristales de diferentes orientaciones, el patrón de difracción es la suma de los patrones individuales. Solamente ciertos planos cristalinos pueden difractar; esto significa que el número de distancias interplanares  $d$  y como consecuencia el radio  $r$  sobre el patrón de difracción es limitado, y las manchas no son distribuidas aleatoriamente pero caen sobre los anillos (cada anillo tiene un radio constante  $r$ ). En la figura 15 (c), se tiene una muestra que contiene muchos cristales de orientación aleatoria. Las manchas sobre los anillos están tan juntas que los anillos aparecen continuos, como se observa en la figura. En las tres figuras hemos asumido que el patrón de difracción se obtiene de la muestra completa, pero en la práctica no es el caso. Usando aperturas apropiadas, o por iluminar solamente una pequeña parte de la muestra, es posible obtener un patrón de difracción de una región muy pequeña – un grano en una muestra policristalina, o un precipitado de un material en una matriz de otro material.

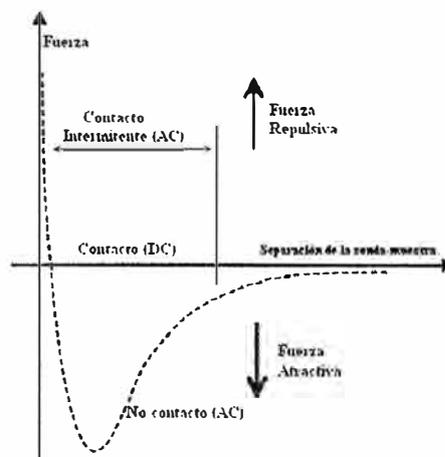
Hay muchas razones para hacer un análisis de un patrón de difracción. Sirve para medir la constante de cámara del microscopio, para intentar identificar un material desconocido usando las distancias interplanares, se necesita la orientación exacta del cristal para encontrar el plano de un tipo de defecto en particular, etc. [31]

#### 2.10.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)



**Figura 16.** Esquema de un AFM que escanea la muestra. 1, diodo Láser; 2, cantiléver; 3, espejo; 4, fotodetector sensible a posición; 5, electrónica; 6, escáner con la muestra.

Existen dos modos de operación del microscopio de fuerza atómica (AFM), dependiendo de la ausencia o presencia en la instrumentación de un dispositivo adicional que la fuerza al cantiléver a oscilar en la proximidad de su frecuencia de resonancia. El primer caso es usualmente llamado modo estático, o modo DC, porque registra la deflexión estática del cantiléver, mientras que el segundo caso toma una variedad de nombres entre ellos modo resonante, o modo AC. En este caso, el lazo de retroalimentación trata de mantener en un conjunto de valores la amplitud de oscilación del cantiléver mientras escanea la superficie de la muestra. Desde un punto de vista físico, uno puede hacer una distinción entre los dos modos dependiendo del signo de las fuerzas que están involucradas en la interacción entre la punta y la muestra, eso es, por si las fuerzas allí son atractivas o repulsivas.



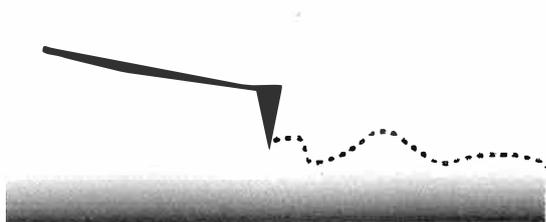
**Figura 17.** Gráfica idealizada de las fuerzas entre la punta y la muestra.

#### 2.10.4.1. Modos DC

Existen tres tipos de AFM de modo DC, estos son: modo contacto, modo error o deflexión y microscopía de fuerza lateral. Sólo el primero de ellos se describirá en este trabajo.

##### 2.10.4.1.1. Modo contacto

También llamado modo de fuerza constante, el modo contacto es el modo de AFM mas directo, donde la punta está en contacto con la superficie y la deflexión del cantiléver es mantenido constante durante el barrido por el lazo de retroalimentación. El contraste de la imagen depende de la fuerza aplicada. En modo contacto, la punta sigue directamente la topografía de la superficie mientras esto es escaneado. Cantilévers suaves son usados para muestras suaves. Esto puede ser fácilmente usado en líquidos, permitiendo una reducción considerable de fuerzas de capilaridad entre la punta y las muestras y, por lo tanto, dañar a la superficie. Porque la punta está permanentemente en contacto con la superficie mientras escanea, una fuerza considerable de esfuerzo al corte puede ser generada, causando daño a la muestra, especialmente en muestras suaves.



**Figura 18.** Esquema de un AFM de modo contacto.

#### 2.10.4.2. Modos AC

Todos los modos AC requieren poner el cantiléver en oscilación usando una señal adicional de conducción. Esto se logra controlando el cantiléver con un motor piezoeléctrico (modo acústico) o, por controlar directamente con bobinas externas. Este segundo método está dando resultados interesantes, especialmente en líquidos, como este permite mejor control de la dinámica de oscilación y tiene menos ruido inherente. Existen cuatro tipos de AFM de modo AC, estos son: modo no-contacto, modo contacto intermitente, modo imagen de fase, modulación de la fuerza. Sólo el primero de ellos se describirá en este trabajo.

#### 2.10.4.2.1. Modo no contacto

Una sonda oscilante es puesto próximo (pero sin tocar) a la superficie de la muestra y mide las fuerzas atractivas de Van der Waals que induce un corrimiento de frecuencia en la frecuencia de resonancia de un cantiléver rígido. Las imágenes son tomadas manteniendo una frecuencia de corrimiento constante durante el barrido, y usualmente esto es realizado al monitorear la amplitud de oscilación del cantiléver a una frecuencia fija y alimentando el valor correspondiente al lazo de retroalimentación exactamente como para los modos DC.

Las interacciones punta-muestra son muy pequeñas en modo no contacto, y puede lograrse una buena resolución vertical, mientras la resolución vertical es mas baja que en otros modos de operación. El más grande inconveniente, es que no puede ser usado en ambiente líquido, solamente en muestras secas. También, aún sobre muestras secas, si está presente una contaminación gruesa o una capa de agua, la punta puede algunas veces ser atrapados, no tiene suficiente energía para separarse de la muestra debido a la pequeña amplitud de oscilación. [32]

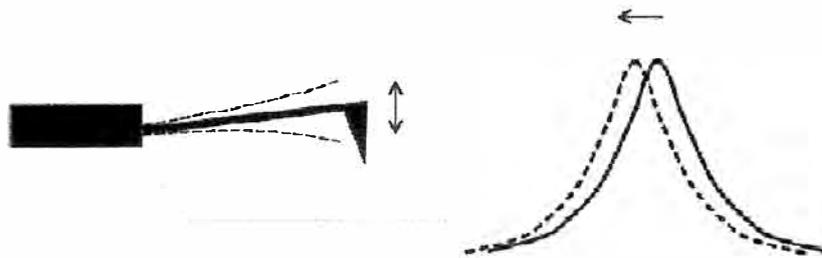
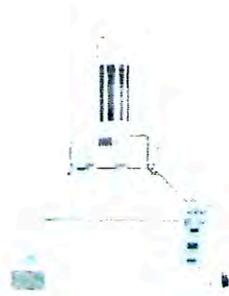


Figura 19. Esquema de un AFM de modo no contacto.

### 2.11. Radiación Gamma

#### 2.11.1. Gammacell 220 Excel

El Irradiador Gammacell 220 Excel contiene una fuente radiactiva de Co-60 en forma anular, un blindaje de plomo alrededor de la fuente y un cilindro de acceso capaz de moverse libremente en forma vertical a través del centro de la fuente anular. Se pueden estudiar muestras con un volumen de hasta un galón, con una tasa de dosis de 12 kGy/h, con la cual podemos cubrir la dosis experimental.



**Figura 20.** Imagen del irradiador Gammacell 220 Excel, del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN)

### 3. Procedimiento experimental

#### 3.1. Coloide A de ZnO

Las suspensiones de partículas nanocrystalinas de ZnO, se han preparado en solventes orgánicos tales como alcohol etílico o propílico. Para la preparación del coloide en el alcohol propílico, primeramente las soluciones de NaOH y  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son enfriados hasta 0,0 °C. Luego se añade lentamente 25ml de una solución de 0,02M de NaOH a una solución de 225ml de 0,001M de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que se agita continuamente con el agitador magnético (SPIN MASTER). [33]

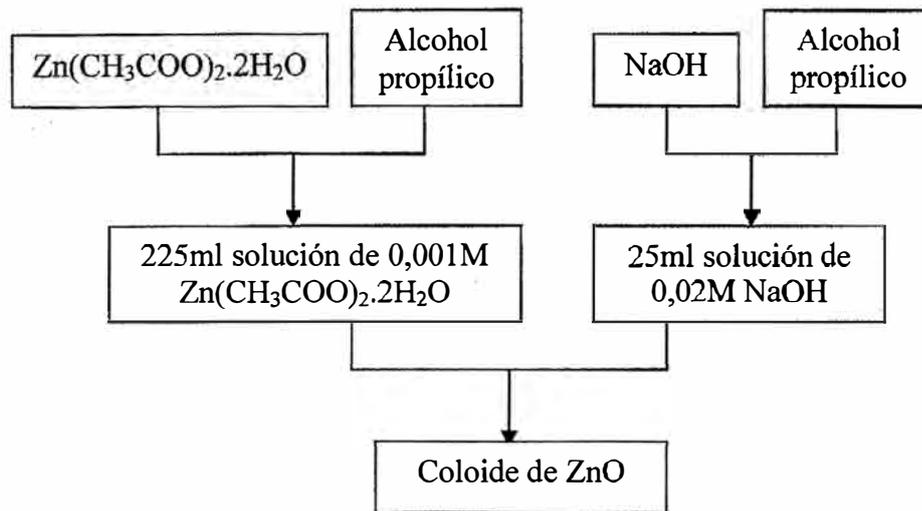


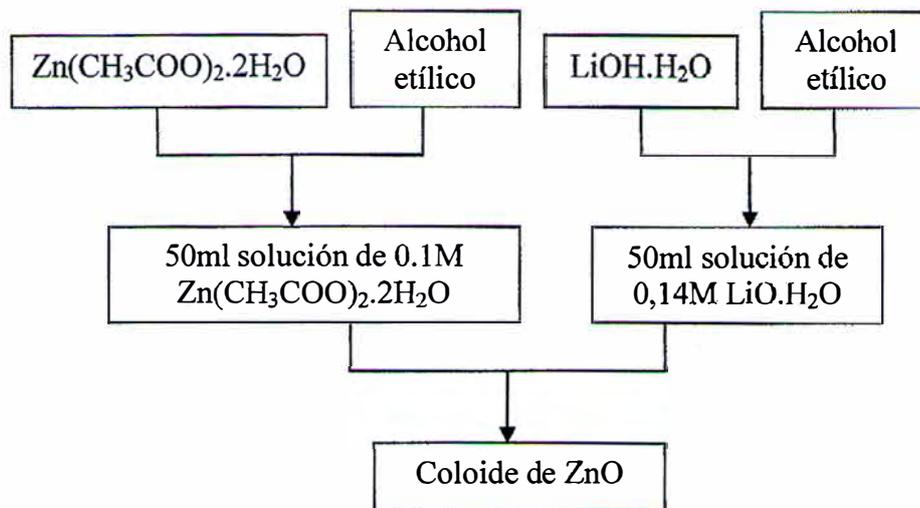
Figura 21. Diagrama del proceso para la obtención del coloide de ZnO.

La ecuación de reacción del coloide A



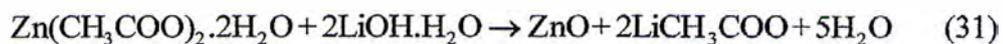
#### 3.2. Coloide B de ZnO

La preparación en alcohol etílico es muy similar. En este caso, 50 ml de una solución de 0,14M de  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (preparado usando ultrasonido) fue agregado lentamente a 50 ml de una solución de 0,1M de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que se agita continuamente, con el agitador magnético (SPIN MASTER). Inicialmente ambas soluciones fueron enfriadas a 0,0 °C. [33]



**Figura 22.** Diagrama del proceso para la obtención de coloide de ZnO.

La ecuación de reacción del coloide B



**Figura 23.** Coloide de ZnO.

Se prepararon 5 muestras de 30 ml cada uno del coloide A de ZnO, y 5 muestras de 30 ml cada uno del coloide B de ZnO; luego todas las muestras fueron llevadas a Gammacell 220 Excel que se encuentran en las instalaciones del Instituto Peruano de Energía Nuclear

(IPEN) para ser irradiadas a diferentes dosis de radiación gamma. De las 10 muestras, solo se enviaron 8 muestras para que sean irradiadas. Una muestra del coloide A y una del coloide B fueron irradiadas a 30 kGy, de la misma manera se hizo con las otras 6 muestras dos de ellas fueron irradiadas a 50 kGy, dos a 75 kGy y las dos restantes a 100 kGy.



**Figura 24.** Muestras de coloides de ZnO sin irradiar e irradiados a 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy, 100 kGy.

### 3.3. Reactivos químicos usados

Todos los coloides de ZnO se prepararon con reactivos que tienen un grado de pureza clasificado para el análisis químico en un laboratorio. Los reactivos usados fueron:

- 1.- Acetato de zinc dihidratado, marca (MERCK)
- 2.- Hidróxido de litio monohidratado, marca (J.T. Baker)
- 3.- Hidróxido de sodio (NaOH), marca (FERMONT)
- 4.- 2-Propanol (isopropyl alcohol), marca (MERCK)
- 5.- Alcohol etílico (etyl alcohol), marca (MERCK)

### 3.4. Preparación de las muestras para el análisis por UV-Vis

Se tomaron 0,1 ml de cada una de las muestras del coloide A y B de ZnO y fueron diluidas en 3,0 ml de alcohol propílico y 3,0 ml, respectivamente. Con el equipo Biochrom Libra S22 del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), se hicieron los análisis de espectroscopía UV-Vis.

### 3.5. Preparación de las muestras para análisis por MET

#### 3.5.1. Coloides

Se tomaron una gota de cada una de las muestras de los coloides A y B de ZnO, y todas estas gotas se colocaron en unas rejillas portamuestras estándar para microscopía electrónica de 300 mesh con membrana de parlodion, dejándolo secar por una hora a temperatura ambiente. Todas las muestras se analizaron con un microscopio electrónico de barrido-transmisión, STEM EM400 Philips, operando a 80,0 kV.

#### 3.5.2. Películas de ZnO, sobre substratos de vidrio y alúmina

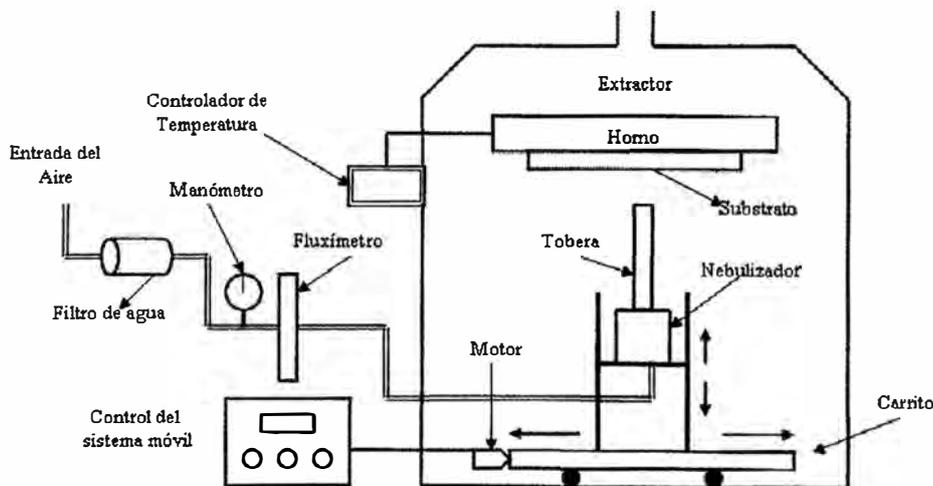
Se rasgaron las películas para obtener polvos, luego estos polvos se diluyeron en agua. Se tomaron una gota de cada una de las muestras y se colocaron en unas rejillas portamuestras estándar para microscopía electrónica de 300 mesh con membrana de parlodion, dejándolo secar por una hora a temperatura ambiente. Todas las muestras se analizaron con un microscopio electrónico de barrido-transmisión, STEM EM400 Philips, operando a 80,0 kV.

### 3.6. Preparación de las muestras para análisis por DRX y AFM

#### 3.6.1. Fabricación de películas de ZnO

Todas las películas de ZnO se fabricaron por la técnica de spray-pirólisis. A continuación se muestra un esquema del equipo.

#### 3.6.2. Equipo de spray-pirólisis



**Figura 25.** Esquema del equipo spray-pirólisis del laboratorio de películas delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).

Este equipo fue construido en las instalaciones de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), es un equipo bastante versátil para producir películas delgadas y consta de las siguientes partes:

#### **3.6.2.1. Sistema móvil**

Consta de un motor a paso acoplado a un horno para desplazar el sustrato donde se deposita la película delgada, y la película sea lo mas homogénea posible.

#### **3.6.2.2. Compresora de aire**

Este equipo nos proporciona el aire, para poder pulverizar el coloide en un nebulizador.

#### **3.6.2.3. Pulverizador o nebulizador**

Sirve para almacenar el coloide.

#### **3.6.2.4. Horno**

Sirve para calentar el sustrato.

#### **3.6.2.5. Manómetro**

Nos permitir medir la presión del aire.

#### **3.6.2.6. Termocupla**

Sirve para medir la temperatura del horno y su control.

#### **3.6.2.7. Campana de vidrio**

Sirve para evacuar el aire y para aislar el sistema (horno, pulverizador, tobera y termocupla).

#### **3.6.2.8. Tobera**

Está adaptado en el extremo superior del pulverizador, sirve para guiar la solución pulverizada hacia el sustrato.

### 3.6.2.9. Control de temperatura y el motor

Este equipo nos sirve para controlar la temperatura del horno y para alimentar el motor de paso.

### 3.6.3. Difracción de rayos X (DRX)

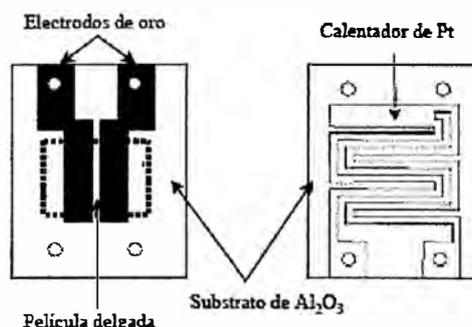
La composición estructural de las películas de ZnO se analizó con el espectrómetro de rayos X marca Rigaku modelo Miniflex II, que tiene tubo de rayos catódicos de cobre.

### 3.6.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se analizaron la topografía de las películas de ZnO usando un microscopio de fuerza atómica modelo Nanosurf EASY SCAN 2 AFM System con un cantilever de Silicio.

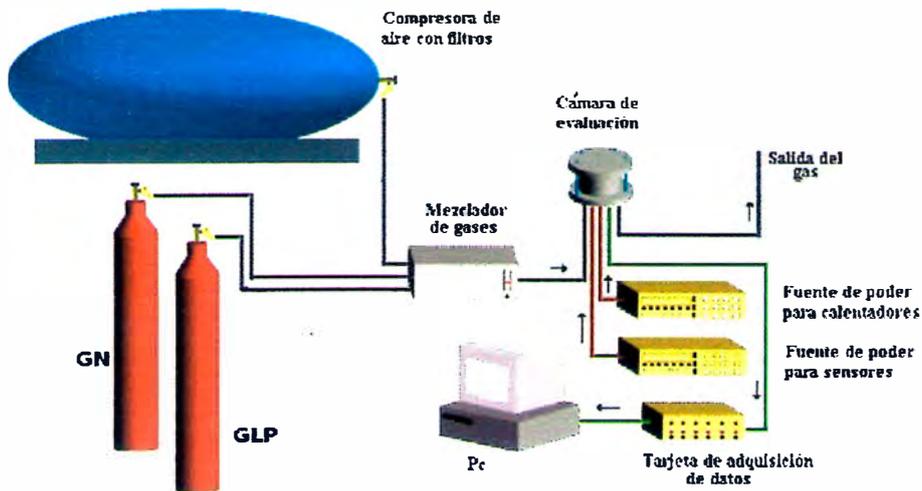
### 3.7. Sistema para estudiar la propiedad como sensor de gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP)

Para medir la propiedad eléctrica del material en estudio se utilizó substratos rectangulares de alúmina de  $6,00 \times 7,00 \text{ mm}^2$ . Estos substratos tienen impreso dos electrodos de oro (Au) en un lado y en el otro una resistencia de platino (Pt), como se muestra en la figura 26. Estos substratos fueron proporcionados por el Laboratorio de Microelectrónica y Física de los Materiales, Departamento de Microelectrónica e Ingeniería de la Información, Universidad de Oulu, Finlandia. El material en estudio se deposita sobre los electrodos impresos de Au para medir su conductancia. La resistencia de Pt en el lado posterior se usa para calentar el material hasta la temperatura de operación mediante una fuente de poder.



**Figura 26.** Substrato de alúmina con electrodos de Au y resistencia de Pt que fueron usados para estudiar la conductancia eléctrica de las películas.

Para realizar los estudios de las películas de ZnO como sensor de gas se diseñó y construyó un sistema automatizado (ver figura 27). La adquisición de datos se realizó usando una tarjeta de adquisición de datos de National Instruments modelo PCI-6023E y el programa Labview.



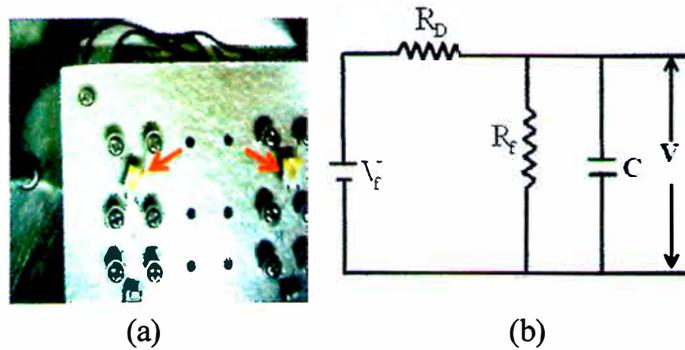
**Figura 27.** Diagrama del equipo construido para estudiar las propiedades como sensor de gas.

El sistema consta de una cámara cilíndrica (1,5 L) de acero inoxidable (donde se pueden evaluar hasta 4 sensores simultáneamente). Con la finalidad de evaluar los sensores de gas, ellos se exponen a mezclas de GLP (compuesto por propano ( $C_3H_8$ ), butano ( $C_4H_{10}$ ), o una mezcla de ambos) o GN (compuesto por metano ( $C_2H_6$ )) que simulen una situación de riesgo en forma controlada. Para esto se usa una mezcladora de gases marca Signal, serie 850 de dos canales de entrada, donde un canal es usado para el gas transportador y otro canal para el gas a evaluar, esta mezcla se realiza por una presión diferencial controlada por un dial que regula la apertura de la válvula de ingreso del gas a evaluar (ver figura 28).



**Figura 28.** Imagen del equipo construido para estudiar las propiedades como sensor de gas.

En la figura 29, se muestran algunos sensores colocados en la cámara de acero inoxidable y el circuito utilizado para medir la conductancia del sensor. Dos conexiones eléctricas son para medir la conductancia del material y dos para calentar la muestra hasta la temperatura de operación. Para medir la conductancia del mismo, se usa una resistencia de precisión en serie,  $R_f$ , y la caída de tensión en esa resistencia se mide usando la tarjeta de adquisición de datos. Si la resistencia del sensor cambia, la tensión  $V$  también cambia.



**Figura 29.** Imagen de algunos sensores de gas (flechas) en la cámara de acero inoxidable y el circuito eléctrico asociado para la medición de la conductancia del sensor de gas.

### 3.7.1. Conductancia eléctrica

La conductancia eléctrica ( $G$ ) para nuestro sistema se halla de la siguiente manera:

$$G = \frac{V}{R_f(V_R - V)} \quad (32)$$

Donde:

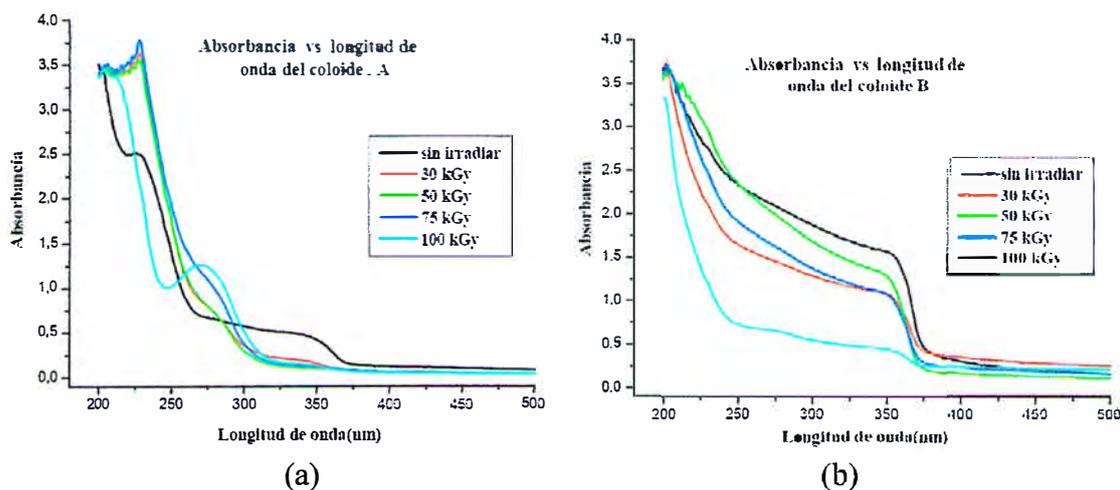
$V$  : Voltaje de la fuente

$R_f$  : Resistencia de referencia

$V_R$  : Diferencia de voltaje en la muestra

## 4. Resultados y discusiones

### 4.1. Espectroscopía UV-Vis



**Figura 30.** Espectros de absorbancia. (a) Del coloide A de ZnO, y (b) del coloide B de ZnO.

La espectroscopía UV-Vis, es una técnica que sirve para analizar las propiedades ópticas de las muestras, las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. En esta oportunidad se analizaron la absorbancias de los coloides de ZnO que han sido irradiadas a diferentes dosis de radiación gamma.

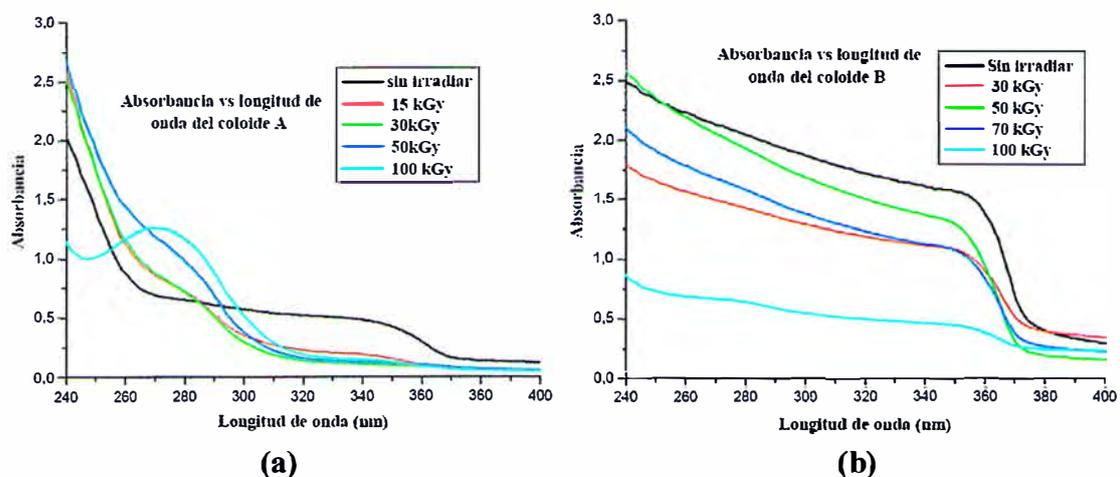
#### 4.1.1. Absorbancia del coloide A

Se prepararon cinco muestras diferentes del coloide A de ZnO, de las cuales cuatro muestras fueron irradiadas con radiación gamma a diferentes dosis: 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy, 100 kGy. En la figura 30 (a), se muestran los espectros de absorción de las cinco muestras. El espectro de absorción del coloide no irradiado, presenta dos picos a 230 nm y 350 nm. El primer pico es característico del solvente (2-propanol) y el segundo pico es característico de nanopartículas de ZnO. Los espectros de absorción de los coloides irradiados a 30 kGy y 50 kGy, presentan casi el mismo espectro y están ligeramente más a la izquierda que el espectro no irradiado y las dos muestras presentan el mismo pico de absorción en 284 nm. El espectro de absorción del coloide irradiado a 75 kGy presenta el mismo pico de absorción a 284 nm que los dos coloides anteriores, la única diferencia es que éste pico está más corrido hacia arriba y esto se debe a que el coloide presenta mayor cantidad de nanopartículas de ZnO. El espectro de absorción del coloide irradiado a 100 kGy presenta un pico de absorción en 272 nm y de mayor absorbancia. De acuerdo a las

literaturas, el pico de absorción del bulk de ZnO está alrededor de 385 nm, claramente se observa que todos los picos de absorción están mas a la izquierda, y se dice que existe un corrimiento al azul. Pero lo más resaltante es que cuando aumenta la dosis de radiación gamma los picos están más corridos a la izquierda y esto nos demuestra que el tamaño de las nanopartículas también disminuye ligeramente. Una posible explicación a este hecho sería, en el coloide A de ZnO se tiene alcohol isopropílico, agua en menor cantidad debido al acetato de zinc dihidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) e hidróxido de litio monohidratado ( $LiOH \cdot H_2O$ ); cuando se irradia el coloide ocurre radiólisis del agua y se producen radicales y eso hace que el medio se vuelve un medio básico, es decir, el ph del medio aumenta y eso inhibe el crecimiento de las nanopartículas de ZnO y esto ocurre con mayor intensidad cuando aumenta la dosis de radiación.

#### 4.1.2. Absorbancia del coloide B

Se prepararon cinco muestras diferentes de este coloide de ZnO, de las cuales cuatro muestras fueron irradiadas con radiación gamma a diferentes dosis: 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy, 100 kGy. En la figura 30 (b), se muestran los espectros de absorción de las cinco muestras. Los cinco coloides presentan picos de absorción en 355 nm, aproximadamente. El pico de absorción del bulk de ZnO está alrededor de 385 nm y todos los picos de la figura están a la izquierda y a la misma longitud de onda. También existe corrimiento hacia el azul y los tamaños de las nanopartículas en cada uno de los coloides deben ser la misma. Una posible explicación sería que el tiempo de nucleación y aglomeración de las nanopartículas en los coloides es muy rápido y luego de un cierto tiempo se obtienen coloides homogéneos. La diferencia entre las alturas de los cinco picos es debido a la concentración de las nanopartículas de ZnO.

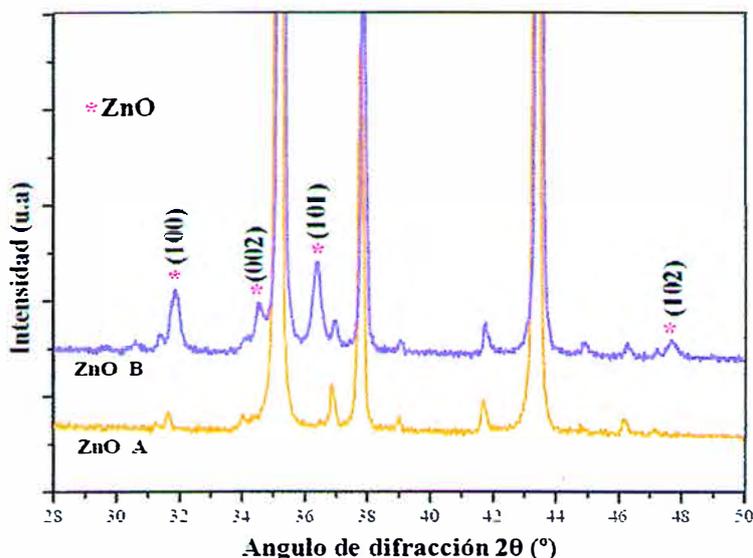


**Figura 31.** Espectros de absorbancia de la figura 30, en un rango de longitud de onda de 240 nm hasta 400 nm.

Las figuras 31 (a) y (b), son los espectros de las figuras 30 (a) y (b) en un rango de longitud de onda mas corta. En estos gráficos se observan con mejor detalle los comentarios hechas anteriormente.

#### 4.2. Difracción de rayos X (DRX)

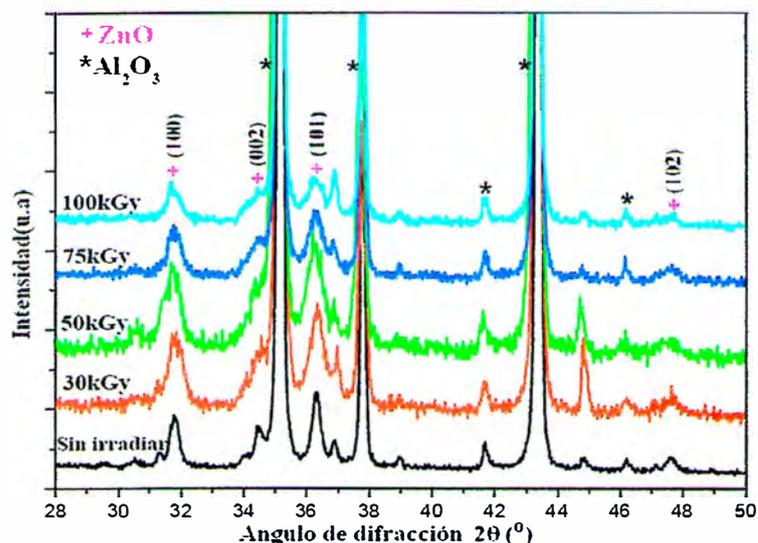
Esta técnica se utilizó para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras analizadas. Se usó un difractómetro de rayos X (Rigaku, Miniflex II), el rango de barrido fue de  $28,0^\circ < 2\theta < 50,0^\circ$  con un paso típico de  $0,2^\circ$ . Algunos picos característicos de ZnO fueron tomados de base de datos JCPDF y son:  $31,770^\circ$ ,  $34,422^\circ$ ,  $36,253^\circ$ ,  $47,539^\circ$ ,  $56,603^\circ$ ,  $62,864^\circ$  y  $67,963^\circ$  y corresponden a los planos de difracción (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (102), respectivamente. Los picos característicos de ZnO fueron identificados usando el software Match!



**Figura 32.** Difractograma de rayos X de películas delgadas de ZnO, que fueron fabricados a partir de los coloides A y B de ZnO sin irradiar sobre sustratos de alúmina.

Las películas delgadas de ZnO depositadas sobre un sustrato de alúmina ( $Al_2O_3$ ), se colocaron en el holder del difractómetro de rayos X. En la figura 32, se muestran los difractogramas de rayos X de las películas delgadas de ZnO que han sido fabricadas a partir de coloides A y B no irradiadas. La curva de color anaranjado representa el patrón de difracción de la película delgada de ZnO fabricado a partir del coloide A sin irradiar, no se aprecian los picos (100), (002), (101) y (102), debido a que la concentración de nanopartículas de ZnO en el coloide A es baja y el espesor de la película es delgada que no da un patrón de difracción. La curva de color morado representa el patrón de difracción de la película delgada de ZnO fabricado a partir del coloide B sin irradiar, se aprecia cuatro

picos de reflexión (100), (002), (101) y (102), de las cuales el pico (101) posee la mayor intensidad. A partir de estos resultados se tomó la decisión de fabricar todas las películas delgadas de ZnO a partir del coloide B irradiadas y sin irradiar.



**Figura 33.** Difractogramas de rayos X de películas delgadas de ZnO, que fueron fabricados a partir del coloide B de ZnO irradiados a diferentes dosis de radiación gamma.

En la figura 33, se presentan los difractogramas de rayos X de películas delgadas de ZnO que han sido fabricados a partir del coloide B sin irradiar e irradiados con una dosis de radiación gamma de 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy y 100 kGy. Los picos que están marcados con el signo asterisco de color negro, pertenecen a los picos característicos de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y los picos marcados con el signo mas de color rosado, pertenecen a los picos característicos de ZnO. Se han identificado los siguientes planos de difracción (100), (002), (101) y (102). Además, los picos se ensanchan ligeramente con el incremento de la dosis de radiación gamma, esto nos indica que los tamaños de los cristales de ZnO disminuyen ligeramente con el incremento de la dosis de radiación gamma y los tamaños de los cristales están en el orden de nanómetros. En todos los análisis de difracción de rayos X se muestran que las nanopartículas de ZnO tienen estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita.

#### 4.2.1. Cálculo del tamaño de cristales de ZnO

Con la ayuda del software Match! se pudo extraer toda la información de los parámetros  $\lambda$ ,  $\theta_B$  y B para los cuatro planos de difracción que se muestra en la figura 33, luego usando la ecuación de Scherrer (29) se hizo los cálculos del tamaño promedio de cristalitas de ZnO.

**Tabla 3.-** Cálculo del tamaño de cristalitas en la película de ZnO, fabricada a partir del coloide B sin irradiar.

Pico	$\lambda$ (Å)	$\theta_B$ (°)	B (rad)	$\delta$ (nm)
(100)	1,541874	15,9	0,0069813	21
(002)	1,541874	17,2	0,0061086	24
(101)	1,541874	18,2	0,0069813	21
(102)	1,541874	23,8	0,0057595	26
<b>Tamaño promedio de cristalitas</b>				23

**Tabla 4.-** Cálculo del tamaño de cristalitas en la película de ZnO, fabricada a partir del coloide B irradiada a 30 kGy.

Pico	$\lambda$ (Å)	$\theta_B$ (°)	B (rad)	$\delta$ (nm)
(100)	1,541874	15,9	0,010471	14
(002)	1,541874	17,2	0,008290	18
(101)	1,541874	18,2	0,008726	17
(102)	1,541874	23,8	0,010471	14
<b>Tamaño promedio de cristalitas</b>				16

**Tabla 5.-** Cálculo del tamaño de cristalitas en la película de ZnO, fabricada a partir del coloide B irradiada a 50 kGy.

Pico	$\lambda$ (Å)	$\theta_B$ (°)	B (rad)	$\delta$ (nm)
(100)	1,541874	15,9	0,012042	12
(002)	1,541874	17,2	0,010821	11
(101)	1,541874	18,1	0,011344	13
(102)	1,541874	23,8	0,012304	12
<b>Tamaño promedio de cristalitas</b>				12

**Tabla 6.-** Cálculo del tamaño de cristalitos en la película de ZnO, fabricada a partir del coloide B irradiada a 75 kGy.

Pico	$\lambda$ (Å)	$\theta_B$ (°)	B (rad)	$\delta$ (nm)
(100)	1,541874	15,9	0,012653	11
(002)	1,541874	17,1	0,010471	14
(101)	1,541874	18,1	0,010559	14
(102)	1,541874	23,8	0,011519	13
<b>Tamaño promedio de cristalitos</b>				13

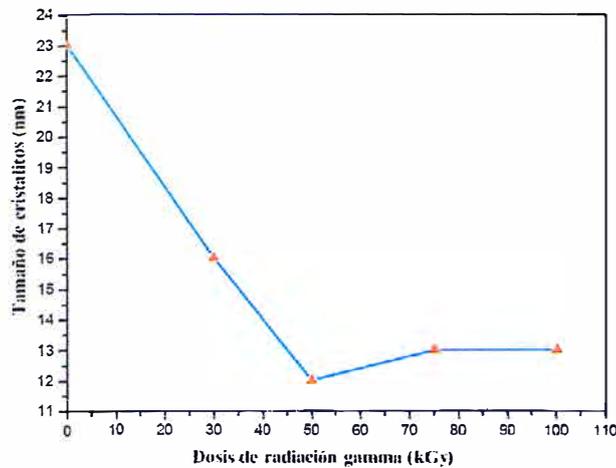
**Tabla 7.-** Cálculo del tamaño de cristalitos en la película de ZnO, fabricada a partir del coloide B irradiada a 100 kGy.

Pico	$\lambda$ (Å)	$\theta_B$ (°)	B (rad)	$\delta$ (nm)
(100)	1,541874	15,9	0,011780	12
(002)	1,541874	17,2	0,010733	14
(101)	1,541874	18,2	0,012042	12
(102)	1,541874	23,8	0,010995	14
<b>Tamaño promedio de cristalitos</b>				13

Los resultados de las tablas 3, 4, 5, 6 y 7, se muestran en la tabla 8.

**Tabla8.-** Cálculo del tamaño promedio de cristalitos.

Dosis de radiación (kGy)	$\delta$ (nm)
0	23
30	16
50	12
75	13
100	13



**Figura 34.** Tamaño de cristalitas en función de la dosis de radiación gamma para las películas delgadas de ZnO.

En la figura 34, se muestra como varía el tamaño de los cristalitas de ZnO en función de la dosis de radiación gamma. Del gráfico podemos afirmar que el tamaño de los granos de ZnO disminuye ligeramente a medida que aumenta la dosis de radiación gamma. Estos resultados se confirmarán con los análisis de TEM y AFM.

### 4.3. Microscopía electrónica de transmisión

Los análisis fueron realizados tanto en el modo *imagen* como en el modo de *difracción de electrones de área selecta* (DEAS).

Todos los patrones de difracción de electrones fueron indexados usando el programa *Diffract*, este programa fue hecho por el magister Iván Lobato Hoyos, el programa nos permite identificar distancias interplanares de cada familia de planos de los componentes cristalinos de cada muestra y luego se correlaciona con el tipo de fases cristalinas presentes en las muestras.

Todos los planos indexados fueron cotejados con la base de datos *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). A continuación se muestra la base de datos de ZnO usado para comparar los resultados obtenidos del análisis de patrones de difracción de electrones con el programa *Diffract*.

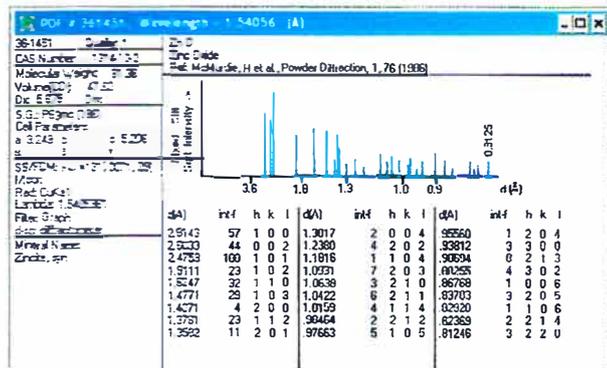


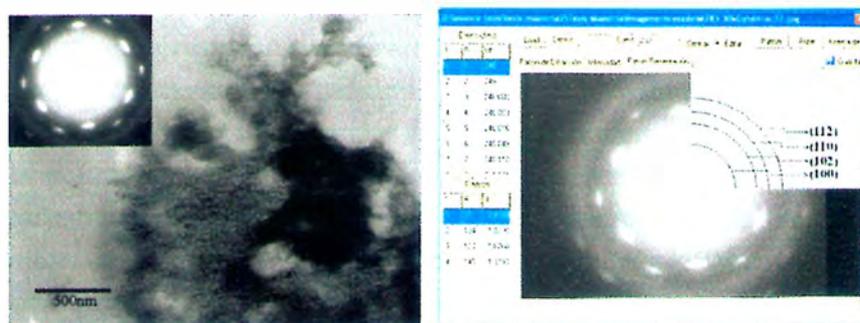
Figura 35. Base de datos JCPDF, distancia interplanar vs intensidad.

#### 4.3.1. Micrografía TEM de coloides de ZnO

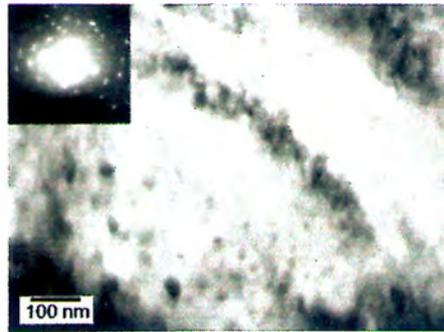
De acuerdo a la bibliografía [33], en el coloide ya existen partículas nanocrystalinas de ZnO. Para confirmar estos resultados de la bibliografía, se analizó el coloide B con microscopía electrónica de transmisión. A continuación se muestran algunos resultados que se obtuvo del análisis mencionado.



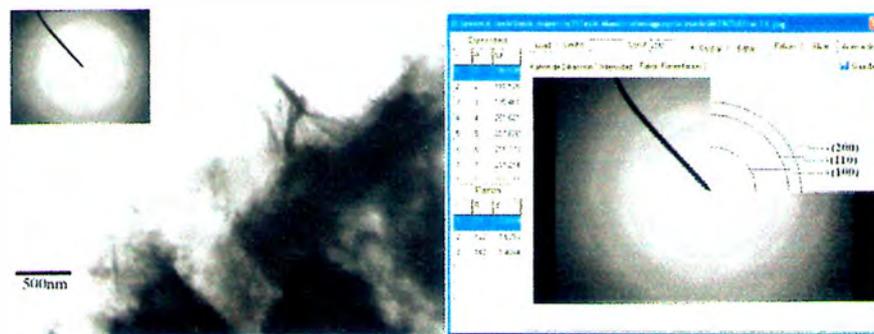
(a)



(b)



(c)



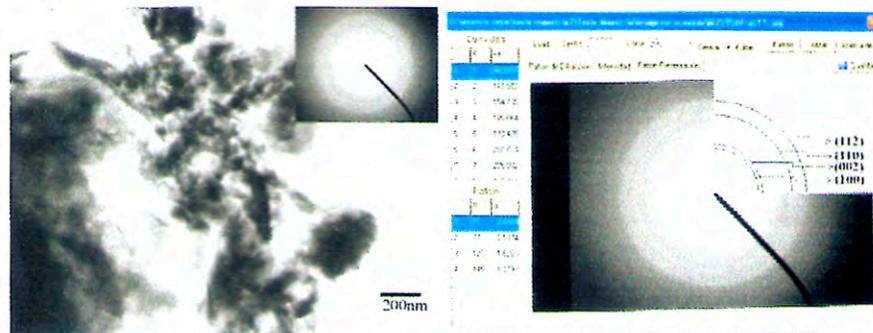
(d)

**Figura 36.** Micrografías TEM del coloide B de ZnO. (a) Sin irradiar, (b) irradiado a 30 kGy, (c) irradiado a 50 kGy, (d) irradiado a 75 kGy. (Inset: difracción de electrones).

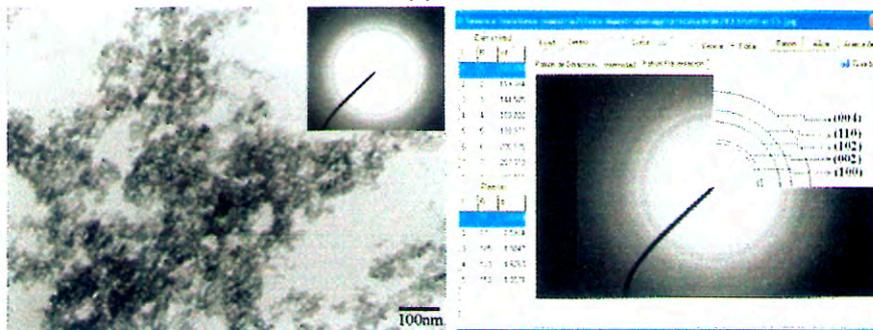
En la figura 36 (a), se tiene aglomerados de nanopartículas en forma de pelos muy finos. En su patrón de difracción de electrones se observa un arreglo regular de puntos, lo que nos indica que la muestra está formada por un número pequeño de cristales. En la figura 36 (b), se muestra cuámulos de ZnO de forma no definida. En su patrón de difracción de electrones se observa anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra está formada por un número grande de cristales que poseen diferentes orientaciones. En la figura 36 (c), se aprecia nanopartículas de ZnO de distribución no homogénea. En su patrón de difracción de electrones se observa un arreglo regular de puntos, lo que nos indica que la muestra está formada por un número pequeño de cristales con diferentes orientaciones. En la figura 36 (d), se muestra aglomerados en forma de hilos muy finos. En su patrón de difracción de electrones se observa anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra está formada por un número grande de cristales que poseen diferentes orientaciones.

Con el programa *Diffracción*, se pudo identificar las distancias interplanares de los siguientes anillos: 2,8169 Å, 2,4626 Å, 1,9230 Å, 1,6260 Å, 1,4084 Å y 1,3793 Å cuales son consistentes con las reflexiones (100), (101), (102), (110), (200) y (112) de la estructura hexagonal tipo wurzita de ZnO (figura 35), respectivamente. Esto nos revela la naturaleza policristalina de las muestras analizadas, sin embargo no existe una forma definida de las nanopartículas.

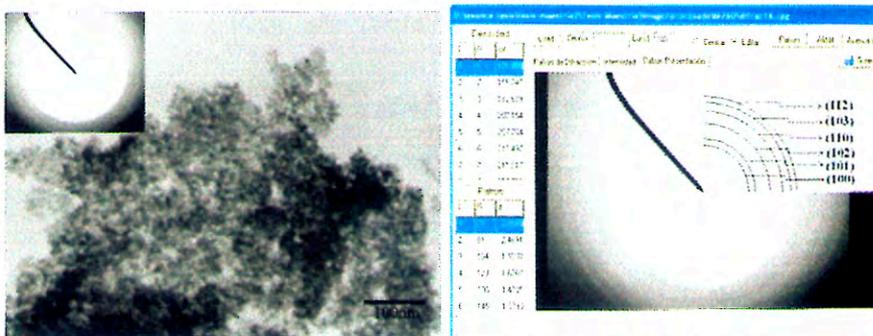
### 4.3.2. Micrografía TEM de películas delgadas de ZnO, sobre sustrato de vidrio.



(a)



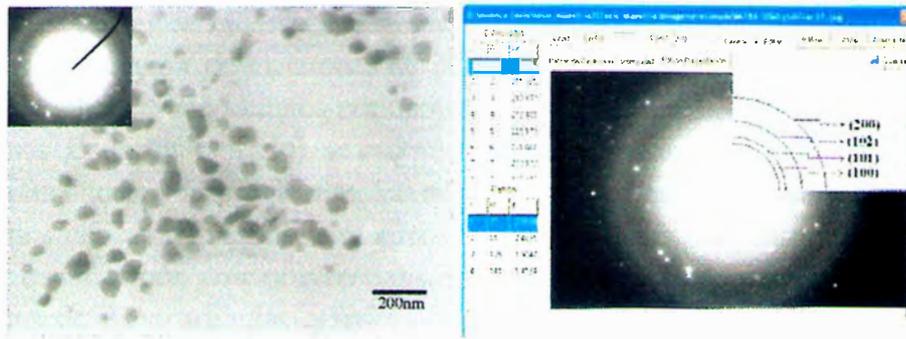
(b)



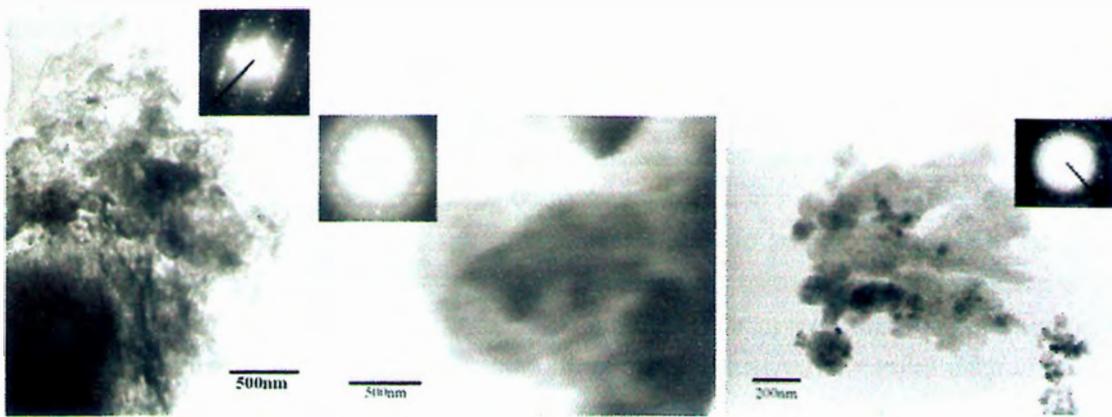
(c)



(d)



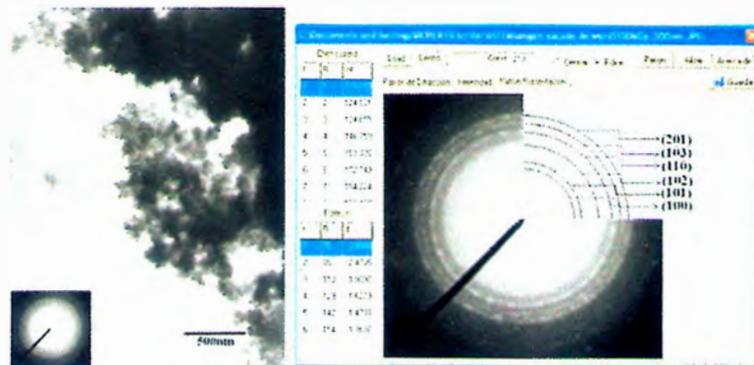
(e)



(f)

(g)

(h)



(i)

**Figura 37.** Micrografías TEM de películas delgadas de ZnO, fabricadas a partir del coloide B: (a) y (b) sin irradiar; (c) y (d) irradiados a 30 kGy; (e) y (f) irradiados a 50 kGy; (g) y (h) irradiados a 75 kGy; (i) irradiado a 100 kGy. A todas las películas de ZnO se les hizo un tratamiento térmico a 450 °C. (Inset: difracción de electrones).

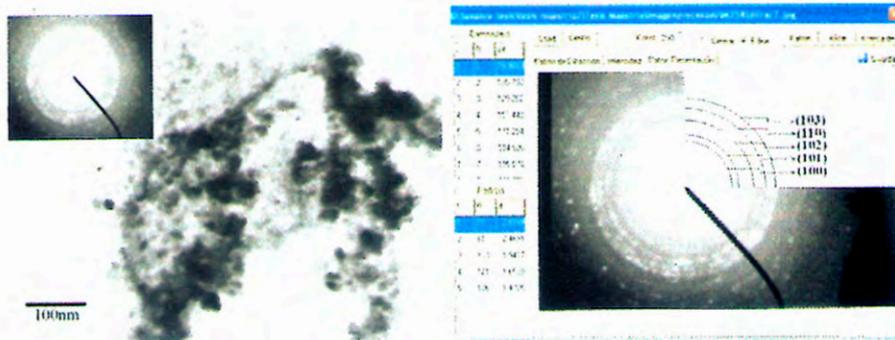
En la figura 37 (a), se muestra aglomerados de nanopartículas de forma no definida. En su patrón de difracción de electrones se observa varios anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra está formada por un número grande de cristales que poseen diferentes orientaciones. En la figura 37 (b), se muestra distribución homogénea de nanopartículas de 40 nm de tamaño aproximadamente. En su patrón de difracción de electrones se observa varios anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra está formada por un número grande de cristales que poseen diferentes orientaciones. En la figura 37 (c), se muestran aglomerados de nanopartículas esféricas de 30 nm de tamaño aproximadamente. En su patrón de difracción de electrones se observa anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina. En la figura 37 (d), se observan aglomerados de nanopartículas. Su patrón de difracción de electrones muestra un arreglo regular de puntos y esto nos indica que la muestra está formada por cristales de ZnO que tienen la misma orientación de crecimiento, es decir son monocristales. En la figura 37 (e), se muestra nanopartículas de 80 nm de tamaño aproximadamente y tienen una forma cuadrada. En su patrón de difracción de electrones se observa anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina. En la figura 37 (f), se muestra aglomerados de nanopartículas. En su patrón de difracción de electrones se observa arreglo regular de puntos, lo que nos indica que la muestra es un monocristal. En la figura 37 (g), se muestran aglomerados de forma no definida. En su patrón de difracción de electrones se observa arreglo regular de puntos, esto nos indica que la muestra está formada de monocristales. En la figura 37 (h), se muestra aglomerados compuesta de nanopartículas. En su patrón de difracción de electrones se observa anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina. Y en la figura 37 (i), se muestra aglomerados de nanopartículas esféricas. En su patrón de difracción de electrones se observa anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina.

Con el programa *Diffracton*, se pudo identificar las distancias interplanares de los siguientes anillos: 2,8169 Å, 2,5974 Å, 2,4691 Å, 1,9047 Å, 1,6260 Å, 1,4788 Å, 1,4184 Å, 1,3793 Å, 1,3636 Å y 1,3071 Å cuales son consistentes con las reflexiones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (004) de la estructura hexagonal tipo wurzita de ZnO (figura 35), respectivamente. Esto nos revela la naturaleza policristalina de las muestras analizadas, y aumenta la cristanilidad de las muestras con el incremento de la dosis de radiación gamma.

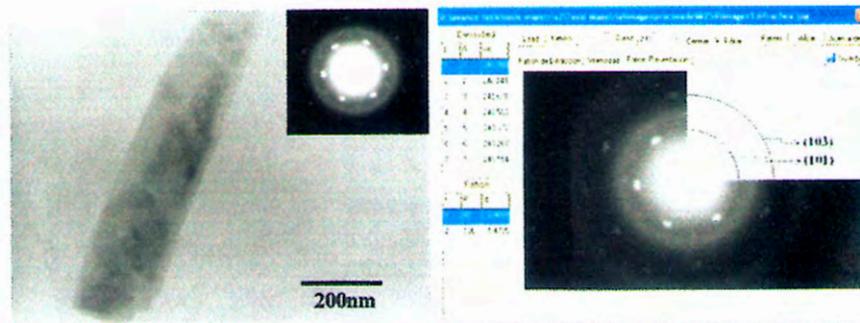
### 4.3.3. Micrografía TEM de películas de ZnO, sobre substrato de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



(a)



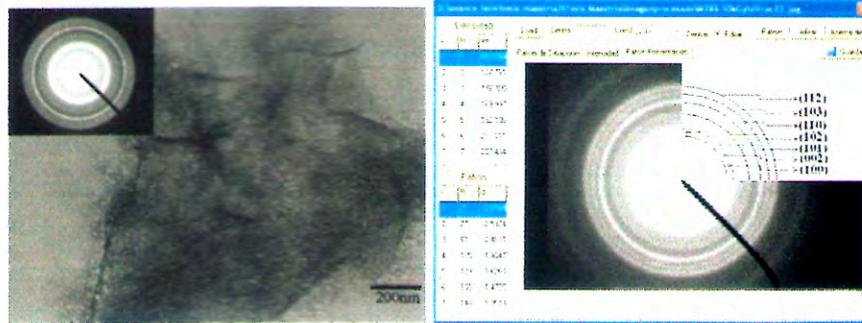
(b)



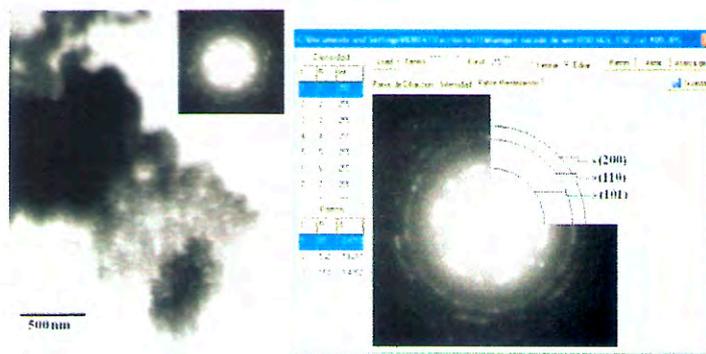
(c)



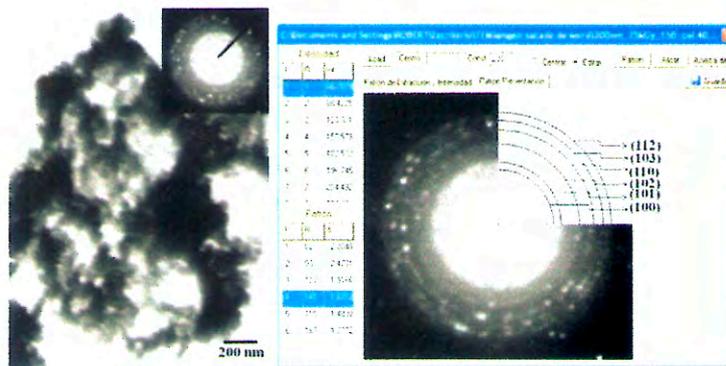
(d)



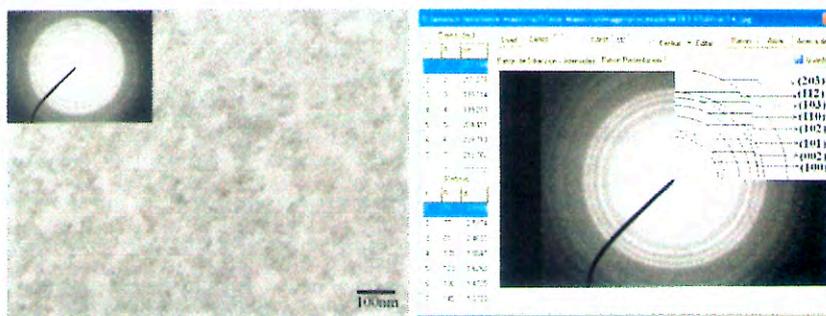
(e)



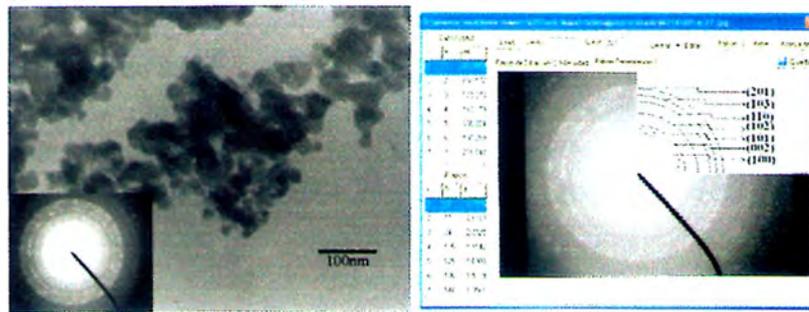
(f)



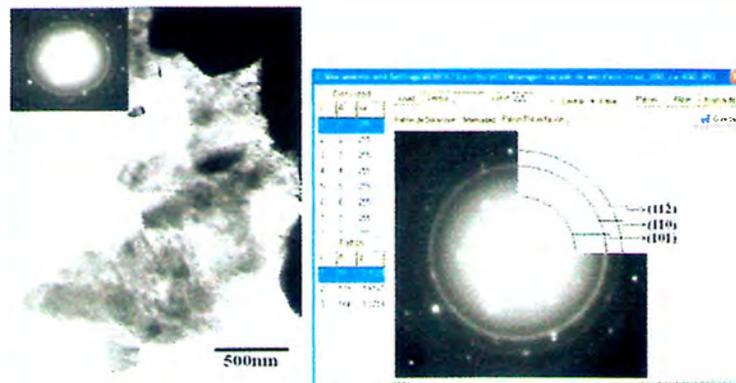
(g)



(h)



(i)



(j)

**Figura 38.** Micrografías TEM de películas delgadas de ZnO, fabricadas a partir del coloide B: (a) y (b) sin irradiar; (c) y (d) irradiados a 30 kGy; (e) y (f) irradiados a 50 kGy; (g) y (h) irradiados a 75 kGy; (i) y (j) irradiado a 100 kGy. A todas las películas de ZnO se les hizo un tratamiento térmico a 450 °C. (Inset: difracción de electrones).

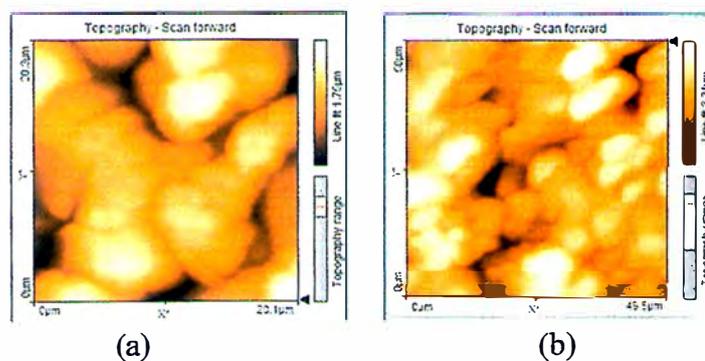
En las figuras 38 (a), se muestran aglomerados de nanopartículas. En su patrón de difracción de electrones se observa varios anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina. En la figura 38 (b), se muestran aglomerados de nanopartículas de forma esférica. En su patrón de difracción de electrones se observa muchos anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina. En la figura 38 (c) se observa una varilla de 200 nm de diámetro aproximadamente. En su patrón de difracción de electrones se observa un arreglo regular y hexagonal de puntos, luego la muestra es un monocristal. En la figura 38 (d), en la primera figura se observa aglomerados de forma no definida y luego se hizo una ampliación de la parte que contiene monocristales. En su patrón de difracción de electrones se observa un arreglo regular de puntos, lo que nos indica que la muestra es monocristal. En la figura 38 (e), se muestra granos finos. En su patrón de difracción de electrones se observa varios anillos concéntricos, lo que nos indica que la muestra es policristalina. En la figura 38 (f), se muestra aglomerados de nanopartículas esféricas. En su patrón de difracción de electrones se observa varios anillos concéntricos, lo

que nos revela que la muestra es policristalina. En la figura 38 (g), se muestra aglomerados de nanopartículas esféricas. En su patrón de difracción de electrones se observa varios anillos concéntricos, lo que nos revela que la muestra es policristalina. En la figura 38 (h), se muestran nanopartículas esféricas muy finas. En su patrón de difracción de electrones se observan varios anillos concéntricos, lo que nos revela que la muestra es policristalina. En la figura 38 (i), se muestra aglomerados de nanopartículas esféricas. En su patrón de difracción de electrones se observan varios anillos concéntricos, lo que nos revela que la muestra es policristalina. En la figura 38 (j), se muestra aglomerados. En su patrón de difracción se observa arreglo regular y hexagonal de puntos, lo que nos revela la naturaleza monocristalina de la muestra.

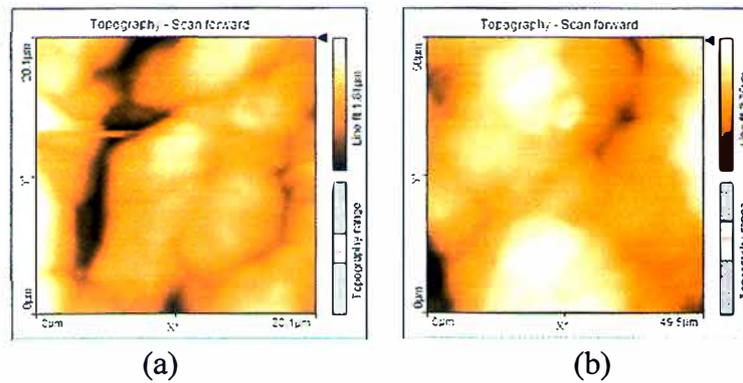
Con el programa *Difraction*, se pudo identificar las distancias interplanares de los siguientes anillos: 2,8163 Å, 2,5974 Å, 2,4691 Å, 1,9047 Å, 1,6260 Å, 1,4705 Å, 1,4084 Å, 1,3793 Å y 1,0931 Å cuales son consistentes con las reflexiones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (203) de la estructura hexagonal tipo wurzita de ZnO (figura 35), respectivamente. Esto nos revela la naturaleza policristalina de la mayoría de las muestras analizadas, pero ciertas muestras analizadas están conformadas por monocristales.

#### 4.4. Imágenes de AFM

La microscopía de fuerza atómica, nos permite estudiar la topografía de las superficies de las muestras en estudio. En esta oportunidad tenemos la necesidad de analizar la superficie de alúmina que será usada como sustrato. Como se puede apreciar en las imágenes de AFM, la superficie del sustrato de alúmina es porosa, esto es una de las razones porque las películas de ZnO son de mejor calidad sobre sustratos de alúmina respecto a otros sustratos como el vidrio.

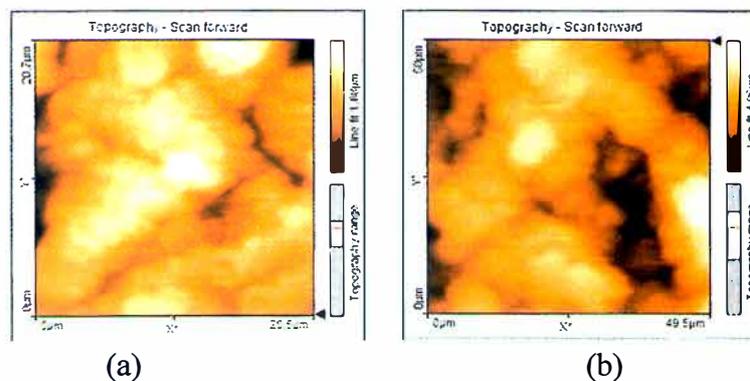


**Figura 39.** Imágenes en 2D de la superficie del sustrato de alúmina, obtenidas mediante AFM. Cada imagen tiene diferente área de barrido: (a)  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , (b)  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ .



**Figura 40.** Imágenes en 2D de la superficie de películas de ZnO, fabricadas a partir de coloides no irradiadas, obtenidas mediante AFM. Cada imagen tiene diferente área de barrido: a)  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , b)  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ .

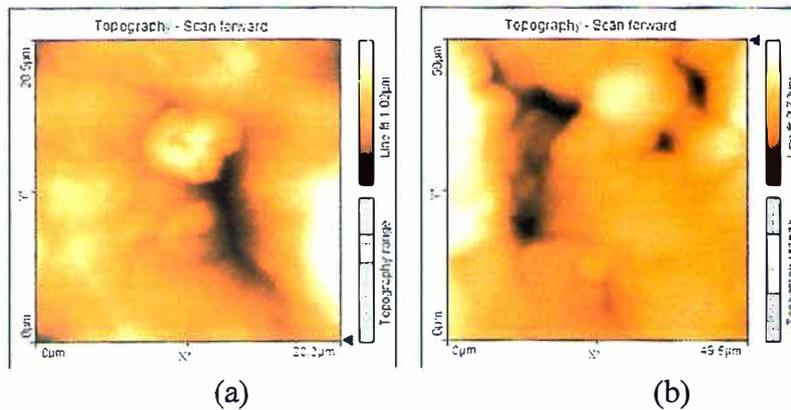
En la figura 40 (a), se muestra la topografía de la superficie de la película delgada de ZnO, comparando con la figura 39 (a), podemos afirmar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas con mayor tamaño que los granos de alúmina. En la figura 40 (b), se muestra la morfología de la superficie de la película delgada de ZnO, comparando con la figura 39 (b), podemos decir que existen aglomerados de nanopartículas con mayor tamaño que las partículas de alúmina y la superficie de la película de ZnO no es tan porosa.



**Figura 41.** Imágenes en 2D de la superficie de películas delgadas de ZnO, fabricadas a partir de coloides irradiadas a 50 kGy, obtenidas mediante AFM. Cada imagen tiene diferente área de barrido: a)  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , b)  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ .

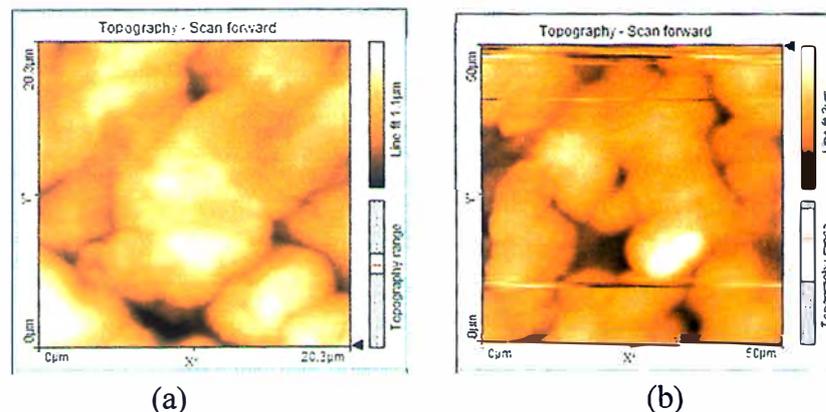
En la figura 41 (a), se muestra la topografía de la superficie de la película delgada de ZnO, que ha sido fabricado a partir del coloide B irradiado a 50 kGy, comparando con la figura 39 (a), claramente podemos afirmar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas sobre el sustrato de alúmina y la superficie de la película es porosa. En la figura 41 (b), se muestra la morfología de la superficie de la película delgada de ZnO, que ha sido

fabricado a partir del coloide B irradiado a 50 kGy, comparando con la figura 39 (b), claramente podemos afirmar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas sobre el substrato de alúmina y la superficie de la película es porosa.



**Figura 42.** Imágenes en 2D de la superficie de películas de ZnO, fabricadas a partir de coloides irradiadas a 75 kGy, obtenidas mediante AFM. Cada imagen tiene diferente área de barrido: a)  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , b)  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ .

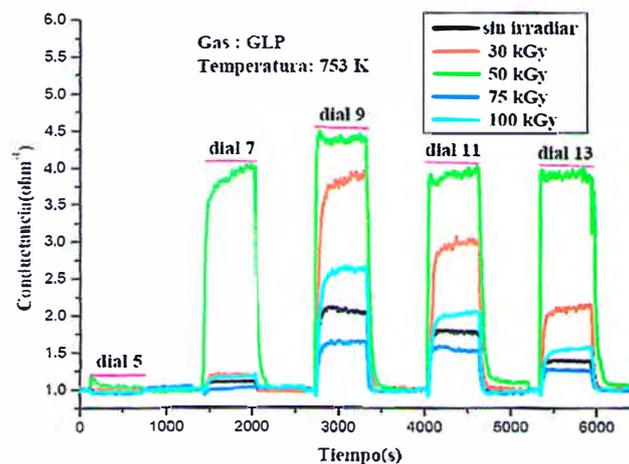
En la figura 42 (a), se muestra la topografía de la superficie de la película delgada de ZnO, que ha sido fabricado a partir del coloide B irradiado a 75 kGy, comparando con la figura 39 (a), claramente podemos afirmar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas sobre el substrato de alúmina y la superficie de la película no es tan porosa. En la figura 42 (b), se muestra la topografía de la superficie de la película delgada de ZnO, que ha sido fabricado a partir del coloide B irradiado a 75 kGy, comparando con la figura 39 (b), claramente podemos observar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas sobre el substrato de alúmina y la superficie de la película no es tan porosa.



**Figura 43.** Imágenes en 2D de la superficie de películas de ZnO, fabricadas a partir de coloides irradiadas a 100 kGy, obtenidas mediante AFM. Cada imagen tiene diferente área de barrido: a)  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , b)  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ .

En la figura 43 (a), se muestra la topografía de la superficie de la película delgada de ZnO, que ha sido fabricado a partir del coloide B irradiado a 100 kGy, comparando con la figura 39 (a), claramente podemos afirmar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas sobre el sustrato de alúmina y la superficie de la película no es tan porosa. En la figura 43 (b), se muestra la morfología de la superficie de la película delgada de ZnO, que ha sido fabricado a partir del coloide B irradiado a 100 kGy, comparando con la figura 39 (b), claramente podemos afirmar que existen aglomerados de nanopartículas esféricas sobre el sustrato de alúmina y la superficie de la película no es tan porosa.

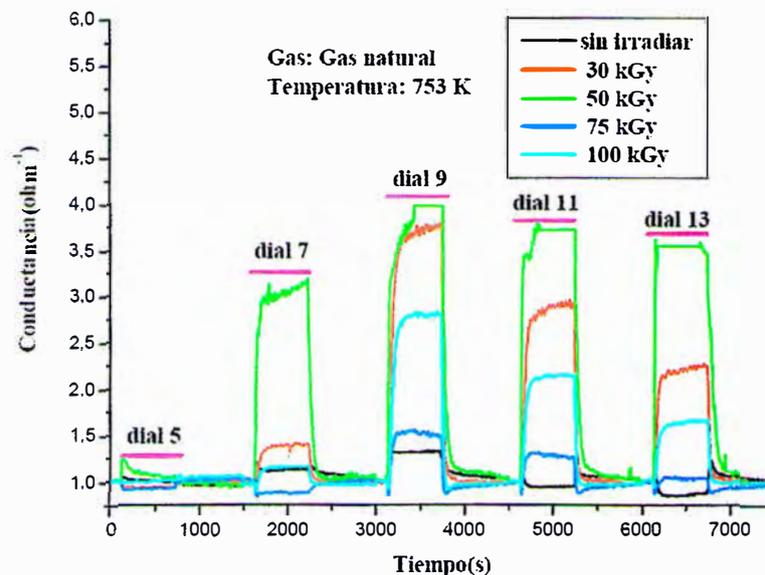
#### 4.5. Películas delgadas de ZnO, como sensores de gas licuado de petróleo (GLP) y gas natural (GN)



**Figura 44.** Conductancia vs tiempo para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el GLP a 753K.

En la figura 44, se muestran las variaciones de las conductancias normalizadas en función del tiempo para cinco películas delgadas de ZnO en un ambiente variable de concentración del gas licuado de petróleo y a una temperatura de operación constante de 753 K. En la figura 44, se puede apreciar que las conductancias de todas las películas de ZnO aumentan con el incremento de la concentración del gas GLP. El ZnO es un semiconductor tipo n, cuando se inyecta aire al sistema ocurre la fisisorción y la quimisorción; es decir, las moléculas del oxígeno son adsorbidos sobre la superficie de las películas de ZnO y estas moléculas atrapan los electrones de conducción y se convierten en ( $O_2^-$  y/o  $O^-$ ) como consecuencia aumenta la resistencia total en la superficie de las películas. Cuando se inyecta un gas reductor como el GLP, los electrones atrapados se liberan debido a la reacción entre las moléculas de GLP y las especies de oxígeno

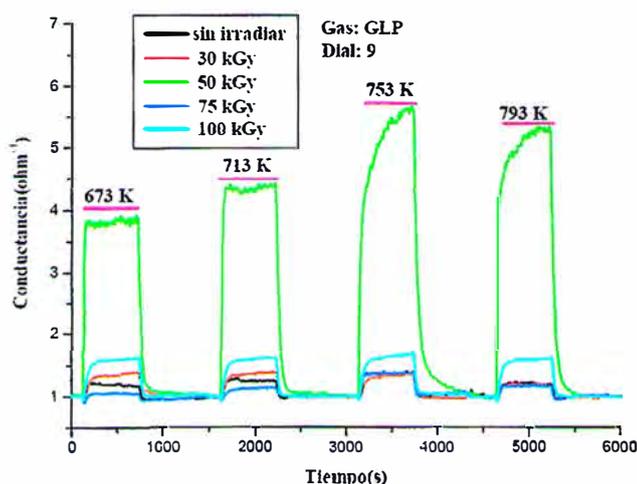
quimisorbido y esto se manifiesta en una disminución de la resistencia (aumento en la conductancia) de las películas de ZnO. En la figura 54, también se aprecia que la máxima respuesta que alcanzan todas las películas de ZnO ocurre cuando el sistema opera en el dial 9. La película delgada de ZnO, fabricada a partir del coloide B irradiado a 50 kGy, sufre la mayor variación en su conductancia ( $4,50 \Omega^{-1}$ ); una de las razones de este hecho, es que la película mencionada está compuesta de nanopartículas de menor tamaño como se puede apreciar en la figura 34. Además, en la figura se observa que todas las películas delgadas de ZnO empiezan a cambiar su conductancia cuando el sistema es puesto en el dial 7 y sus tiempos de respuestas a sensor son muy cortos. Las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir de los coloides B irradiados a 30 kGy, 50 kGy y 100 kGy, presentan una mejor respuesta en comparación a la película fabricada del coloide B no irradiada y esta última película responde mejor que la película fabricada del coloide irradiado a 75 kGy.



**Figura 45.** Conductancia vs tiempo para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el gas natural a 753K.

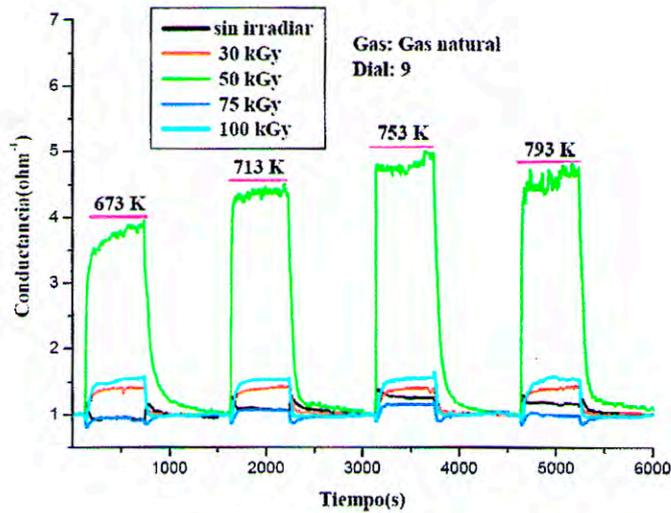
En la figura 45, se muestran las variaciones de las conductancias normalizadas en función del tiempo para cinco películas delgadas de ZnO en un ambiente variable de concentración del gas natural y a una temperatura de operación constante de 753 K. En la figura 45, se pueden apreciar que las conductancias de todas las películas de ZnO aumentan con el incremento de la concentración del gas natural. El ZnO es un semiconductor tipo n, cuando se inyecta aire al sistema ocurre la fisiorción y la quimisorción; es decir, las moléculas del oxígeno son adsorbidos sobre la superficie de las películas de ZnO y estas moléculas atrapan los electrones de conducción y se convierten en ( $O_2^-$  y/o  $O^-$ ) como

consecuencia aumenta la resistencia total en la superficie de las películas. Cuando se inyecta un gas reductor como el gas natural, los electrones atrapados se liberan debido a la reacción entre las moléculas de gas natural y las especies de oxígeno quimisorbido y esto se manifiesta en una disminución de la resistencia (aumento en la conductancia) de las películas de ZnO. En la figura 45, también se aprecia que la máxima respuesta que alcanzan todas las películas de ZnO ocurre cuando el sistema opera en el dial 9. La película delgada de ZnO, fabricada a partir del coloide B irradiado a 50 kGy, sufre la mayor variación en su conductancia ( $4,00 \Omega^{-1}$ ); una de las razones de este hecho es que la película mencionada está compuesta de nanopartículas de menor tamaño como se puede apreciar en la figura 34. Además, en la figura se observa que todas las películas delgadas de ZnO empiezan a cambiar su conductancia cuando el sistema es puesto en el dial 7 y sus tiempos de respuestas son muy cortos. Todas las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir de los coloides B irradiados, presentan una mejor respuesta en comparación a la película fabricada del coloide B no irradiada.



**Figura 46.** Conductancia vs tiempo para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el GLP a concentración fija.

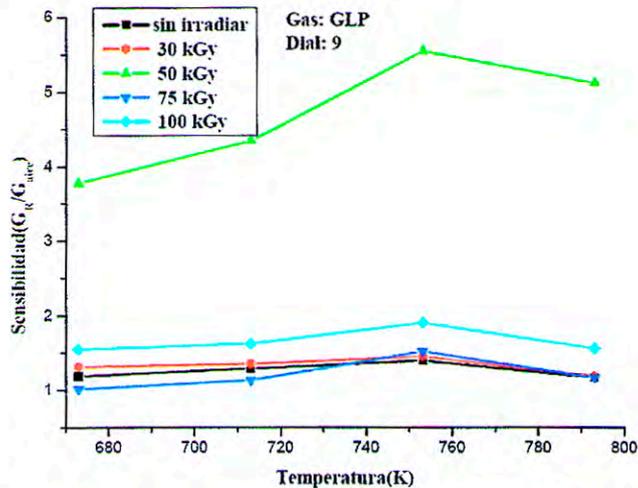
En la figura 46, se muestran el comportamiento de las conductancias en función del tiempo para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis y sometidas a diferentes temperaturas y a concentración fija de gas licuado de petróleo. La película fabricada a partir del coloide B irradiado a 50 kGy experimenta un mayor cambio en su conductancia eléctrica (máxima conductancia  $5,75 \Omega^{-1}$ ) con el incremento de la temperatura, en cambio las otras películas de ZnO casi no sufren cambios en su conductancia eléctrica, este hecho es porque las superficies de las películas de ZnO están muy saturadas de GLP.



**Figura 47.** Conductancia vs tiempo para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el gas natural a concentración fija.

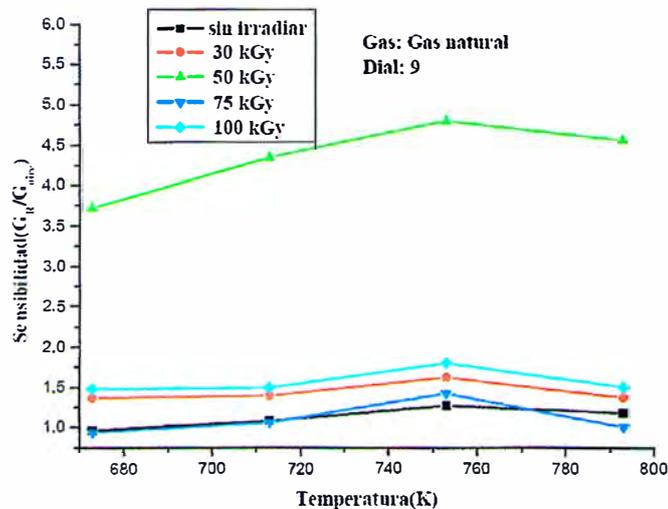
En la figura 47, se muestran el comportamiento de las conductancias en función del tiempo para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis y sometidos a diferentes temperaturas a concentración fija de gas natural. La película fabricada a partir del coloide B irradiado a 50 kGy experimenta un mayor cambio en su conductancia eléctrica (máxima conductancia  $5,00 \Omega^{-1}$ ) con el incremento de la temperatura, en cambio las otras películas de ZnO casi no sufren cambios en su conductancia eléctrica, este hecho es porque las superficies de las películas de ZnO están muy saturadas de gas natural.

A partir de las figuras 44, 45, 46 y 47, se hicieron las figuras 48, 49, 50 y 51.



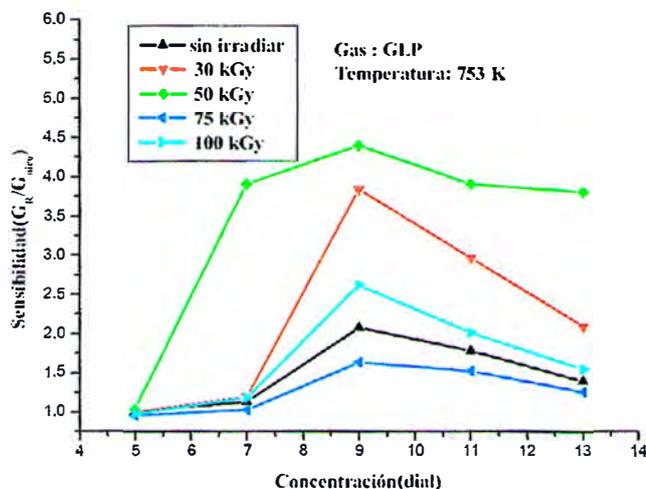
**Figura 48.** Sensibilidad vs temperatura para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el GLP a concentración fija.

En la figura 48, se muestran las variaciones de las sensibilidades en función de la temperatura para cinco películas diferentes de ZnO en un ambiente de gas licuado de petróleo a concentración fijo. En la figura se aprecia que las sensibilidades de las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir del coloide B no irradiada e irradiadas a 30 kGy, 75 kGy y 100 kGy prácticamente se mantienen constantes con el incremento de la temperatura. En cambio, la película fabricada del coloide B irradiado a 50 kGy aumenta su sensibilidad con el incremento de la temperatura, a 753 K alcanza su máxima sensibilidad.



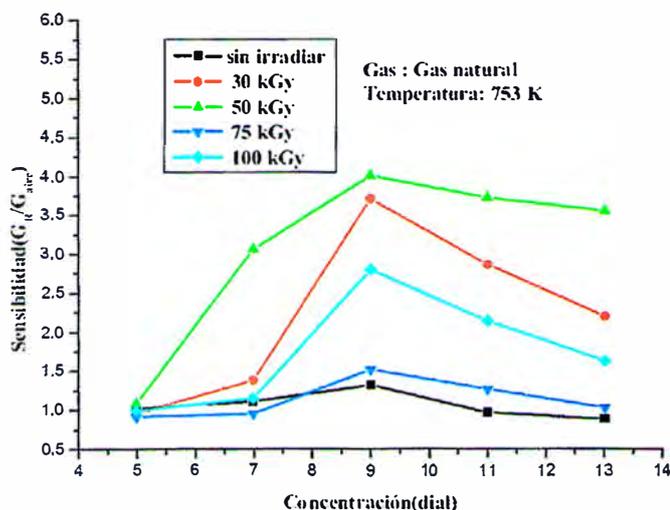
**Figura 49.** Sensibilidad vs temperatura para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el gas natural a concentración fijo.

En la figura 49, se muestran las variaciones de las sensibilidades en función de la temperatura para cinco películas diferentes de ZnO en un ambiente de gas natural a concentración fijo. En la figura se aprecia que las sensibilidades de las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir del coloide B no irradiada e irradiadas a 30 kGy, 75 kGy y 100 kGy sufren un ligero cambio con el incremento de la temperatura. En cambio, la película fabricada del coloide B irradiada a 50 kGy aumenta considerablemente su sensibilidad con el incremento de la temperatura, a 753 K alcanza su máxima sensibilidad.



**Figura 50.** Sensibilidad vs concentración para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el GLP a 753K.

En la figura 50, se muestran las variaciones de las sensibilidades en función de la concentración para cinco películas diferentes de ZnO en un ambiente de gas licuado de petróleo a 753 K que es la temperatura de operación del sensor. Las sensibilidades de todas las películas de ZnO aumentan con el incremento de la concentración del gas licuado de petróleo y todas las películas logran su máxima sensibilidad a la misma concentración (dial 9). La película fabricada a partir del coloide B irradiada a 50 kGy, experimenta mayor cambio en su sensibilidad respecto a las otras películas en estudio.



**Figura 51.** Sensibilidad vs concentración para películas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes dosis, sensando el gas natural a 753K.

En la figura 51, se muestran las variaciones de las sensibilidades en función de la concentración para cinco películas diferentes de ZnO en un ambiente de gas natural a 753 K que es la temperatura de operación del sensor. Las sensibilidades de todas las películas de ZnO aumentan con el incremento de la concentración del gas natural y todas las películas logran su máxima sensibilidad a la misma concentración (dial 9). La película fabricada a partir del coloide B irradiada a 50 kGy, experimenta mayor cambio en su sensibilidad respecto a las otras películas en estudio. También se puede apreciar que las películas fabricadas a partir de los coloides B irradiados están compuestas por nanopartículas de menor tamaño y como consecuencia son más sensibles que la película fabricada del coloide B no irradiado.

## 5. Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de este trabajo de investigación son:

- 1.- Como todos los picos de absorción de los coloides de ZnO se encuentran a la izquierda del pico de absorción del bulk de ZnO que es 385 nm, concluimos que los coloides contienen nanopartículas. A partir de la discusión sobre los espectros de absorción para las muestras del coloide A de ZnO, se concluye que el tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) en los coloides disminuye ligeramente a medida que aumenta la dosis de radiación gamma; y todas las muestras del coloide B de ZnO presentan el mismo tamaño de nanopartículas de ZnO, sólo disminuye la concentración de nanopartículas de ZnO cuando se incrementa la dosis de radiación gamma.
- 2.- En las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir del coloide A sin irradiar, no se aprecian los picos (100), (002), (101) y (102), debido a que la concentración de ZnO en el coloide A es muy baja y la película que se forma es muy delgada que no da un patrón de difracción, esto fue la principal razón porque no se usaron estas películas como sensor de gas.
- 3.- Del análisis de las imágenes de MET y difracción de electrones para las muestras del coloide B irradiadas y sin irradiar, se concluye que las nanopartículas que existen en los coloides no tienen una forma definida, y estas nanopartículas están compuestas por cristales de ZnO con diferentes orientaciones.
- 4.- Con difracción de rayos X, se identificaron cuatro planos de difracción (100), (002), (101) y (102) de la estructura hexagonal tipo wurzita en las películas de ZnO, y estos resultados se confirmaron con difracción de electrones.
- 5.- El tamaño promedio de cristalitos en las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir del coloide B no irradiada es 23 nm.
- 6.- El tamaño promedio de cristalitos en las películas delgadas de ZnO fabricadas a partir del coloide B irradiadas a 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy y 100 kGy son 16 nm, 12 nm, 13 nm y 13 nm, respectivamente.

- 7.- En las películas de ZnO fabricadas sobre alúmina, con TEM se observaron nanopartículas de ZnO con diferentes formas tales como: nanorodos, esféricas, etc. Del análisis de difracción de electrones en las películas de ZnO, se identificaron casi todos los picos de difracción de la estructura hexagonal tipo wurzita de ZnO, que se mencionan en la base de datos JCPDF.
- 8.- Se han obtenido satisfactoriamente películas delgadas de ZnO por la técnica de spray-pirólisis. Estas películas se usaron como sensores de gas licuado de petróleo y gas natural, y todas ellas se comportaron como un semiconductor tipo n.
- 9.- Con el microscopio de fuerza atómica se analizó la topografía de la superficie de todas las películas de ZnO, se observa claramente que la película delgada de ZnO fabricada del coloide B irradiada a 50 kGy, posee nanopartículas mas pequeñas y homogéneas.
- 10.- Las películas delgadas de ZnO fabricados del coloide B de ZnO irradiado a 50 kGy, serían las adecuadas para ser usados como sensor de gas licuado de petróleo y gas natural por tres razones: son más sensibles a los gases mencionados, su tiempo de respuesta fue corto y su reproducibilidad fue muy buena.
- 11.- La temperatura óptima de trabajo de las películas de ZnO fue de 753K y a mayor concentración del gas licuado de petróleo y gas natural mejora la respuesta de todas las películas.

## 6. Bibliografía

- [1] M.G. Ambia, M.N. Islam, M. Obaidul, Hakim, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 5169.
- [2] A.P. Roth, D.F. Williams, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6685.
- [3] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K.L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 394.
- [4] Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5117.
- [5] D.S. Boyle, K. Govender, and P. O'Brien, *Thin Solid Films* 431–432, (2003) 483.
- [6] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244.
- [7] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2287.
- [8] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285.
- [9] S. Fujihara, A. Suzuki, and T. Kimura, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2411.
- [10] V. Cuba, T. Gbur, V. Mucka, M. Nikl, R. Kucerkova, M. Pospisil, I. Jakubec, *Radiation Physics and Chemistry* 79 (2010) 27–32.
- [11] M. Haji-Saeida, M. Sampa, A. Chmielewski, *Radiation Physics and Chemistry* 76 (2007) 1535–1541.
- [12] Alcidez López, fabricación y caracterización de sensores de Gas Natural (GN) y Gas Licuado de Petróleo (GLP) basados en nanopartículas de ZnO, informe del proyecto de investigación, Perú, 2008.
- [13] Julio Alarcón Alvarado, Nanohilos de óxido de zinc fabricados a partir de soluciones precursoras de acetato de zinc irradiadas con rayos gamma, tesis de maestría, Perú, 2009.
- [14] J. Alarcón, S. Ponce, F. Paraguay, J. Rodríguez, *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2011) 49-55.
- [15] A. Edelstein, nanomaterials: synthesis, properties and applications, *IOP Publishing Ltd*, USA, 1996.

- [16] Abdelhamid Elaissari, colloidal nanoparticles in biotechnology; *Wiley*; USA; 2008.
- [17] C. Pierre, 'Introduction to sol-gel processing', *Kluwer Academic Publisher*, United States of America, 1998.
- [18] A. Regazzoni, S. Aldabe, R. Candal, C. Hernández, 'escuela de síntesis de materiales avanzados: proceso sol-gel', Perú, 2007.
- [19] Ramón Tena Zaera, el óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas, tesis doctoral, España, 2004, universitat de valencia.
- [20] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, and D.E. Williams, "tin dioxide gas sensor", *J. Chem. Faraday Trans. I* 83, 1323-1346 (1987).
- [21] K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger and W. Gopel, "Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>", *Sensors and Actuators B*4, 87-94 (1991).
- [22] N. Yamazoe, new approaches for improving semiconductor gas sensors, *sensors and actuators B*5, 7-19 (1991).
- [23] M. Penza, C. Martucci, and G. Cassano, NO<sub>x</sub> gas sensing characteristics of WO<sub>3</sub> thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers, *sensors and actuators B*50, 52-59 (1998).
- [24] María del Carmen Horrillo Quemes, estudio y realización de sensores para co-basados en la modulación de la conductividad eléctrica del semiconductor SnO<sub>2</sub>, tesis doctoral Madrid, 1992.
- [25] José Pedro Santos Blanco, análisis y modelos de los mecanismos de detección de gases contaminantes urbanos con sensores de estado sólido, tesis doctoral, España, 1995.
- [26] M. Ragheb, gamma rays interaction with matter, USA, 2011.
- [27] Sophie Le Caër, water radiolysis: influence of oxide surfaces on H<sub>2</sub> production under ionizing radiation, *water*, France, 2011.
- [28] W. Estrada, J. Solís y J. Rodríguez, recubrimientos delgados obtenidos por procedimientos físico-químicos, *editorial de la UNI*, Perú, 2009.

[29] Sajjad Hussain, investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO, the department of physics, chemistry and biology, Phd thesis, Sweden.

[30] L. Reimer H. Kohl, transmission electron microscopy physics of image formation 5<sup>ta</sup> edición, *Springer*, USA, 2008,

[31] Peter J. Goodhew, Jhon Jumphreys, Richard Beanland, electron microscopy and analysis, *Taylor & Francis*, London, 2001.

[32] Pier Carlo Braga, Davide Ricci, atomic force microscopy biomedical methods and applications, *Humana Press Inc.*, volumen 242, Totowa.

[33] A. van Dijken, E. A. Meulenlamp, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 4355.

## RESUMEN

En este proyecto de investigación se tuvo básicamente tres objetivos: El primer objetivo, con la técnica sol-gel se preparó dos tipos de coloides de óxido de zinc (ZnO): el coloide A, se preparó a partir de acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sodio (NaOH) y alcohol propílico, y el coloide B, se preparó a partir de acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de litio monohidratado ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y alcohol etílico. Se prepararon cinco muestras del coloide A y cinco muestras del coloide B, luego se escogió 4 muestras de cada uno de los coloides y fueron irradiadas con rayos gamma con una dosis de 30 kGy, 50 kGy, 75 kGy y 100 kGy, respectivamente. La técnica de espectroscopía UV-Vis fue usado para estudiar la absorción de los coloides sin irradiar e irradiados, y la microscopía electrónica de transmisión (MET) fue usado para estudiar el tamaño de las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) de los coloides.

El segundo objetivo, con la técnica de spray-pirólisis, se fabricaron películas delgadas de ZnO a partir de las diez muestras de coloides de ZnO sin irradiar e irradiados, sobre substratos de vidrio y alúmina. Estas películas se caracterizaron usando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (MFA). De los resultados del análisis de difracción de rayos X (DRX) de las películas de ZnO; se escogió el coloide B para fabricar todas las películas delgadas de ZnO, mientras que el coloide A no producía recubrimientos de ZnO.

El último objetivo, las películas de ZnO se usaron como sensores de gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP), la conductancia de las películas de ZnO fueron medidos con un equipo de atmósfera controlada y se inyectó GN y GLP. Se tiene que el sensor sube la sensibilidad a GN y GLP, esta sensibilidad se incrementa hasta cuatro veces cuando se irradia el coloide B con una dosis de 50 kGy. Según los difractogramas de rayos X de los recubrimientos de ZnO obtenidos a partir del coloide B, se tiene que el tamaño del cristalino disminuye cuando se irradia con rayos gamma. Debido a que la radiación logra detener el crecimiento de los cristalinos por que las especies radiolíticas producidas ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ;  $\text{H}^\circ$ ,  $\text{OH}^\circ$ , ...) rodean las nanopartículas.