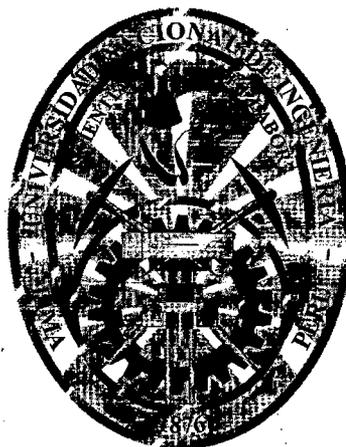


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**SECCIÓN DE POST GRADO Y SEGUNDA
ESPECIALIZACIÓN**



TESIS:

**“INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LAS
NANOPARTÍCULAS Y LA TEMPERATURA DE
OPERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE NiO EN EL
CAMBIO DE LA CONDUCTANCIA ELÉCTRICA CUANDO
ES EXPUESTA A DIFERENTES CONCENTRACIONES
DE H₂S Y DEL NO₂”**

PARA OPTAR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

PRESENTADO POR:

CLEMENTE ALFREDO LUYO CAYCHO

**LIMA-PERÚ
2012**

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Walter Estrada Lopéz, jefe del Laboratorio de Películas Delgadas por darme la oportunidad de realizar esta tesis en el grupo que el dirige.

Mi agradecimiento a mi asesor, el Dr. José Solís V. por sus consejos, sugerencias en la realización y culminación de esta tesis.

Al Dr. Luis Reyes por sus consejos y aportes en el desarrollo de la presente tesis.

A la Universidad de Uppsala donde se efectuaron la fabricación y caracterización de las películas de NiO.

A mis amigos del grupo de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la UNI.

A mi familia por su apoyo incondicional que me ayudaron a culminar la tesis.

Al instituto de investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería y al Internacional Science Program in Physics at Uppsala-University, por el apoyo económico para la realización de la tesis.

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE

Resumen	08
Summary	10
Introducción	12
CAPITULO I	
ASPECTOS GENÉRICOS DE LA INVESTIGACIÓN	14
1.1 Antecedentes Bibliográficos	14
1.2 Problemática	22
1.3 Formulación del problema	25
1.4 Objetivos	25
1.4.1 Objetivos Generales	25
1.4.2 Objetivos Específicos	25
1.5 Hipótesis	26
1.5.1 Hipótesis Generales	26
1.5.2 Hipótesis Específicas	26
1.6 Variables e Indicadores	27
1.6.1 Variables	27
1.6.2 Indicadores	27
1.7 Justificación e importancia de la investigación	28
1.8 Tipo y nivel de investigación	28
CAPITULO II	
MARCO TEÓRICO	29
2.1 Propiedades eléctricas del óxido de níquel (NiO)	29
2.2 Estructura cristalina del NiO	29

2.3 Semiconductores	30
2.3.1 El nivel de Fermi	32
2.3.2 Semiconductores tipo n y semiconductores tipo p	33
2.4 Óxidos semiconductores	35
2.5 Contacto metal semiconductor	36
2.6 Procesos de adsorción sobre una superficie sólida	45
2.6.1 Adsorción física	47
2.6.2 Adsorción Química	47
2.6.3 Adsorción iónica	48
2.7 Mecanismos de sensado de los sensores semiconductores	48
2.7.1 Interfase sólido-gas (transferencia de carga)	54
CAPÍTULO III	
TÉCNICAS EXPERIMENTALES	59
3.1 Equipo de fabricación de las películas de óxido de níquel (NiO)	59
3.2 Sustrato de alúmina con electrodos de oro sobre el cual se depositan las películas de NiO	61
3.3 Difracción de Rayos X	61
3.4 Microscopia Electrónica	64
3.4.1 Interacciones de los Electrones con el Sólido	64
3.4.1.1 Electrones Absorbidos	64
3.4.1.2 Rayos X Característicos y Electrones Auger	65
3.4.1.3 Electrones Transmitidos y Difractados	65
3.4.1.4 Electrones Retrodispersados y Secundarios	65
3.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	66
3.5 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	68
3.5.1 Modos de operación de los microscopios de fuerza atómica	69
3.6 Sistema de evaluación de los sensores	71

3.6.1 Balones de gases	71
3.6.2 Mezclador de gases	72
3.6.3 Cámara de medidas	72
3.6.4 Fuente de poder	72
2.6.5 Adquisición de datos	73
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	74
4.1 Caracterización Estructural de las películas de NiO. Difracción de Rayos X	74
4.2 Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza atómica	75
4.3. Caracterización eléctrica de los sensores de NiO al ser evaluados ante la presencia del H ₂ S y NO ₂	78
4.3.1 Influencia de la concentración de H ₂ S en los cambios de la conductancia del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente	79
4.3.2 Influencia de la temperatura de operación en la sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm	82
4.3.3 Influencia de la concentración de H ₂ S en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación	83
4.3.4 Influencia de la concentración de NO ₂ en los cambios de conductancia y sensibilidad del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente	85
4.3.5 Influencia de la temperatura de operación en la conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de NO ₂	87
4.3.6 Influencia de la concentración de NO ₂ en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en	

su temperatura óptima de operación	89
CAPÍTULO V	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	91
5.1 Caracterización Estructural	91
5.2 Caracterización Morfológica	92
5.3 Caracterización eléctrica de los sensores de NiO al ser evaluados ante la presencia del H ₂ S y NO ₂	92
5.3.1 Influencia de la concentración de H ₂ S en los cambios de la conductancia del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente	92
5.3.2. Influencia de la temperatura de operación en la sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de H ₂ S	94
5.3.3 Influencia de la concentración de H ₂ S en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación	94
5.3.4 Influencia de la concentración de NO ₂ en los cambios de sensibilidad del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente	94
5.3.5 Influencia de la temperatura de operación en la conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de NO ₂	96
5.3.6 Influencia de la concentración de NO ₂ en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación	96
CONCLUSIONES	98
SUGERENCIAS	100

RESUMEN

En el presente trabajo se han obtenido recubrimientos de nanopartículas de NiO por la técnica de vaporización reactiva avanzada a partir del Níquel. Esta técnica consiste en producir un vapor por la evaporación o sublimación del material, este vapor es enfriado por los choques con las moléculas de un gas reactivo obteniéndose un estado supersaturado donde se produce la nucleación y crecimiento de partículas, posteriormente estas partículas producen un recubrimiento sobre un sustrato.

El Ni fue evaporado a una temperatura de aproximadamente 1350 °C en una atmósfera de He y O₂ a una presión de 30 mbar. El oxígeno reacciona con el Ni formando el NiO. Los recubrimientos de nanopartículas de NiO fueron obtenidas sobre sustratos de alúmina (Al₂O₃) que tenían impreso electrodos de oro con una separación de 300 μm para estudiar sus propiedades eléctricas. El espesor del recubrimiento de NiO fue de 5 μm. Se fabricaron varias muestras con las mismas condiciones, y posteriormente se sometieron a tratamientos térmicos por 1h a diferentes temperaturas (100 °C, 200 °C, 300°C y 400°C). La estructura cristalina de las muestras fue estudiada por difracción de rayos X (DRX), la morfología de los recubrimientos de NiO fueron estudiadas por microscopia electrónica de barrido (MEB) y por microscopia de fuerza atómica (MFA). La estructura cristalina del óxido de níquel antes y después del tratamiento es cúbica de cara centrada similar a la del cloruro de sodio, solo se observa que el tamaño de los cristales se incrementa de 9,9 nm a 14 nm en función de la temperatura de tratamiento térmico. La morfología de los recubrimientos está compuesta por conglomerados de nanopartículas.

La conductancia normalizada de los sensores de NiO tienen buena respuesta ante la presencia del gas H₂S y NO₂.

Los sensores detectan ambos gases a temperatura ambiente, además para cada gas se tienen temperaturas óptimas de operación en los cuales tanto la conductancia normalizada como la sensibilidad de los sensores aumentan para las diferentes concentraciones de H_2S y NO_2 . Siendo las respuestas más significativas en el caso del gas H_2S que del NO_2 .

Palabras claves: Sensor, propiedades eléctricas y sensibilidad.

SUMMARY

In the present work, NiO nanoparticles films have been obtained by reactive advanced vaporization technique from Nickel. Reactive vaporization technique consists in vapor production from material evaporation or sublimation, this vapor is cooled by molecular collisions of reactive gas reaching a supersaturated state that nucleation and growing of particles takes place, after that these particles are deposited at the substrate.

Nickel was evaporated at approximately 1350 C in presence of He and O₂, at 30 mbar of pressure. Oxygen reacts with Ni producing NiO. The NiO nanoparticles films were obtained on Al₂O₃ substrates with gold electrodes printed, that are separated by 300 μm for study their electrical properties. The thickness of NiO films was 5 μm. Several samples were prepared with the same conditions, and then a thermal treatment by one hour at different temperatures (100 °C, 200 °C, 300°C y 400°C). Crystalline structure of the samples was studied by X ray diffraction (XRD), morphology of NiO films were studied by Scanning Electron Microscope (SEM) and by Atomic Force Microscope (AFM). Crystalline structure of nickel oxide is face centered cubic (FCC) as sodium chloride before and after the thermal treatment, but their crystallite size is increased from 9 nm to 14 nm with temperature of the thermal treatment. Morphology of the films is agglomerated of nanoparticles.

Normalized conductance sensors have good response in the presence of H₂S and NO₂ gases.

The sensors detect both gases at room temperature, each gas have optimum operating temperatures where both normalized conductance and sensitivity of the sensors increase for the different concentrations of H₂S and NO₂ gases.

The most significant response occurs in the case of H₂S than NO₂ gases.

Keywords: sensors, electrical properties, and sensibility.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad enfrentamos problemas del deterioro creciente del medio ambiente debido al desarrollo industrial, gases como el ácido sulfhídrico H_2S y el dióxido de nitrógeno NO_2 son peligrosos para la vida humana y de otros seres vivos. La detección a tiempo de estos gases es muy importante para evitar daños en la salud de las personas. Un elemento imprescindible para detectar estos gases son los sensores de gases basados en óxidos semiconductores, como los de SnO_2 y ZnO , los cuales son semiconductores tipo n y son fabricados por diversas técnicas como sputtering, spin coated, spray pirolisis etc. Hay pocos reportes de sensores de gases basados en óxido de Níquel NiO (tipo p) y son fabricados por las técnicas mencionadas anteriormente.

En este trabajo usamos una técnica diferente llamada Evaporación Reactiva Avanzada para obtener los recubrimientos de nanopartículas de NiO con lo cual esperamos detectar los gases H_2S y NO_2 debido a que la razón del área superficial y el volumen se incrementa rápidamente si el radio de las partículas decrece.

La presente tesis esta dividida en cinco capítulos:

El **Capítulo I** es dedicado a los aspectos genéricos de la investigación abordando los antecedentes bibliográficos, la problemática de la contaminación atmosférica, objetivos e hipótesis de la tesis.

El **capítulo II** se dedica al marco teórico de la tesis, primeramente se ven las propiedades eléctricas del NiO y su estructura cristalina. Posteriormente se ven los mecanismos de sensado de los sensores semiconductores.

El **capítulo III** es dedicado a las técnicas experimentales, se hace una descripción del equipo de fabricación de los recubrimientos de NiO , así como también se ven las técnicas de caracterización como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Además se describe el sistema de evaluación de los sensores.

El **capítulo IV** es dedicado a reportar los resultados experimentales de la DRX, MEB, MFA y de la caracterización eléctrica de los sensores de NiO.

El **capítulo V** es dedicado a la discusión de los resultados experimentales.

Posteriormente se ven las conclusiones y sugerencias.

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERICOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Durante las pasadas tres décadas se han fabricado diversos dispositivos de estado sólido para detectar gases, los cuales se basan en varios principios y materiales. Muchos de estos dispositivos se han usado para el bien de la salud de las personas, por ejemplo sensores de gases de óxidos semiconductores se han usado para detectar gases inflamables como el CH_4 , GLP y H_2 . Estos sensores son usados en escala masiva para detectar la fuga de gases en los domicilios [1].

Los sensores de oxígeno usando óxido de zirconio estabilizado se han vuelto indispensables en el control de emisión de los vehículos así como en el control de procesos metalúrgicos [1].

En años recientes, el número de especies gaseosas se ha incrementado dramáticamente, gases tóxicos o de mal olor se encuentran en algunas circunstancias en los hogares tales como el H_2S y el NH_3 ; así como los gases peligrosos que se utilizan para procesos industriales tales como el AsH_3 y PH_3 han sido los objetivos de los sensores de gases [1].

Los recientes problemas globales de la energía y del medio ambiente han incrementado la necesidad de tener una gama de sensores para poder detectar aire

[1] G. Sberveglieri. Gas Sensors, Principles, operation and developments. Kluwer Academic Publishers 1992 The Netherlands

contaminado tales como el NO_x , SO_x y CO_2 ya sea en establecimientos de venta de combustibles o en los vehículos.

Los detectores de gases pueden dividirse en tres grupos dependiendo de la tecnología aplicada y de su desarrollo: Sistemas espectroscópicos, sistemas ópticos y sensores de estado sólido. Los sistemas espectroscópicos se basan en el análisis directo de la masa molecular o el espectro vibracional del gas, estos sensores pueden medir cuantitativamente los diferentes gases con una buena precisión.

En los sistemas ópticos se analiza el espectro de absorción luego de que el gas se estimula con luz. Esta clase de sensores requiere de un sistema complejo como una fuente de excitación monocromática y sistemas ópticos para el análisis del espectro de absorción. Los sistemas espectroscópicos y sistemas ópticos son muy costosos para uso doméstico y requieren de personal capacitado para su manejo.

Los sensores de estado sólido presentan grandes ventajas debido a su bajo costo, fácil colocación en los ambientes y rápida respuesta a los gases [2, 3]. Los sensores de estado sólido se basan en el cambio de alguna propiedad física o química de su material sensor cuando es expuesto a una atmósfera gaseosa, en la Figura 1.1 se muestra un esquema de este tipo de sensores.

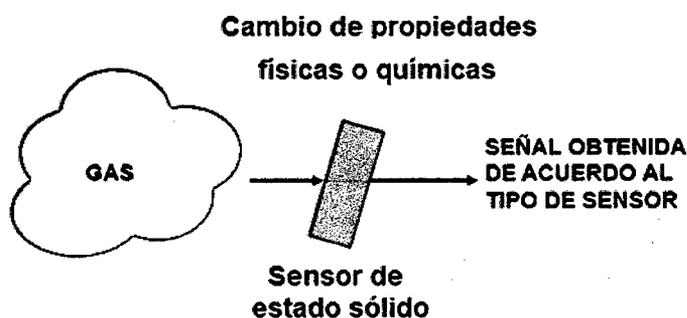


Fig. 1.1. Esquema del sensor de estado sólido.

- [2] H. Meixner, J Gerblinger, U. Lampe and M. Fleischer, Sensor and Actuators B. 23 (1995) 119-125.
[3] T. Takeuchi. Sensors and Actuators B. 14 (1988) 109-124.

En la Figura 1.2 se observan los diferentes tipos de sensores de gas de estado sólido. Los sensores ópticos se basan en que las variaciones en la composición del medio ambiente cambian las propiedades ópticas del sensor, es decir cambios por ejemplo en el índice de refracción, coeficiente de absorción los cuales son medidos por interferómetros, guías de onda ópticas, fibras ópticas, etc.

Los sensores capacitivos se basan en que las variaciones en la composición del medio ambiente modifican la capacitancia del material sensible, estos sensores son comúnmente operados con voltajes AC de bajas frecuencias y son ideales para monitorear compuestos con alta constante dieléctrica como el agua [4].

En el caso de los sensores sensitivos a cambios de masa como las micro-balanzas de cuarzo o sensores de ondas acústicas superficiales, la composición de la atmósfera gaseosa afecta la masa y su frecuencias de oscilación. Los sensores calorimétricos se basan en los cambios de temperatura propios a una reacción química exotérmica o endotérmica, o donde hay una diferencia de temperatura entre el transductor y la atmósfera circundante.

Los sensores electroquímicos basan su sensado en la medida de la concentración y actividad de iones y especies neutras en soluciones líquidas, sólidas o gaseosas.

[4] M.J. Madou and S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Device*, Academic Press, San Diego (1989).

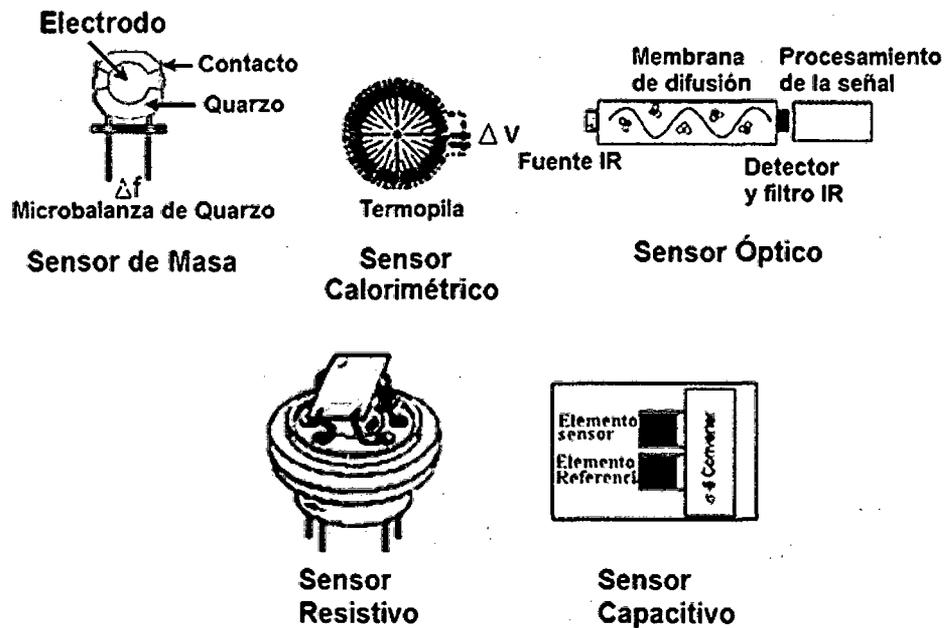


Fig. 1.2 Diferentes tipos de sensores de estado sólido.

En el caso de los sensores resistivos, estos cambian su conductividad eléctrica ante la presencia de un determinado gas por lo tanto cambia la resistencia eléctrica del material la cual es medida.

Algunas ventajas de estos sensores de gas son:

- Largo tiempo de vida y razonable estabilidad
- Gran fiabilidad reduciendo considerablemente los errores de detección
- Buena resistencia a gases corrosivos
- Costos reducidos de fabricación, pequeños y fáciles de manipular
- Bajo costo de mantenimiento

También tiene desventajas, tales como:

- Pobre selectividad de los sensores individuales
- Influencia de la humedad del medio ambiente
- Gran consumo de energía (comparado con sensores de celdas electroquímicas)

Entre la gran variedad de los materiales usados en sensores de gas, los óxidos metálicos semiconductores son de gran importancia SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃, etc. La mayoría de estos sensores operan a temperatura superiores a la temperatura ambiente entre 160 °C y 500 °C [5-10], también se han reportado trabajos donde los sensores han sido dopados con determinados elementos reduciéndose la temperatura de operación pero aún superior a la temperatura ambiente para detectar ethanol [11]. La potencia consumida por estos sensores tiende a ser reducida al máximo, para que estos puedan operar con baterías estándares y así se pueden desarrollar aplicaciones alimentadas con baterías. Los cambios de resistencia de los materiales sensitivos son típicamente medidos con sistemas de 2, 3, o 4 electrodos. Un típico sensor de gas semiconductor consiste de un sustrato provisto de un calentador y un par de electrodos para registrar los cambios de conductancia (C) con una capa sensitiva depositada sobre los electrodos de medida, donde la conductancia es el inverso de la resistencia. La mayoría de estos sensores semiconductores de estado sólido son de tipo n.

Existen muy pocos trabajos relacionados con óxidos semiconductores tipo-p usados como sensor de gas, en particular el óxido de Níquel. Esto alienta el desarrollo del presente trabajo de investigación en estudiar nuevos materiales en sensores de gas basados en películas nanocristalinas de óxido de Níquel para la detección del H₂S y NO₂. El óxido de Níquel es un material que ha sido muy estudiado como material electrocrómico [12-15].

- [5] Y. F. Fang and J.J. Lee. *Thin Solid Films*, 169 (1989) 51.
- [6] H. Torvela, P. Romppainen and S. Leppavuori, *Sensor and actuator*, 14 (1988) 19-25.
- [7] O. Alizadeh, A. Khodadali, Y. Mortazavi, M. Vesali and S. Mosadegh, *Engineering and Technology* 49 2009 185-188.
- [8] P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti, *Journal of material: science materials in electronics*, 9 (1998) 441-445.
- [9] H. Ming Lin, C. Hsi, C. Yen, *Nanostructured Materials*, 9 (1997) 747-750.
- [10] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, J. Brezmes, I. Gracia, C. Cane, X. Correig, *Sensors and Actuators B. Chemical*, 113 (2006) 241-246.
- [11] O. Alizadeh Sahraei, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M. Vesali Naseh, and S. Mosadegh, *Engineering and Technology* 49 (2009) 185-188.
- [12] Hyo-Jin Ahn, Hee-Sang Shim, Youn-Su Kim, Chan-Young Kim, Tae-Yeon Seong, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 567-571.
- [13] R. C. Koros, P. Bukovec, B. Pihlar, A. Surca Vuk, B. Orel, G. Drazic, *Solid State Ionics* 165 (2003) 191-200.
- [14] R. C. Korosec and P. Bukovec. *Acta Chim.Slov* 53 (2006) 136-147.
- [15] Y. Sato, M. Ando, K. Murai, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 443-447.

El óxido de Níquel también tiene aplicaciones en celdas solares [16, 17] y preparado por diversas técnicas como RF magnetron "sputtering" [12], [18], sol gel [13], [14], [19], "spin coated" [16].

El NiO se ha usado muy poco en sensores de gas y dentro de los reportes tenemos que se han usado para detectar altas concentraciones de combustibles (mayores a 200 ppm) operando a temperaturas entre 250°C y 350 °C [20], también se han preparado películas nanocristalinas de NiO o Co₃O₄ en matrices porosas de SiO₂ usando la técnica de sol gel para detectar concentraciones de H₂ (20–850 ppm) y CO (10–500 ppm) en atmósfera de aire operando a temperaturas entre 50°C y 300 °C [21].

En cuanto a sensores de NiO para detectar NO₂ se han reportado trabajos en los cuales las concentraciones se encontraban entre 50 a 400 ppm con temperaturas de operación entre 600 °C y 800 °C [22], estas temperaturas son demasiadas altas para un sensor ya que constituye demasiado gasto de energía. Estas temperaturas se han reducido entre 100 y 380 °C encontrándose una temperatura óptima de operación de 160 °C, cuando la técnica de fabricación fue magnetron "sputtering" [23].

- [16] S. Mori, S. Fukuda, S. Sumikura, Y. Takeda, Y. Tamaki, E. Susuki and T. Abe *J. Phys. Chem. C*, 112 (41), 2008 16134–16139.
- [17] S. Lankan *Journal Physics*, 5 (2004) 11-16.
- [18] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, *Thin Solid Film*, 236 (1993) 27-31.
- [19] Y. R. Park, K. W. Joo Kim, *Journal of Crystal Growth* 258 (2003) 380-384.
- [20] L. N Yannopoulos, *Sensors and Actuators*, 12 (1987) 263 – 273.
- [21] C. Cantalini, M. Post, D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci, *Sensors and Actuators B-Chemical* 108 (2005) 184-192.
- [22] V. Plashnitsa, T. Ueda, P. Elumalai, N. Miura, *Chemical* 130 (2008) 231-239.
- [23] I. Hotovy, V. Rehaceka, P. Sicilianob, S. Caponec, L. Spiessd. *Thin Solid Films* 418 (2002) 9–15.

Durante los últimos años en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería se han fabricados películas delgadas por las técnicas de spray pirólisis y "screen printing" de diferentes materiales tales como: SnO₂ [24, 25, 26,27], ZnO [28] y NiO [29] los cuales se han usado para la detección de diferentes gases como CO₂, O₂, NH₃ y vapor de etanol. Con la colaboración de laboratorios extranjeros como el de la Universidad de Upsala y de la universidad de Oulu, se fabricaron películas de α -SnWO₄ [30] por la técnica de Sputtering las cuales se usaron para evaluar gases como el H₂S, H₂, NO, CH₄ y SO₂, mediante la técnica de evaporación reactiva se fabricaron películas de WO₃ [31] evaluadas ante la presencia de H₂S a temperatura ambiente.

Durante los últimos años se ha investigado y desarrollado dispositivos basados en nanopartículas. Muchas de estas partículas obtenidas como películas delgadas y gruesas son aplicables en sensores de gases y catálisis. Una de las razones por la que se ha investigado las nanopartículas es la relación entre el área superficial S_p y el volumen V_p, el cual se incrementa rápidamente si el radio de la partícula decrece,

$$\text{como: } \frac{S_p}{V_p} \propto \frac{1}{r} \quad [32].$$

- [24] M. Castillejo, Tesis de licenciatura, Detección cualitativa del CO₂ y O₂ con películas delgadas de SnO₂, Universidad Nacional de Ingeniería (1994).
- [25] F. Huaman, Tesis de licenciatura, Detección de vapor de etanol mediante recubrimientos porosos de dióxido de estaño, Universidad Nacional de Ingeniería (1998).
- [26] C. Luyo, Monografía Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas delgadas de dióxido de estaño preparadas por la técnica spray y sol-gel, Universidad Nacional de Ingeniería (2003).
- [27] L. Reyes, tesis de Licenciatura, estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sinterizado, Universidad Nacional de Ingeniería (2000).
- [28] J. Morales, Tesis de licenciatura, Estudio de las películas de ZnO como detector de vapor de etanol, Universidad Nacional de Ingeniería (2000).
- [29] A. Peña, Monografía, Fabricación y caracterización de sensores de gas basados en películas delgadas de NiO, Universidad Nacional de Ingeniería (2006).
- [30] J. Solís V. Tesis Msc. Estudio de las propiedades como sensor de gas del α -nWO₄, Universidad Nacional de Ingeniería (1995).
- [31] L. Reyes, tesis Msc. Sensores de gases basados en nanopartículas de WO₃ sensibles a H₂S a temperatura ambiente (2005).
- [32] A. Hoel, Tesis de doctorado, Electrical properties of Nanocrystalline WO₃ for Gas Sensing Applications, Upsala University, Faculty of Science and technology (2004).

Por ejemplo un balón de fútbol de 15 cm de radio tiene una relación superficie volumen de 20 m^{-1} mientras que el de una nanopartícula de 5 nm de radio tiene una relación superficie volumen de $600\,000\,000 \text{ m}^{-1}$. Las películas de nanopartículas pueden ser porosas dependiendo de los parámetros de fabricación por lo que se tendría una gran área superficial expuesta a los gases.

De lo visto anteriormente observamos que los sensores ya sean tipo n o tipo p operan a temperaturas de operación entre $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $800 \text{ }^\circ\text{C}$, nuestro propósito es preparar películas nanocristalinas de óxido de Níquel que puedan detectar gases a temperaturas menores a las mencionadas y esperamos incluso que puedan operar a temperatura ambiente.

1.2 PROBLEMÁTICA

La atmósfera es esencial para la vida por lo que sus alteraciones tienen una gran repercusión en el hombre, otros seres vivos y, en todo el planeta. Es un medio extraordinariamente complejo y la situación se hace todavía más complicada y difícil de estudiar cuando se le añaden emisiones de origen humano en gran cantidad, como está sucediendo en estas últimas décadas. Una atmósfera contaminada puede dañar la salud de las personas, afectar a la vida de las plantas y los animales [33].

Con el desarrollo de la industria y el aumento del mercado automotriz, la contaminación atmosférica se ha incrementado en los últimos años, el transporte es considerado como una de las fuentes principales de contaminación atmosférica. Ellos contribuyen de una manera importante al deterioro de la calidad de aire que respiramos, y esto debido a contaminantes como el monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) inflamables, óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos de sulfuro tales como H₂S y SO₂, y partículas de carbono en el caso de los motores diesel. Para la protección de la salud pública y del medio ambiente surge la necesidad justificada para reducir los contaminantes generados por los automóviles a niveles permisibles. Por lo tanto se tienen normas legales elaboradas y adoptadas por muchos países para controlar la contaminación del medio ambiente. Para gases tóxicos, olores fuertes, compuestos orgánicos volátiles y otros gases contaminantes, sus niveles permisibles están legislados en base al grado de toxicidad y depende de cada país. Las líneas continuas que se observan en la Figura 1.3 indican el rango de concentración cubiertas por sensores de gas comerciales, mientras que las líneas puntadas indican el rango de concentración cubierta en pruebas de laboratorio [34]. En las recientes dos décadas, en el estudio de los sensores de gas con el fin de aumentar su sensibilidad y selectividad se modifican la estructura cristalina del material, morfología, filtros etc.

[33] <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/10CAtm1/100ConAt.htm>

[34] J. Garden, P. Bartlett, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands (1992).

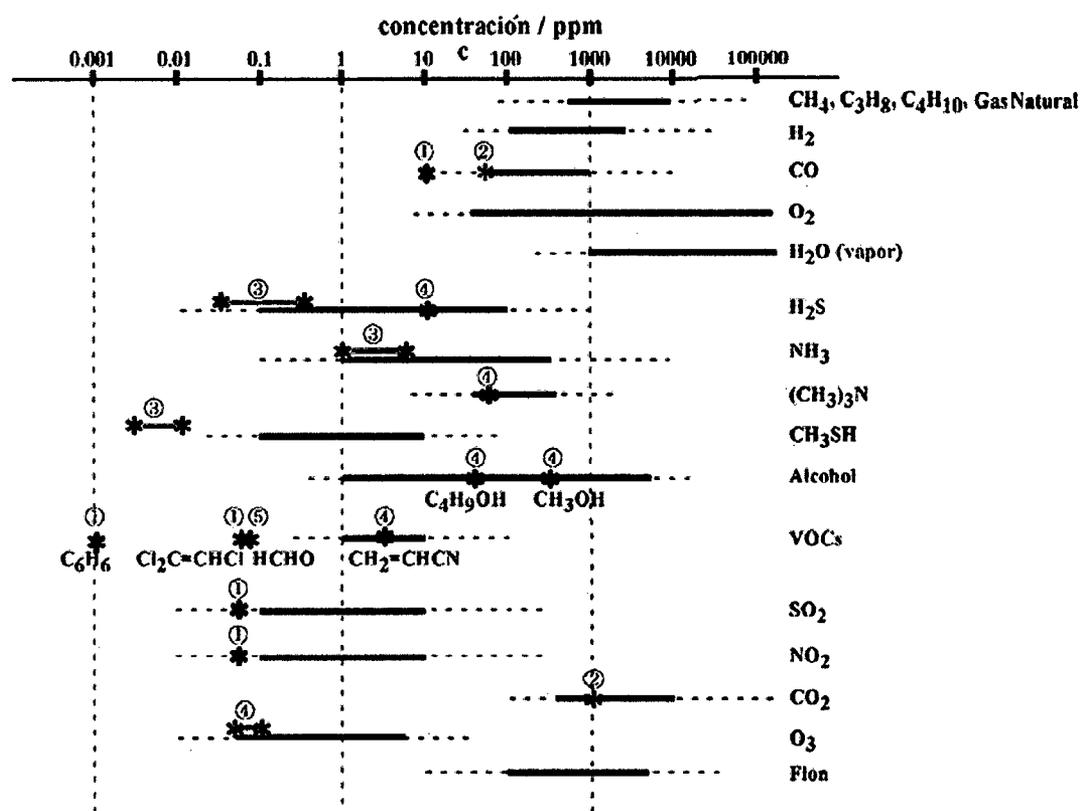


Figura 1.3 Niveles de concentración permisibles de típicos gases [34].

De todos los gases mencionados en nuestro estudio analizaremos dos gases peligrosos como el ácido sulfhídrico H₂S y el dióxido de nitrógeno NO₂.

El ácido sulfhídrico (H₂S) es el más venenoso de los gases naturales; se produce durante los procesos biológicos e industriales; es seis veces más letal que el monóxido de Carbono y un poco menos letal que el cianuro de Hidrógeno. Cuando aparece como gas libre es cuando resulta más peligroso [35].

El peligro principal es el de muerte por inhalación, rápidamente se produce una respiración trabajosa, y es posible que se presente parálisis respiratoria inmediatamente después si se tiene concentraciones superiores a 700 ppm. Esta condición puede alcanzarse casi sin advertirlo ya que el olor del ácido sulfhídrico que originalmente se detectó puede desaparecer debido a la parálisis del sentido del olfato,

[34] J. Garden, P. Bartlett, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands (1992).

[35] <http://www.emison.es/medioambiente/AGUAS/biogas/propiedades%20sulfhidrico.pdf>

entonces se produce la muerte por sofocación (asfixia) a menos que la persona expuesta sea llevada inmediatamente a donde haya aire fresco y se le estimule la respiración a través de respiración artificial [35].

Otros niveles de exposición a menores concentraciones pueden ocasionar los siguientes síntomas de manera individual o en combinaciones, tales como dolor de cabeza, mareo, agitación, náusea o problemas gastrointestinales, sequedad y sensación de dolor en la nariz, garganta y pecho, tos y somnolencia.

La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) de EEUU ha establecido un límite máximo aceptable para el H₂S de 20 ppm en el aire del ambiente ocupacional, mientras que el Instituto Nacional para Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) de EEUU recomienda un límite máximo de exposición de 10 ppm por no más de 10 minutos de exposición [36].

El dióxido de nitrógeno NO₂ es un gas pardo-rojizo, no inflamable y tóxico que se forma principalmente por la oxidación atmosférica del monóxido de nitrógeno producido en los sistemas de combustión [37]. Los óxidos de nitrógeno son en general muy reactivos y al inhalarse afectan al tracto respiratorio. El NO₂ afecta a los tramos más profundos de los pulmones, inhibiendo algunas funciones de los mismos, como la respuesta inmunológica, produciendo una merma de la resistencia a las infecciones.

Los niños y asmáticos son los más afectados por exposición a altas concentraciones de NO₂. De 5ppm a 50ppm produce irritación del tracto pulmonar y edema pulmonar, en concentraciones de 100 ppm en un lapso de tiempo muy corto es muy peligroso y sobre los 200 ppm puede ser fatal [38].

[35] <http://www.emison.es/medioambiente/AGUAS/biogas/propiedades%20sulfhidrico.pdf>

[36] <http://www.estrucplan.com.ar/producciones/entrega.asp?identrega=1028>

[37] http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/ozono/dioxido_nitrogeno.html

[38] <http://www.ecologistasenaccion.org/article5685.html>

Los gases como el H₂S y el NO₂ son nocivos para la salud por lo que se requiere dispositivos sensores capaces de detectarlos a tiempo ya sea en lugares donde se disponga de energía eléctrica o no. Los sensores de gases fabricados de diferentes tipos de materiales funcionan a temperaturas de operación entre 100 °C y 600 °C, y en su mayoría son sensores de óxidos semiconductores de tipo n. Los sensores son selectivos, en este trabajo se fabricarán sensores de gases de recubrimientos nanocristalinos de NiO para detectar al H₂S y el NO₂ por una técnica diferente a las anteriores mencionadas llamada *evaporación reactiva avanzada*.

1.3 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Debido a que la relación área superficial/volumen se incrementa a medida que el tamaño de las partículas decrece, las nanopartículas tienen un gran área superficial expuesta a los gases, por lo que la conductancia se debe ver afectada. Así mismo la conductancia debe cambiar con el aumento de la temperatura de operación debido al aumento de la concentración de los portadores de carga provenientes de la excitación térmica.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVOS GENERALES

- Estudiar los cambios de conductancia normalizada de los sensores de NiO al variar: el tamaño de las nanopartículas, la temperatura de operación de los sensores y las concentraciones de los gases H₂S y NO₂

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar la estructura cristalina mediante el uso de la difracción de Rayos X (DRX).
- Caracterizar morfológicamente las películas mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (MEB) y de la microscopía de Fuerza atómica (MFA).

- Caracterizar eléctricamente las películas, estudiando el comportamiento de su conductividad eléctrica (cambio de su resistencia eléctrica) en función del tiempo, ante el ingreso de H₂S o NO₂ en la cámara de medida.

1.5 HIPÓTESIS

1.5.1 HIPÓTESIS GENERALES

- Los sensores fabricados por la técnica de evaporación reactiva tendrán buena respuesta ante la presencia de los gases debido al tamaño (nanopartículas) de los sensores, ya que tendrán buen área superficial.
- Se tendrá una temperatura óptima de operación de los sensores ante la presencia de los gases.
- Los sensores deben presentar cambios ante las diferentes concentraciones de los gases H₂S y NO₂.

1.5.2 HIPÓTESIS ESPECÍFICAS

- Es posible determinar la estructura cristalina de las películas de NiO mediante el uso de la difracción de Rayos X (DRX).
- Es posible observar la morfología de las nanopartículas de NiO mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB) y/o la microscopía de Fuerza atómica (MFA).
- Es posible caracterizar eléctricamente las películas de NiO, estudiando el cambio de su resistencia eléctrica (cambio de la conductividad eléctrica) en función del tiempo ante el ingreso de H₂S o NO₂ en la cámara de muestras.

1.6 VARIABLES E INDICADORES

1.6.1 VARIABLES

Variables independientes

Estas variables son:

- Tamaño de las nanopartículas debido al tratamiento térmico de los sensores.
- La temperatura de operación de los sensores.
- Las concentraciones de H₂S y del NO₂ en ppm

Variables dependiente

El cambio de la conductancia $C = \frac{1}{R_t}$, donde (R_t) es la resistencia eléctrica de los sensores en el tiempo

1.6.2 INDICADORES

Los indicadores de los sensores serán la conductancia normalizada C_n y la sensibilidad S. La conductancia normalizada se refiere a la medida del cambio de conductancia del sensor cuando detecta el gas en relación con la conductancia cuando el sensor se encuentra solo en presencia del aire sintético en el tiempo. Y la sensibilidad del sensor se refiere a la conductancia normalizada pero en un determinado instante, en este trabajo la sensibilidad se tomó luego de nueve minutos de estar expuesto a los gases.

1.7 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

Este trabajo se justifica por la necesidad de tener nuevos materiales que permitan desarrollar métodos de análisis rápidos, portátiles capaces de detectar en tiempo real los gases permitiendo de esta manera simplificar todo el proceso analítico empleado para su análisis.

La importancia de esta investigación radica en el control y detección de gases producidos en lugares domésticos, industriales que son nocivos para la salud y el medio ambiente.

1.8 TIPO Y NIVEL DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación es experimental, aplicativo y de nivel explicativo.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO)

El óxido de níquel (NiO) es un semiconductor **tipo p** con un ancho de banda prohibida entre 3,6 y 4,0 eV [39]. Aunque el NiO estequiométrico es un aislante con una resistencia del orden de $10^{13} \Omega$ a temperatura ambiente [40], esta resistencia puede ser disminuida por el incremento de portadores debido a la adición de átomos monovalentes como el litio o por la aparición de vacancias de Ni y/O oxígenos intersticiales en el cristal de NiO [40]. Existe una controversia sobre el mecanismo de conducción en el NiO, si la conducción es debido a la excitación térmica de los huecos de niveles aceptores o si la conducción es debida a la excitación térmica de la movilidad electrónica [41].

2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL NiO

Muchos óxidos metálicos tales como el CaO, MgO, FeO y el NiO tienen la estructura cristalina del cloruro de sodio, NaCl. Esta red es cúbica centrada en las caras como se muestra en la Figura 2.1, la base se compone de un átomo de Ni y un átomo de O. El óxido de níquel tiene una red de Bravais FCC y un grupo espacial $O_h^5 [Fm\bar{3}m]$ con parámetro de red $a = 4,1769 \text{ \AA}$ [30]. Existen cuatro unidades de NiO en cada celda unidad, los átomos tienen las siguientes las posiciones: [42].

Ni:	0 0 0;	1/2 1/2 0;	1/2 0 1/2;	0 1/2 1/2
O:	1/2 1/2 1/2;	0 0 1/2;	0 1/2 0;	1/2 0 0

Los óxidos metálicos de transición como el óxido de níquel tienen orbitales 3d.

[39] H. Sato, T. Minami, S. Takada y T. Yamada, Thin Solid Films, 236 (1993) 27-31.

[40] D. Adler and J. Feinleib, Physical Review B, 2 (1970) 3112-3134.

[41] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann and K. Bange, Physical Review B, 44 (1991) 5927-5930.

[42] C. Kittel, Introducción a la Física del estado sólido, 3^{ra} Edición Editorial Reverte, España, 1997.

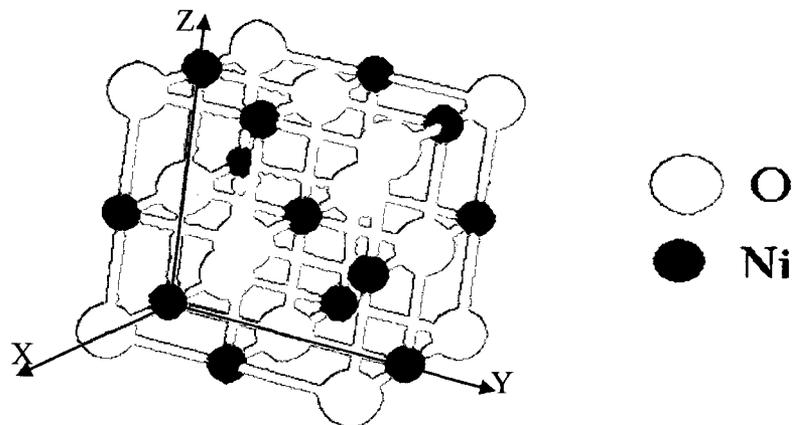


Fig. 2.1 Estructura cristalina del NiO.

2.3 SEMICONDUCTORES

Un material cristalino es un arreglo atómico en tres dimensiones. Para comprender las propiedades y estructuras de los sistemas cristalinos sólidos se requiere un tratamiento cuántico. Según la teoría cuántica, la interacción entre dos orbitales atómicos se representa por la suma de dos funciones de onda que caracterizan los niveles discretos de energía para un electrón en el átomo. La interacción de los estados energéticos depende del acoplamiento de los orbitales, del apantallamiento nuclear de las nubes electrónicas o de las diferentes energías de los orbitales [43].

Si los átomos se agrupan para formar un sólido (una red cristalina), los niveles electrónicos se desdoblán formando nuevos niveles de energía con separaciones entre cada nivel que van disminuyendo a medida que aumenta el número de átomos. El distanciamiento entre los niveles electrónicos puede llegar a ser tan pequeño que conforman sistemas continuos denominados bandas electrónicas.

Algunas bandas de energía estarán completamente llenas y otras lo estarán sólo parcialmente. Se distingue una banda "no conductora" (o banda de valencia) constituida por niveles bajos de energía, donde los electrones están localizados y sin libertad para

[43] M. Gomez, Tesis Msc. Estudio de la fotorespuesta de las películas delgadas de óxido de Titanio obtenidas por sputtering, Universidad Nacional de Ingeniería, 1990.

moverse, y una “banda conductora” en la cual los electrones están ubicados en niveles altos de energía y tienen una amplia libertad para trasladarse de un punto a otro en la estructura del sólido como se muestra en la Figura 2.2. La diferencia entre el nivel de energía ocupado más alto (E_v) y el nivel de energía más bajo desocupado (E_c) se denomina banda prohibida (E_g).

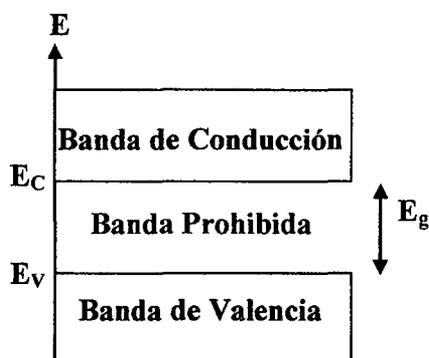


Figura 2.2: Ilustración esquemática de las bandas de energía de un semiconductor.

En el caso de los **metales** estos presentan bandas de energía parcialmente llenas o bandas sobrepuestas, lo que da lugar a que sean altamente conductores de la electricidad, ya que los electrones pueden moverse libremente entre los niveles llenos y vacíos. La conductividad en un metal disminuye cuando la temperatura aumenta debido a que los átomos están vibrando y pueden dispersar a los electrones, se reducirán la trayectoria libre media y la movilidad de los electrones, y aumentará la resistividad. En el caso de los **aislantes** sus bandas electrónicas están completamente llenas o vacías. Los aislantes presentan bandas prohibidas con valores mayores a 4 eV los cuales son mayores a la energía $K_B T$ a temperatura ambiente (donde K_B es la constante de Boltzmann y $T = 300$ K, entonces $K_B T = 0,025$ eV).

En el caso de los **semiconductores** tenemos los semiconductores **intrínsecos** y **extrínsecos**. Los semiconductores en el cual los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como semiconductor intrínseco [44]. En estos semiconductores la

[44] J.P. Kelvey, Física del estado sólido y semiconductores, 9^{na} Edición, Editorial Limusa, Mexico, 1996.

banda prohibida es también mayor a $K_B T$ pero generalmente con valores menores a 2 eV. A diferencia de los metales, los semiconductores aumentan su conductividad con el aumento de la temperatura. En la Figura 2.3 se representan esquemáticamente las bandas de energía de los materiales conductores, semiconductores y aislantes.

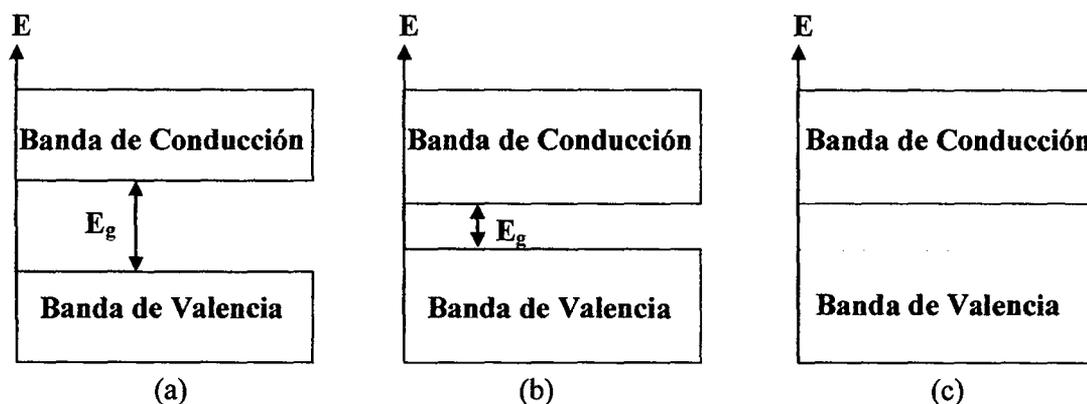


Fig. 2.3: Esquema de los (a) aislantes, (b) semiconductores y (c) metales desde el punto de vista de la teoría de bandas.

A temperaturas altas, los electrones se distribuyen en un amplio rango de niveles. A bajas temperaturas y en especial a 0 K (cero absoluto) los electrones saturan los niveles inferiores.

2.3.1 El nivel de fermi

En el equilibrio térmico los electrones de un sólido obedecen la estadística de Fermi-Dirac. La función de Fermi-Dirac, $f(E)$, describe la probabilidad de ocupación de un nivel E a una temperatura T y está dado por la siguiente expresión:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/K_B T} + 1} \dots\dots\dots(1.1)$$

Donde E es la energía de un nivel particular y E_F es la energía del nivel de Fermi, la probabilidad de que este nivel este ocupado por un electrón es de 1/2.

En un semiconductor intrínscico perfecto el nivel de Fermi se encuentra en el medio de la banda prohibida. La ubicación de este nivel no solo depende de la estructura electrónica y de la temperatura sino también de la presencia de impurezas atómicas que puedan ser introducidas en la red cristalina; en este último caso el nivel de Fermi se ajusta donde se encuentre la neutralidad de carga en el sólido [43].

También el nivel de Fermi puede ser afectado cuando al sólido se le aplica un potencial eléctrico o es iluminado.

2.3.2 Semiconductores tipo N y semiconductores tipo P

Si en una red cristalina perfecta se introducen pequeñas cantidades de impureza específica, la conductividad del material puede cambiar drásticamente, de esta manera producimos semiconductores llamados **extrínscicos**. Las impurezas que contribuyen al aumento de la densidad de electrones en la banda de conducción generan semiconductores denominados **tipo n**. Consideremos los efectos de estas impurezas en el silicio (Si).

La configuración del silicio es $[Ne]3s^2 3p^2$, de modo que tiene cuatro electrones de valencia, si reemplazamos algunos de los átomos de silicio por átomos de fósforo que tiene cinco electrones de valencia y cuya configuración electrónica es $[Ne]3s^2 3p^3$, por cada átomo P que se agrega aparece un estado electrónico nuevo ocupado y adicional en la banda prohibida denominado nivel donador. Este nivel se ubica justo por debajo de la banda de conducción del silicio (Figura 2.4 a). Cada átomo de P utiliza cuatro de sus cinco electrones de valencia para formar enlaces con cuatro átomos de Si vecinos, quedando un electrón extra que necesita liberar para alcanzar su configuración más estable de ocho electrones. La energía térmica es suficiente para que el electrón extra sea transferido a la banda de conducción dejando atrás un ión positivo P^+ inmóvil.

[43] M. Gomez, Tesis Msc. Estudio de la fotorespuesta de las películas delgadas de óxido de Titanio obtenidas por sputtering, Universidad Nacional de Ingeniería, 1990.

Si por otro lado las impurezas producen una disminución de la densidad de electrones (o un aumento de la densidad de huecos) en la banda de valencia, el semiconductor es de **tipo p**. Si ahora reemplazamos algunos átomos de Si por átomos de aluminio (Al) cuya configuración electrónica es $[Ne]3s^2 3p^1$ de manera que tiene tres electrones de valencia, por cada átomo de aluminio que se agrega aparece un estado electrónico desocupado nuevo, denominado nivel aceptor que se encuentra justo por encima de la banda de valencia del Si (Figura 2.4 b), cada átomo de Al utiliza sus tres electrones de valencia para formar enlaces con tres átomos de Si vecinos. La capa externa del Al tratará de capturar un electrón extra de la banda de valencia para conformar una capa estable de ocho electrones. Un electrón se transfiere con facilidad desde la banda de valencia hasta el nivel aceptor formando un ión negativo inmóvil. Cuando esto ocurre, se crea una vacante positiva en la banda de valencia, denominado hueco.

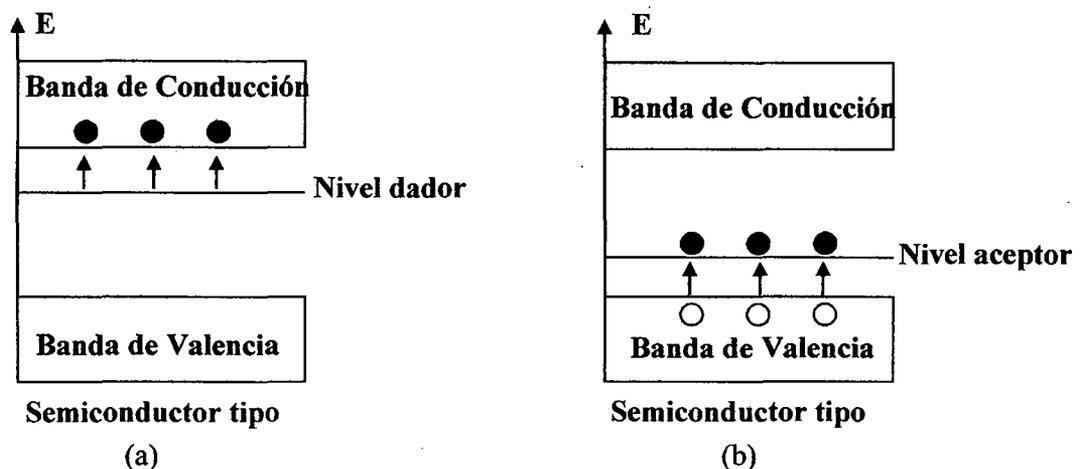


Fig. 2.4. (a) En un semiconductor con átomos dadores (por ejemplo P en Si), el nivel dador se encuentra justo debajo de la banda de conducción. Los electrones (●) son promocionados fácilmente a la banda de conducción, el semiconductor es tipo n. (b) En un semiconductor con átomos aceptores (por ejemplo Al en Si), el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones son promocionados fácilmente al nivel aceptor dejando agujeros positivos (○) en la banda de valencia, el semiconductor es tipo p.

2.4 ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

Los factores geométricos generados en las imperfecciones físicas de los óxidos se aplican de la misma forma que en el caso de los metales [46] por lo que nos referiremos ahora solo al origen de los factores electrónicos.

La estructura de un óxido metálico se concibe como una malla tridimensional ordenada, en la que se alternan los iones metálicos y los de oxígeno. Naturalmente, la proporción de ambos iones debe ser la necesaria para mantener la electronegatividad del conjunto. En la mayoría de los óxidos metálicos perfectamente estequiométricos no circula corriente bajo la aplicación de una diferencia de potencial: son aislantes. Sin embargo, a cierta temperatura algunos óxidos estequiométricos, como el Fe_3O_4 y el Co_3O_4 , manifiestan propiedades conductoras. Estos óxidos semiconductores se denominan óxidos intrínsecos [45].

Los óxidos de metales de transición no conductores pueden transformarse en semiconductores si se altera ligeramente la estequiometría con la inclusión de iones extraños llamados "impurezas" o se producen vacancias en la estructura. Tales óxidos reciben el nombre de semiconductores extrínsecos. Un compuesto no estequiométrico se define como un sólido con un exceso (o déficit) de uno de los iones compuestos de uno de los iones componentes. La diferencia puede detectarse por análisis químico ordinario [45]. En la Figura 2.5a se presenta una estructura de óxido de zinc con átomos de zinc intersticiales. El óxido ya no es estequiométrico, pues contiene mayor número de átomos de zinc que de oxígeno. Si los átomos intersticiales son excitados, ya sea con energía térmica o energía radiante, tienden a ceder un electrón y a cargarse positivamente. El electrón liberado no está localizado, se mueve por la estructura y si se aplica una diferencia de potencial, el sólido manifiesta conductividad.

En estos casos la conductividad aumenta exponencialmente con la temperatura [45], aquí el transporte de corriente se efectúa por el movimiento de cargas negativas

[45] S. E. Droguett, Elementos de catálisis heterogénea, OEA, Washington D.C, 1983.

por lo que se trata de un semiconductor tipo n. Otro grupo de óxidos semiconductores es el llamado tipo p en el cual la conductividad se debe a la migración de cargas positivas. En la Figura 2.5b se muestra el caso típico del **óxido de níquel** con déficit de cationes. Para mantener la electronegatividad algunos iones Ni^{2+} ceden un electrón y toman una carga positiva adicional, transformándose en Ni^{3+} , representado por $Ni^{2+\oplus}$. La carga positiva adicional \oplus recibe el nombre de "hueco positivo" y puede ser intercambiada con otros iones Ni^{2+} de las vecindades, moviéndose así por toda la estructura del cristal. Si se aplica una diferencia de potencial entre los extremos del sólido, el movimiento de los "huecos" sigue una dirección definida y se transforma en corriente eléctrica.

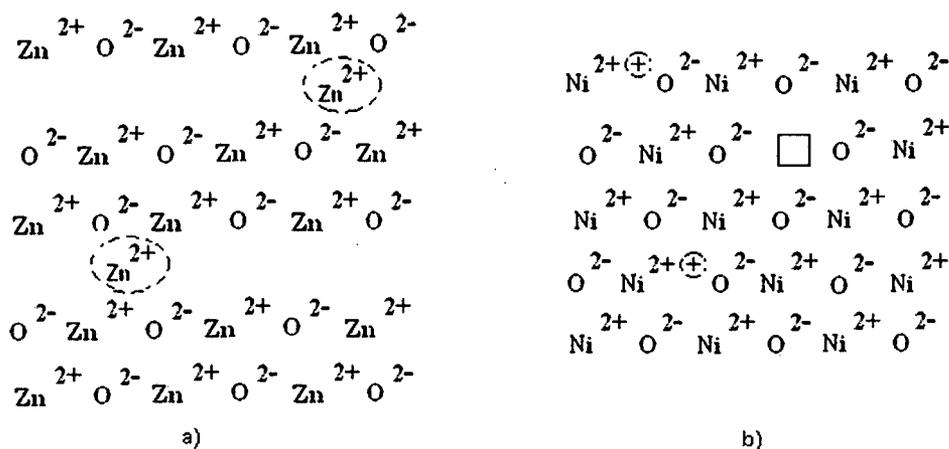


Fig. 2.5 Esquemas de semiconductores extrínsecos: a) tipo n y b) tipo p [46].

2.5 CONTACTO METAL SEMICONDUCTOR

Cuando se ponen en contacto dos sustancias, se produce una redistribución de cargas y, finalmente se alcanza una nueva condición de equilibrio en el cual los niveles de Fermi de las dos sustancias están al mismo nivel [46]. Esta regla es válida no solo para dos metales, sino también para el contacto entre un metal y un semiconductor de tipo n o p.

[46] A. Van Der Ziel, *Electrónica Física del estado sólido*, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

Debido a la redistribución de carga, se formará en el contacto una capa dipolar o bipolar. En un contacto metal – metal, esa capa es siempre causada por *cargas de superficie* en ambos lados del contacto; tal contacto es *ohmico*, puesto que los electrones pueden moverse libremente de un metal al otro. Sin embargo, un contacto metal-semiconductor puede ser *ohmico* o *rectificador*. En este último tipo, la corriente fluye más fácilmente en una dirección que en la opuesta. Se verá que esto está íntimamente relacionado con los diagramas de nivel de energía, electrónicos, de las dos sustancias.

Considérese un contacto entre un metal conductor y un semiconductor tipo n (Figura 2.6). Supóngase que la concentración de donadores en el semiconductor es relativamente grande y que casi todos los donantes están ionizados a la temperatura ambiente. Sea ϕ_m la función trabajo del metal, ϕ_s la función trabajo del semiconductor y χ_s la afinidad electrónica del semiconductor.

Sea, primeramente, el caso $\phi_m > \phi_s$. La situación previa al contacto se muestra en la Figura 2.6a; El nivel de Fermi del semiconductor está ubicado sobre el nivel de Fermi del metal en la cantidad $(\phi_m - \phi_s)$. Luego de establecido el contacto, se produce un intercambio de carga; electrones de la capa de la superficie del semiconductor entran al metal, dejando atrás donadores ionizados, en dicha capa. Después que se ha completado el intercambio de carga, los niveles de Fermi están al mismo nivel, en ambos materiales; esto significa que los niveles de energía en el cuerpo del semiconductor han bajado en la cantidad $(\phi_m - \phi_s)$. En consecuencia se forma una barrera de potencial en la superficie. En el lado del semiconductor, esta barrera es, $(\phi_m - \phi_s)$; en el lado del metal, dado que los niveles de Fermi están al mismo nivel, la barrera se eleva en $(\phi_m - \phi_s) + (\phi_s - \chi_s) = (\phi_m - \chi_s)$. (Figura 2.6b).

Expresada en voltios, la altura de la barrera es:

$$eV_{dif} = (\phi_m - \phi_s) \dots \dots \dots (1.2)$$

La cantidad V_{dif} es conocida como el *potencial de difusión*. El potencial en el interior del semiconductor, medido respecto a la superficie del metal, es V_{dif} .

Esta diferencia de potencial es mantenida por la capa dipolar eléctrica en el contacto. Como la carga positiva en el lado semiconductor del contacto es causada por donadores ionizados, que tienen una densidad mucho menor que la de los átomos ionizados en un metal, y estos donadores están en posiciones fijas, dicha carga no es de *superficie*, sino que está *distribuida cerca de la superficie*. Por esa razón, la capa de superficie de este contacto metal-semiconductor es llamada *capa de carga espacial*.

Debido a la barrera de potencial en el contacto, la capa de superficie es conocida también como la *capa de barrera*. El espesor de esta capa depende de la concentración de donadores ionizados y del valor del potencial de difusión V_{dif} [46].

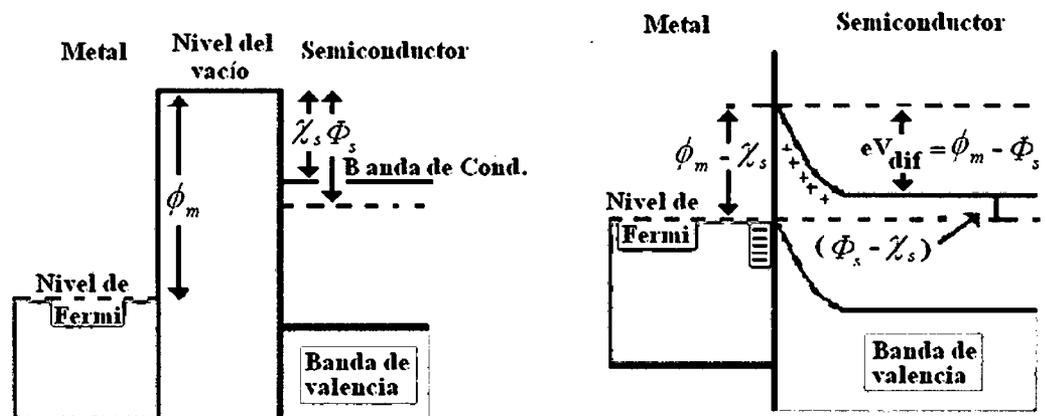


Fig. 2.6. Diagrama de nivel de energía de un contacto metal-semiconductor tipo n con $\phi_m > \phi_s$, donde ϕ_m y ϕ_s son las funciones de trabajo del metal y del semiconductor, respectivamente. (a) Diagrama de nivel de energía antes del contacto. (b) Diagrama de nivel de energía después del contacto. Los niveles de Fermi están ahora a igual nivel; V_{dif} es el potencial de difusión [46].

[46] A. Van Der Ziel, *Electrónica Física del estado sólido*, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

Debido a la agitación térmica, algunos electrones del metal adquirirán suficiente energía para cruzar la barrera de potencial y llegar al semiconductor y algunos electrones del semiconductor tendrán suficiente energía para atravesar la barrera hacia el metal. En equilibrio, esto da origen a corrientes de igual magnitud y de sentido opuesto, I_o , que cruzan la barrera.

Si se aplica al semiconductor una diferencia de potencial $-V$ (Figura 2.7), la barrera no ha cambiado para los electrones que van de izquierda a derecha y, por tanto, tampoco ha cambiado la corriente que circula de derecha a izquierda. Pero, dado que los niveles energéticos en la banda de conducción han sido elevados en una cantidad eV , la barrera para los electrones que van de derecha a izquierda ha sido rebajada en una cantidad eV y, en consecuencia, la correspondiente corriente de izquierda a derecha ha cambiado en el factor $\exp(eV/kT)$. Por consiguiente, la corriente característica es:

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots(1.3)$$

Este es el contacto rectificador para $V \gg kT/e$, la corriente es grande y positiva, para $V \ll -kT/e$, la corriente es pequeña y casi igual a $-I_o$. La primera condición de polarización es llamada *directa* y la segunda *inversa*.

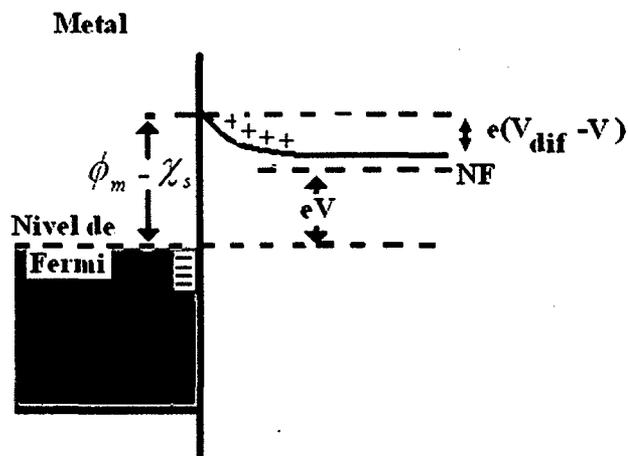


Fig.2.7. Se muestra que el contacto metal-semiconductor de la fig. 1.7 es rectificador. V_{dif} es el potencial de difusión. Se ha aplicado una tensión $-V$ al semiconductor. El nivel de Fermi en el cuerpo del semiconductor se ha desplazado en la cantidad eV [46]

Si $\phi_m < \phi_s$, no se forma una barrera rectificadora. La situación previa al contacto se muestra en la Figura 2.8a; el nivel de Fermi del semiconductor es *inferior* al nivel de Fermi del metal en la cantidad $(\phi_s - \phi_m)$. Al establecerse el contacto, ocurre un intercambio de carga; fluyen electrones desde el metal hacia la capa de superficie del semiconductor. Estos electrones dejan atrás una capa superficial positiva, en el lado metálico de contacto, y originan una carga de superficie negativa en el lado del semiconductor. Por tanto el nivel de Fermi en el cuerpo del semiconductor es elevado en la cantidad $(\phi_s - \phi_m)$ (Figura 2.8b). Si se aplica una tensión V , esta diferencia de potencial no aparece concentrada en el área de contacto, sino que está distribuida a través del cuerpo del semiconductor (Figura 2.8c y 2.8d).

[46] A. Van Der Ziel, *Electrónica Física del estado sólido*, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

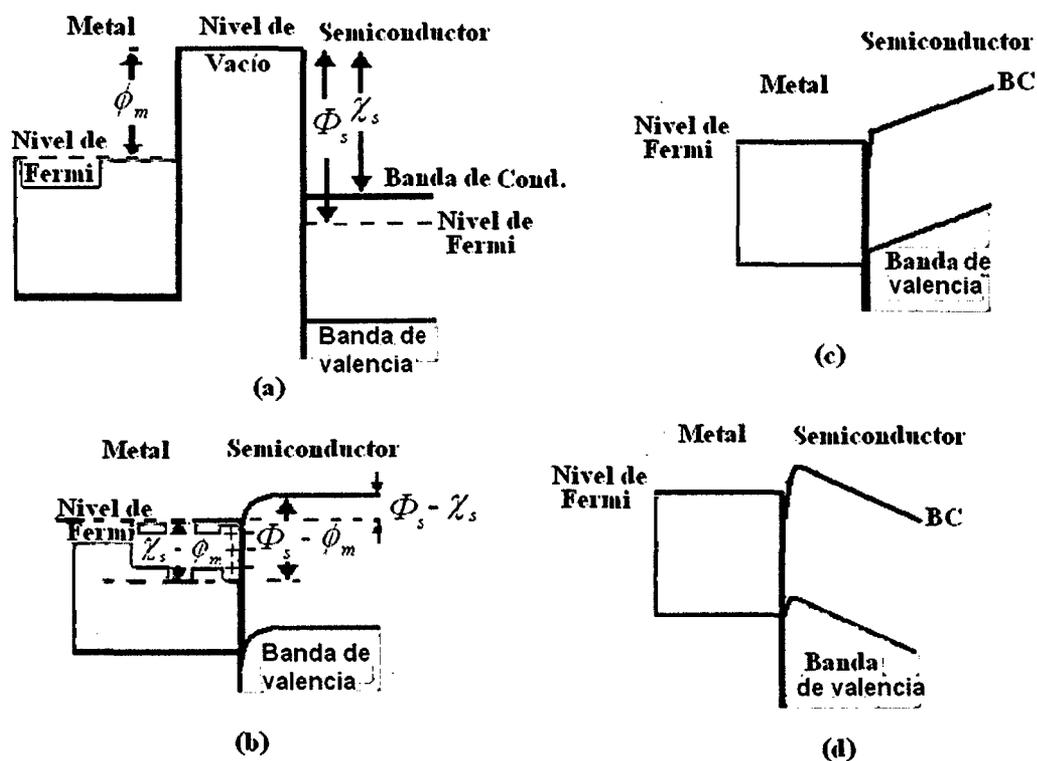


Fig.2.8. Diagrama de nivel de energía de un contacto metal-semiconductor tipo n con $\phi_m < \phi_s$, donde ϕ_m y ϕ_s son las funciones de trabajo del metal y del semiconductor, respectivamente. (a) Diagrama de nivel de energía antes del contacto. (b) Diagrama de nivel de energía después del contacto. Este contacto es óhmico. (c) Se ha aplicado al contacto una tensión negativa. (d) Se ha aplicado al contacto una tensión positiva [46].

Se ve que los electrones pueden atravesar la barrera sin mucha dificultad, especialmente si $(\phi_s - \chi_s)$ es relativamente pequeña. Se puede, pues considerar el contacto como óhmico [47].

Se ha reducido así una regla sencilla para determinar si un contacto metal-semiconductor es de tipo óhmico o de tipo rectificador. El contacto es óhmico si $\phi_m < \phi_s$ y rectificador si $\phi_m > \phi_s$. En un contacto rectificador, cabría esperar que la magnitud de la corriente de saturación I_o disminuya si $\phi_m - \phi_s$ aumenta; si se comparan dos metales, con diferentes valores de ϕ_m , el de mayor valor ϕ_m debería dar el menor valor de I_o .

[46] A. Van Der Ziel, Electrónica Física del estado sólido, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

[47] S.R. Morrison, The Chemical Physics of surfaces, Plenum Press, NY, EEUU, 1978.

Estas predicciones no siempre se cumplen en la práctica. Sucede a menudo (por ejemplo, en diodos de germanio de contacto de punta) que la característica del diodo es casi independiente de la función trabajo del metal. Esto conduce a que el semiconductor puede tener una barrera superficial natural. Una manera en que esto puede ocurrir es que haya un gran número de niveles energéticos, electrónicos, ubicados en la superficie del semiconductor; estos niveles se llaman *estados de superficie*. Muchos de estos estados de superficie están ocupados y debido a los donadores ionizados dejan una carga positiva distribuida, por lo tanto al hacer contacto con metales de diferentes funciones de trabajo, diferentes porciones de los estados superficiales ocupados son vaciadas en el metal; se ve que esto no cambia la barrera de carga espacial en la superficie, Figura 2.9.

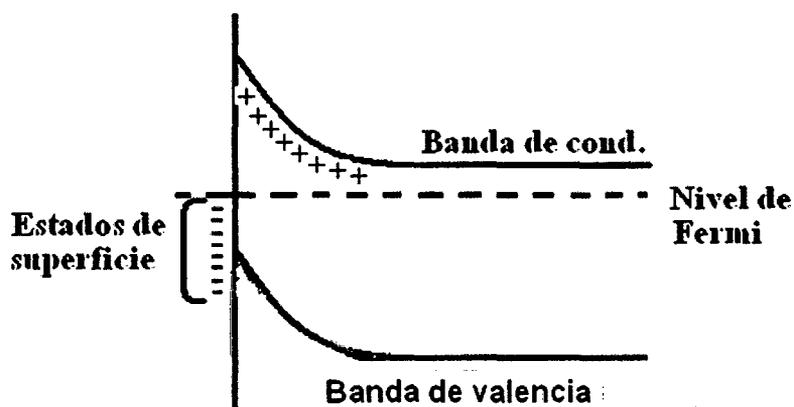


Fig. 2.9. Diagrama de nivel de energía de un semiconductor de tipo n con estados de superficie. Los estados de superficie llenos pueden hacer que un contacto metal semiconductor sea rectificador, aun si la condición $\phi_m > \phi_s$ no es satisfecha [46].

Después de la discusión anterior del contacto metal-semiconductor tipo **n**, la discusión del contacto metal-semiconductor tipo **p** puede abreviarse. Sean, nuevamente, ϕ_m la función trabajo del metal, ϕ_s la función trabajo del semiconductor y E_s el potencial respecto de la banda de valencia por debajo del nivel de vacío. En este caso, el contacto es rectificador si $\phi_m < \phi_s$ y óhmico si $\phi_m > \phi_s$.

[46] A. Van Der Ziel, *Electrónica Física del estado sólido*, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

Considérese, primeramente el caso $\phi_m > \phi_s$. La situación previa al contacto se muestra en la Figura 2.10a; el nivel de Fermi en el semiconductor está sobre el nivel de Fermi del metal en la cantidad $(\phi_m - \phi_s)$. Después que se establece el contacto, se produce un intercambio de carga; fluyen electrones desde el semiconductor, los que dejan atrás una carga superficial positiva (debida a los huecos) en el semiconductor y originan una carga superficial negativa en el lado del metal. Por tanto, el nivel de Fermi en el semiconductor baja en la cantidad $(\phi_m - \phi_s)$ (Fig. 2.10b). El movimiento de huecos desde el semiconductor hasta el metal es fácil y su neutralización es casi instantánea (debido a la alta concentración de electrones en el metal); con tensión aplicada de polaridad opuesta, los electrones de la banda de valencia del metal pueden moverse fácilmente hasta el semiconductor. Así, pues, el contacto es óhmico.

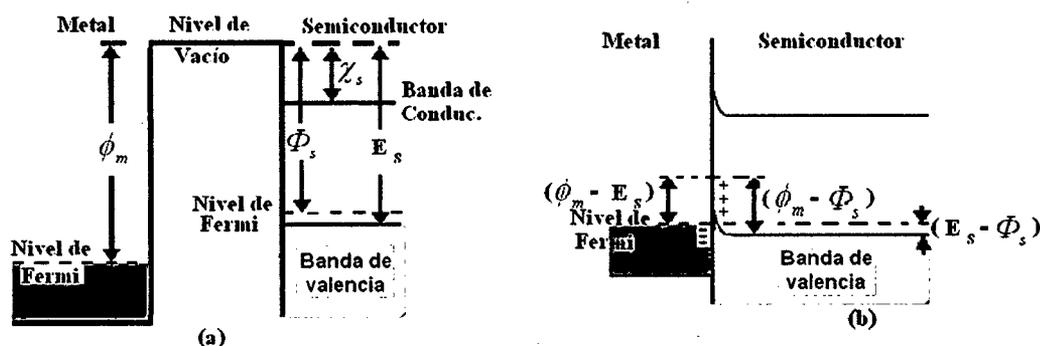


Fig. 2.10. Diagrama de nivel de energía de un contacto metal-semiconductor tipo p. (a) Diagrama de nivel de energía antes del contacto. (b) Diagrama de energía después del contacto, si $\phi_m > \phi_s$. El contacto es óhmico [46].

Se considera ahora el caso $\phi_m < \phi_s$. Sea nuevamente E_s el potencial respecto a la banda de valencia, por debajo del nivel de vacío y supóngase que todas las impurezas están ionizadas. Antes de establecer el contacto el nivel de Fermi del semiconductor es inferior al del metal en la cantidad $(\phi_s - \phi_m)$. Después del contacto, hay flujo de electrones desde el metal hacia el semiconductor hasta que se igualan ambos niveles de Fermi. La capa de superficie del semiconductor queda, así, cargada negativamente y, dado que esta carga negativa es causada por la ocupación de los

[46] A. Van Der Ziel, *Electrónica Física del estado sólido*, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

niveles de los aceptores, la carga está distribuida a través de una capa de carga espacial de espesor d . Como los niveles energéticos en el cuerpo del semiconductor han sido elevados en una cantidad $(\phi_s - \phi_m)$, la barrera de superficie para los huecos en el lado del semiconductor es: (Figura 2.11):

$$\phi_s - \phi_m = eV_{dif} \dots\dots\dots(1.4)$$

Donde: V_{dif} es, de nuevo, el potencial de difusión; el potencial del interior del semiconductor, medido respecto a la superficie del metal, es $-V_{dif}$. La barrera de potencial para los huecos del lado metálico del conductor es, por tanto,

$$(\phi_s - \phi_m) + (E_s - \phi_s) = (E_s - \phi_m) \dots\dots\dots(1.5)$$

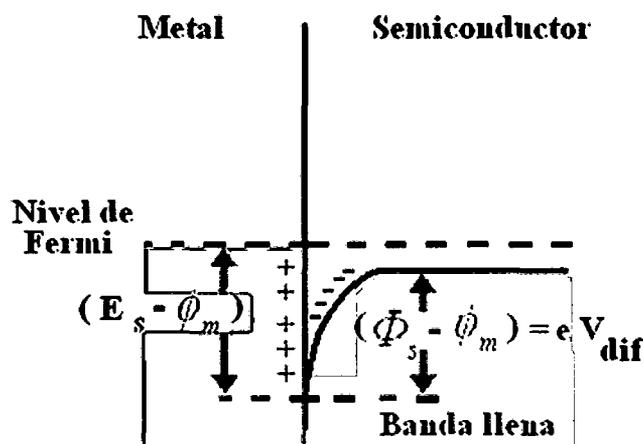


Fig. 2.11. Diagrama de nivel de energía de un contacto metal-semiconductor tipo p si $\phi_m < \phi_s$; V_{dif} es el potencial de difusión. No hay tensión aplicada [46].

Debido a la agitación térmica, algunos huecos del semiconductor ganarán suficiente energía para cruzar la barrera de potencial hasta el metal y algunos de los electrones generados térmicamente en el metal tendrán suficiente energía para cruzar hasta el semiconductor y ocupar un nivel aceptor. Se originan así dos corrientes iguales y opuestas I_o que cruzan la barrera.

[46] A. Van Der Ziel, Electrónica Física del estado sólido, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

Si se aplica una tensión V , al semiconductor (Figura 2.12), la corriente de huecos que fluye de izquierda a derecha no ha cambiado; sin embargo, la corriente de huecos que fluye de derecha a izquierda ha cambiado por un factor $\exp(eV/kT)$ y, por tanto, la altura de la barrera para los huecos que van de derecha a izquierda ha sido rebajada en dicha cantidad. En consecuencia, si la dirección de derecha a izquierda se toma como el sentido positivo para la corriente, la característica será:

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots(1.6)$$

Como antes, éste es un contacto rectificador.

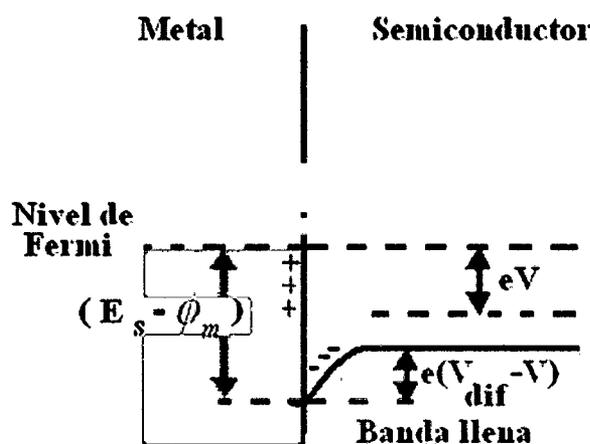


Fig. 2.12. Diagrama de nivel de energía de un contacto metal-semiconductor tipo p si $\phi_m < \phi_s$; V_{dif} es el potencial de difusión, hay una tensión $V > 0$ aplicada al semiconductor. El nivel de Fermi en el cuerpo del semiconductor se ha desplazado en la cantidad eV [46].

2.6 PROCESOS DE ADSORCIÓN SOBRE UNA SUPERFICIE SÓLIDA

Cuando una partícula gaseosa choca contra una superficie sólida, puede ocurrir que simplemente rebote o que quede retenida temporalmente en la superficie y se desprenda después de un tiempo. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación: los gases quedan un tiempo adheridas al sólido y posteriormente se desprenden. En consecuencia, existe una mayor

[46] A. Van Der Ziel, *Electrónica Física del estado sólido*, Editorial prentice-Hall Internacional, España, 1972.

concentración de gas en la superficie del sólido que en el centro del volumen sólido, este fenómeno recibe el nombre de “**adsorción**”. Si el gas retenido ingresa al volumen del sólido el fenómeno se llama “**absorción**” [45]. La sustancia adsorbida se llama adsorbato, el cuerpo cuya superficie adsorbe se dice que es el adsorbente. La desorción es el proceso inverso a la adsorción, es decir la separación de las sustancias que antes se habían retenido.

La retención de las partículas gaseosas puede atribuirse, en una primera aproximación, a las fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces de los átomos superficiales. Si se considera un átomo o ión en el centro de un sólido cristalino, es razonable suponer que está sometido a fuerzas de atracción simétricas alrededor de su campo. En cambio, si el átomo se encuentra en la superficie está expuesto sólo a las fuerzas de atracción de los átomos afines ubicados en el centro del sólido. Tales fuerzas dan lugar a una resultante que tiende a llevar al átomo hacia el interior de la masa del sólido. Esta falta de compensación de las fuerzas superficiales genera una atracción sobre aquellas partículas ubicadas más allá de los límites del sólido. La adsorción se produce con desprendimiento de energía (proceso exotérmico). El calor liberado por mol de gas adsorbido, Q , recibe el nombre de calor de adsorción y depende de varios factores como la naturaleza del sólido y del adsorbato, la temperatura a que se efectúa la adsorción y el lugar en la superficie donde llega el adsorbato [45].

Podemos clasificar la adsorción en adsorción Física, adsorción Química y adsorción Iónica.

[45] S. E. Droguett, Elementos de catálisis heterogénea, OEA, Washington D.C, 1983.

2.6.1 Adsorción Física

La adsorción física o fisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre el gas y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe el nombre también de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor [45].

La variación de energía potencial al acercarse un gas al sólido puede representarse en forma esquemática por una curva de potencial de Lennard-Jones, como la que se muestra en la Figura 2.13. Se observa una reducción de la energía a medida que el adsorbato se acerca a la superficie, el sistema libera energía. Al alcanzar la distancia r_e , la energía liberada corresponde al calor de la adsorción física.

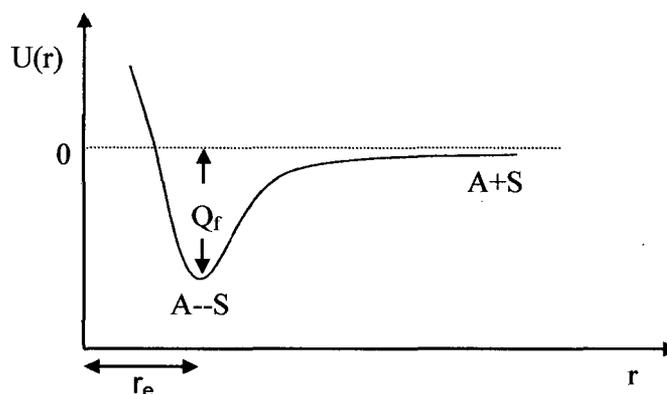


Figura 2.13: Variación de la energía potencial al acercarse un gas al sólido.

2.6.2 Adsorción Química

Es el fenómeno por el cual una sustancia es atraída por fuerzas de intercambio o fuerzas químicas, especialmente enlaces covalentes de diferentes tipos. Una especie quimiadsorbida puede interactuar más fuertemente con el sólido y la interacción es

[45] S. E. Droguett, Elementos de catálisis heterogénea, OEA, Washington D.C, 1983.

mejor descrita como la formación inicial de una nueva fase, que puede ser vista como el punto donde los átomos de superficie del adsorbente cambian los enlaces del sólido reemplazándolos por enlaces del adsorbato [27].

La energía de enlace puede tener valores del orden de 1,0 eV. La quimisorción puede ser rápida o lenta y puede ocurrir debajo o sobre la temperatura crítica del adsorbato. Esto lo diferencia cualitativamente de la adsorción física; el gas que es quimisorbido puede ser difícilmente removido y la desorción puede estar acompañado por cambios químicos en la superficie del adsorbente [27].

2.6.3 Adsorción iónica

Este tipo de adsorción se produce cuando electrones libres de la banda de conducción o huecos libres de la banda de valencia de un sólido son capturados o transferidos por una especie superficial. Este proceso de transferencia de electrones libera energía en el caso de ionadsorción [28]. Aquí el electrón no es compartido como en el caso de enlace covalente. La Figura 2.14 muestra la formación de O_2^- por ionadsorción.

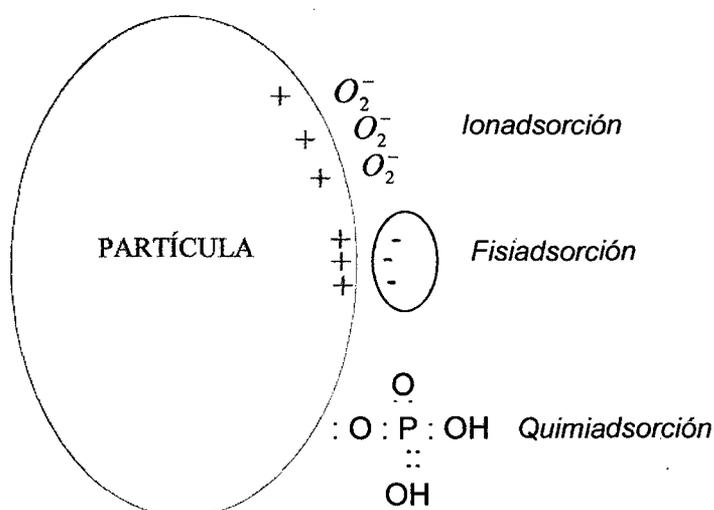


Figura 2.14: Tipos de adsorción sobre una partícula.

[27] L. Reyes, tesis de Licenciatura, estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sinterizado, Universidad Nacional de Ingeniería (2000).

En los cálculos semicuantitativos realizados por Green y Lee [47], en un ciclo de energía donde es examinado un electrón que es removido del sólido y colocado en un átomo externo, y donde al ión resultante se le permite aproximarse a la superficie, los cálculos de cambio de energía muestran que en el caso de ionadsorción pura acontece raramente para la adsorción de gases. Según estos cálculos aplicados a un semiconductor típico solamente las moléculas de oxígeno tienen la suficiente afinidad electrónica para tomar un electrón de la banda de conducción. La modificación de Green y Lee a la teoría consiste en incluir un efecto electrostático (Madelung) mejorando la situación de algún modo. El efecto Madelung es un efecto puramente electrostático que ocurre en un sólido iónico.

En el caso de ionadsorción donde el enlace adsorbato-átomo superficial no está localizado, es decir el nivel de energía del estado superficial puede estar en la región de la banda de conducción, el gap de energía o la de la banda de valencia del sólido, dependiendo de las propiedades químicas o del sistema redox y del sólido: el adsorbato actúa como un estado superficial capturando electrones o huecos y se adsorbe en la superficie por fuerzas electrostáticas. La ionización es de particular importancia en sensores de gas, particularmente en la ionadsorción de especies de oxígeno en las formas de O_2^- y O^- .

2.7 MECANISMOS DE SENSADO DE LOS SENSORES SEMICONDUCTORES.

En esta parte veremos el funcionamiento de los sensores de gases semiconductores. Los óxidos metálicos usados como elemento sensible en un sensor de gas semiconductor tiene un ancho de gap típico de los aislantes, pero poseen conductancias en el rango de semiconductores. La razón de este comportamiento radica en que son introducidos estados electrónicos, defectos puntuales tales como: vacancia, átomos intersticiales o sustitucionales. En presente trabajo se estudió el

[47] S.R. Morrison, The Chemical Physics of surfaces, Plenum Press, NY, EEUU, 1978.

óxido de níquel, NiO, el cual es un semiconductor tipo p debido a su no estequiometría y tiene un ancho de banda entre 3,6 y 4,0 eV [39].

Los posibles mecanismos del sensor de gas semiconductor por el cual la atmósfera gaseosa afecta la conductancia de un óxido metálico tipo n fueron revisados por Romppainen [31]. Estos mecanismos de sensores son:

1. **Oxidación/reducción de un semiconductor.** Los gases participan en una reacción de defecto que altera la estequiometría de la superficie o del sólido, donde el estado electrónico nativo donador dominante es un defecto estequiométrico, la concentración del gas se refleja en la estructura electrónica y concentración de portadores de carga del material.
2. **Intercambio iónico.** Como resultado del intercambio iónico entre el gas y el semiconductor se forma una capa superficial el cual tiene una estructura y conductividad que difiere del material base.
3. **Adsorción de gas directa.** Una molécula de gas es adsorbida a la superficie del material y actúa como un centro que atrapa electrones de la banda de conducción o dona electrones a la banda de conducción.
4. **Reacciones superficiales con las especies adsorbidas** Un gas, inicialmente oxígeno, es pre-adsorbido a la superficie del material, atrapando electrones de la banda de conducción. Las reacciones superficiales de oxidación o reducción de los gases pueden incrementar o disminuir el número de electrones atrapados en la superficie.

Existen evidencias experimentales que cada uno de los mecanismos expuestos pueden prevalecer o al menos estar presentes en la combinación gas/material sensible bajo ciertas condiciones.

En el caso de los sensores semiconductores el mecanismo dominante para la detección en una atmósfera que contiene oxígeno es la adsorción/desorción. El oxígeno

[39] H. Sato, T. Minami, S. Takada y T. Yamada, Thin Solid Films, 236 (1993) 27-31.

es preabsorbido a la superficie del material atrapando electrones de la banda de conducción, la cantidad de oxígeno adsorbido es controlado por la concentración de oxígeno y la cantidad de gas reductor.

Los mecanismos anteriores también se da en los casos en que el óxido semiconductor sea de tipo p. En el caso del óxido de níquel NiO es un compuesto no estequiométrico que muestra un comportamiento típico de un semiconductor tipo p. En condiciones normales, el oxígeno quimiadsorbido en el material atrapa electrones del nivel aceptor, dejando un nivel aceptor libre lo que genera un hueco adicional por lo que aumenta la conductividad (conducción de huecos) disminuyendo la resistencia del semiconductor, cuando este oxígeno reacciona con un gas reductor, la conductividad en el semiconductor disminuye por lo que aumenta la resistencia del semiconductor. En la tabla N° 2.1 [30] se muestran diferentes óxidos semiconductores cuya conductividad eléctrica responde al cambio de la composición que lo rodea.

Tabla N° 2.1

Materiales sensitivos de óxidos metálicos semiconductores de sensores de gases [30]

Material sensor	Gas detectado	Semiconductor tipo
SnO ₂	O ₂ , H ₂ , CO, H ₂ S, CH ₄	n
WO ₃	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n
ZnO	O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₄	n
In ₂ O ₃	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂	n
Cu ₂ O	O ₂	p
TiO ₂	O ₂ , H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄	n

La adsorción de especies de oxígeno en la interfase gas/superficie tomando electrones forman O^- y O^{2-} [47] los cuales normalmente existen en equilibrio en la superficie de los óxidos semiconductores. Los oxígenos adsorbidos en la forma de O^- y O_2^- son normalmente adsorbidos o desorbidos a 150 °C mientras que O^- y O^{2-} son

[30] J. Solis V. Tesis Msc. Estudio de las propiedades como sensor de gas del α -nWO₄, Universidad Nacional de Ingeniería (1995).

[47] S.R. Morrison, The Chemical Physics of surfaces, Plenum Press, NY, EEUU, 1978.

adsorbidos o desorbidos por encima de 150 °C. Los defectos puntuales, tales como iones intersticiales y vacancias de oxígeno en la región superficial tienen un efecto pronunciado en la desorción de oxígeno. Dependiendo de la temperatura se presentan diversos tipos de interacciones entre el gas y la superficie del semiconductor como se muestra en la Figura 2.15 para el caso del ZnO [30]. Allí se observa la desorción térmica de la superficie del ZnO (1010) después de interaccionar con el oxígeno. Una situación semejante se presenta para la mayoría de óxidos semiconductores, en el gráfico se puede observar los rangos típicos de temperatura que corresponden a los diferentes procesos de desorción de oxígeno debido a: adsorción física (a), adsorción química (b) reacciones con los defectos superficiales (d) y reacciones con los defectos de la red cristalina (e). En el primer ciclo de calentamiento de la superficie, se observa una desorción adicional de oxígeno (c) y aproximadamente la misma cantidad de Zn es desorbido en la superficie. El pico de desorción (c) no se vuelve a observar en los otros ciclos de adsorción/desorción. Esta desorción es producida por los sitios superficiales irregulares que dejan de serlo después de este proceso.

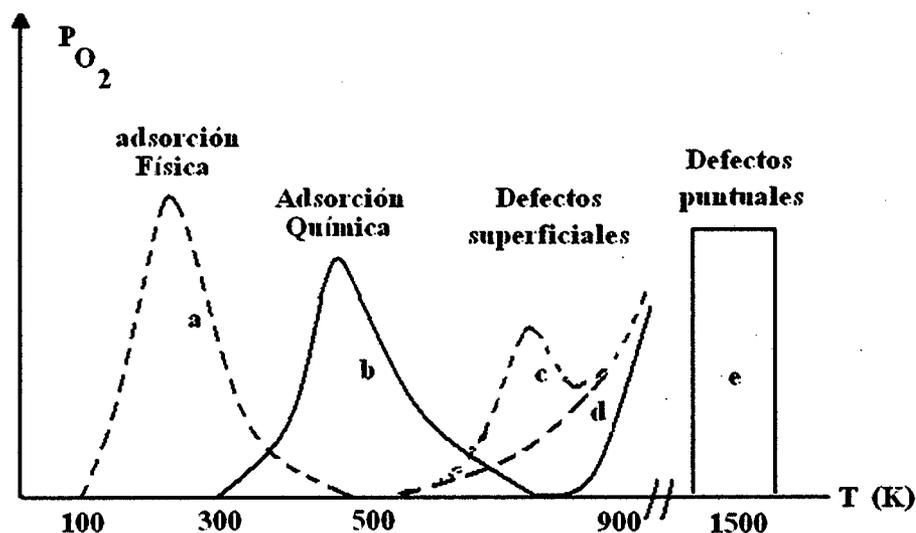


Fig. 2.15 Espectro característico de la desorción de oxígeno molecular sobre ZnO [30].

[30] J. Solís V. Tesis Msc. Estudio de las propiedades como sensor de gas del α -nWO₄, Universidad Nacional de Ingeniería (1995).

La adsorción química puede ser con adsorción donadora (E_D) o aceptora (E_a) de electrones dependiendo del tipo de gas, por lo que el comportamiento de la conductancia de las películas delgadas expuesta a determinado gas puede aumentar o disminuir según el tipo de gas (oxidante o reductor) y el tipo de semiconductor (n o p).

La introducción del oxígeno al sistema causará un movimiento de las vacancias del sólido a la superficie, es decir hay una difusión de defectos, este efecto a temperaturas elevadas se hace dominante en el material mientras que para temperaturas de 500 K, el gas interactúa lentamente con los defectos de la red cristalina y la difusión de vacancias es pequeña. Para temperaturas próximas a los 800 K dominan las reacciones con los defectos superficiales, de modo que sólo intervienen las propiedades superficiales del material. La operación de estos sensores se pueden definir como tipo n o p. Las especies al adsorberse toman electrones para formar O^- , O_2^- y O^{2-} . Si la corriente es transportada por los electrones de la banda de conducción (semiconductor tipo n), entonces tendremos menos portadores y la conductancia disminuirá. Si la corriente es transportada por los huecos de la banda de valencia (semiconductor tipo p) más portadores serán generados cuando los electrones son tomados por las especies de oxígeno adsorbido y la conductividad aumentará. La tabla N° 2.2 muestra el comportamiento operacional de los materiales sensores [30].

Tabla N° 2.2

Clasificación operacional de los materiales sensores [30]

Semiconductor	Condiciones oxidantes	Condiciones reductoras
Tipo n	La resistencia aumenta	La resistencia disminuye
Tipo p	La resistencia disminuye	La resistencia aumenta

[30] J. Solis V. Tesis Msc. Estudio de las propiedades como sensor de gas del α -nWO₄, Universidad Nacional de Ingeniería (1995).

2.7.1 Interfase sólido-gas (transferencia de carga)

Cuando la interacción entre las moléculas o átomos adsorbidos y la superficie sólida involucra transferencia de carga electrónica, los fenómenos de frontera pueden explicarse análogamente al estudio de contactos entre sólidos y la existencia de estados superficiales [26]. Cuando estas dos fases se ponen en contacto, las diferencias iniciales de energías libres de los electrones (niveles de Fermi en el sólido, afinidad electrónica en los átomos o moléculas del gas) dan como resultado un flujo de electrones a través de los límites del contacto. La energía potencial asociada como resultado de la acumulación del exceso de carga aumenta la energía del sistema aceptor hasta que se iguale a la energía libre o nivel de Fermi del sistema donador [26].

El número de portadores de carga es transferida para alcanzar el equilibrio y depende de la diferencia inicial entre los niveles de energía y del valor de energía potencial asociado como resultado de la acumulación progresiva de carga como se muestra en la Figura 2.16. Como la ionosorción de moléculas está asociada con la transferencia de carga, tal proceso envuelve a moléculas del gas sobre el sensor [26], el cual puede ser comparado con un contacto de materiales análogamente con los procesos superficiales entre un contacto metal-semiconductor estudiado anteriormente.

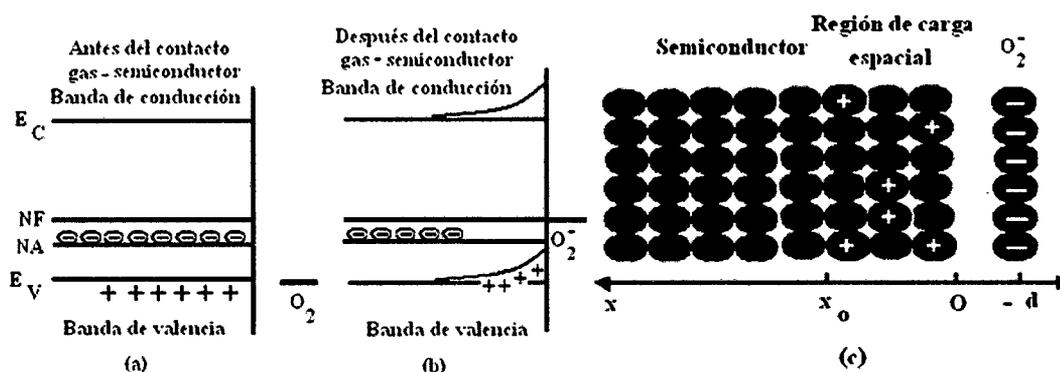


Fig. 2.16 Diagrama energético que muestra la distorsión de las bandas debido a los estados superficiales [27].

[26] C. Luyo, Monografía Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas delgadas de dióxido de estaño preparadas por la técnica spray y sol-gel, Universidad Nacional de Ingeniería (2003).

[27] L. Reyes, tesis de Licenciatura, estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sinterizado, Universidad Nacional de Ingeniería (2000).

Consideremos que la densidad de carga espacial en el semiconductor tipo p es constante con $(N_a \text{ átomos})/(\text{unidad volumen})$ completamente ionizados, con $(p \text{ huecos})/(\text{unidad de volumen})$. Por la condición de neutralidad de las cargas tenemos

$$N_d + p = N_a + n \dots\dots\dots(1.7)$$

Como el semiconductor es tipo p entonces la concentración de átomos donadores es despreciable, por lo que la ecuación anterior será

$$p = N_a \dots\dots\dots(1.8)$$

Cerca de la superficie los electrones de los estados aceptores (N_a) son capturados por los estados superficiales produciendo una carga positiva eN_a , entonces las condiciones de frontera para la densidad de carga en la región de carga espacial y en el volumen son:

$$\begin{aligned} \rho &= e N_a & x < x_o \\ \rho &= 0 & x > x_o \end{aligned} \dots\dots\dots(1.9)$$

donde ρ es la densidad de carga en la región, y x_o es la profundidad en el semiconductor de la región de carga espacial. Reemplazando en la ecuación de Poisson tenemos:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{eN_a}{\epsilon\epsilon_o} \dots\dots\dots(1.10)$$

donde ϕ es la función potencial en la región de carga espacial y considerando las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \phi, & \quad E \neq 0 & 0 \leq x \leq x_o \\ \phi = \phi_o, & \quad E = 0 & x > x_o \end{aligned} \dots\dots\dots(1.11)$$

Donde ϕ_o es el potencial constante en el volumen del semiconductor, y E es el campo eléctrico en el semiconductor. Resolviendo la ecuación (1.10), y teniendo en consideración las condiciones de contorno de la ecuación (1.11) obtenemos el potencial que es de la forma:

$$\phi_b - \phi = \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0}(x - x_o)^2, \quad V = \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0}(x - x_o)^2 \dots\dots\dots(1.12)$$

Definiendo $V = \phi_b - \phi$, como el potencial que tiene como referencia el potencial en el volumen. Si tomamos $x_o = 0$ (potencial en la superficie) tendremos:

$$V_s = \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0} x_o^2 \dots\dots\dots(1.13)$$

Esto pone de manifiesto que la deflexión en las bandas de energía es proporcional al cuadrado de la distancia en la región de carga espacial como se muestra en la Figura 2.16b, donde eV_s es la altura de la barrera energética en la banda de conducción entre el volumen y la superficie. Si un hueco quiere llegar a la superficie tiene que tener la suficiente energía para vencer la barrera de potencial eV_s .

Ahora podemos realizar alguna descripción de cómo afecta la barrera de potencial creada en los bordes de grano, a la conductividad eléctrica entre agregados de partículas en función del tamaño de partícula como se muestra en la Figura 2.17.

La porosidad de las películas permite que el gas tenga acceso a las interconexiones intergranulares, por esta razón, una región de carga espacial es creada alrededor de cada grano, la región de carga espacial está determinada por la concentración del gas y la característica dieléctrica del material [29]. Por lo tanto la conductividad eléctrica y el mecanismo de sensado del sensor dependerá de los bordes de grano, y los cuellos de enlace que se forman entre los granos.

En la Figura 2.17a el diámetro de la partícula es mucho mayor que la región de carga espacial, este es el modelo de cuello cerrado de las interconexiones intergranulares en el cual la región de carga espacial abarca todo el cuello de enlace impidiendo la movilidad de los huecos entre los granos, por lo que la resistencia es

[29] A. Peña, Monografía, Fabricación y caracterización de sensores de gas basados en películas delgadas de NiO, Universidad Nacional de Ingeniería (2006).

controlada por las barrera de potencial, para que los huecos puedan pasar al otro grano deben de vencer la barrera de potencial eV_s en los contactos intergranulares. Aquí la conductancia es activada por una energía igual a eV_s donde V_s depende de la cantidad de oxígeno adsorbido, y de la presión parcial de oxígeno, el valor de la conductancia está dado por [28]:

$$G = G_o e^{\frac{eV_s}{KT}} \dots\dots\dots(1.14)$$

donde G_o incluye los factores de volumen y factores geométricos

En la Figura 2.17b se muestra el caso de interconexiones intergranulares de cuello abierto, ahora la región de carga espacial no abarca todo el cuello de enlace por lo que los huecos en este caso pueden moverse libremente por la región no afectada por lo tanto la resistencia en este caso no solo depende de la barrera de potencial si no, que también de la conductividad del sensor. Cuando el diámetro medio de la partícula es mucho menor que la región de carga espacial Figura 2.17c las partículas son cubiertas por la región de carga espacial y las bandas pueden ser consideradas prácticamente planas aquí el control de la conductividad eléctrica es gobernada por el movimiento del nivel de Fermi.

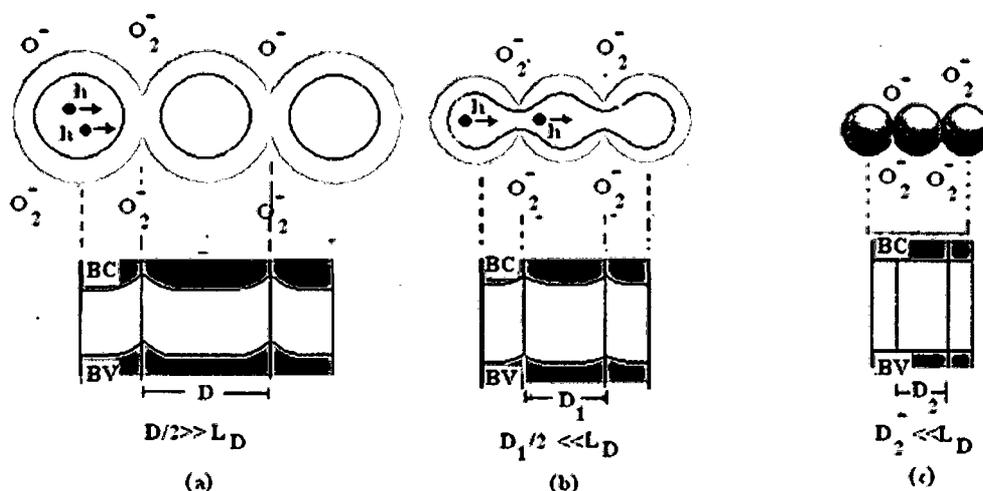


Figura 2.17 Perfil de la banda de conducción [27].

[27] L. Reyes, tesis de Licenciatura, estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sinterizado, Universidad Nacional de Ingeniería (2000).

[28] J. Morales, Tesis de licenciatura, Estudio de las películas de ZnO como detector de vapor de etanol, Universidad Nacional de Ingeniería (2000).

La formación de barreras de potencial por absorción de oxígeno son sensibles a la concentración de estas especies adsorbidas. Por lo tanto si ingresamos un gas que interactúe con estos oxígenos adsorbidos se modifica así la altura de la barrera de potencial y consecuentemente la conductividad eléctrica en estos materiales. Como se muestra en la Figura 2.18 para un semiconductor tipo p.

El oxígeno al adsorberse sobre el semiconductor atrapa electrones del nivel aceptor, se tiene por lo tanto un movimiento de portadores de carga de la banda de valencia (huecos) lo que da origen a una acumulación de capas superficial de estos portadores de carga aumentando la conducción (disminución de la resistencia), luego cuando ingresa el gas reductor R reacciona con los oxígenos adsorbidos, disminuyendo la conducción y aumentando por lo tanto su resistencia.

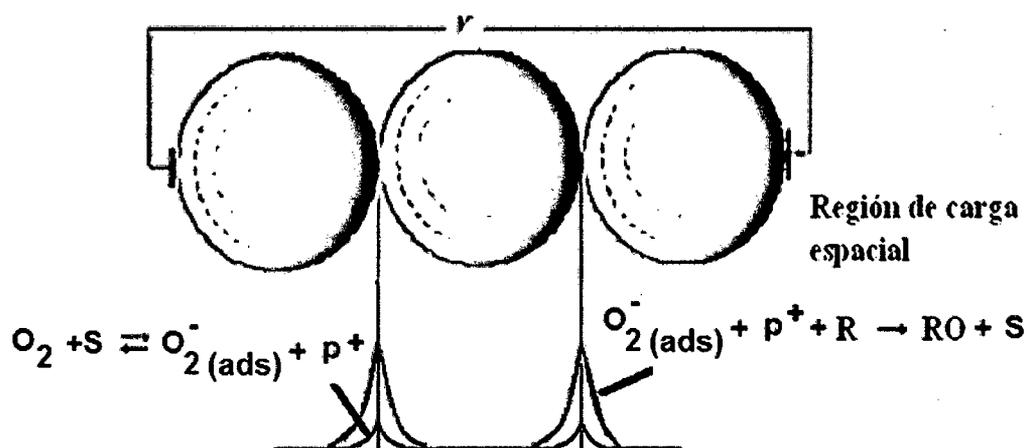


Fig. 2.18 Variación de la barrera de potencial debido a la interacción con los oxígenos adsorbidos.

CAPÍTULO III
TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 EQUIPO DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO)

Las películas de nanopartículas de NiO se fabricaron por la técnica de evaporación reactiva avanzada usando el equipo (ULVAC Ltd, Japón) del Laboratorio Ångstrom de la Universidad de Uppsala capaz de producir partículas ultrafinas, el diagrama esquemático del equipo se muestra en la Figura 3.1.

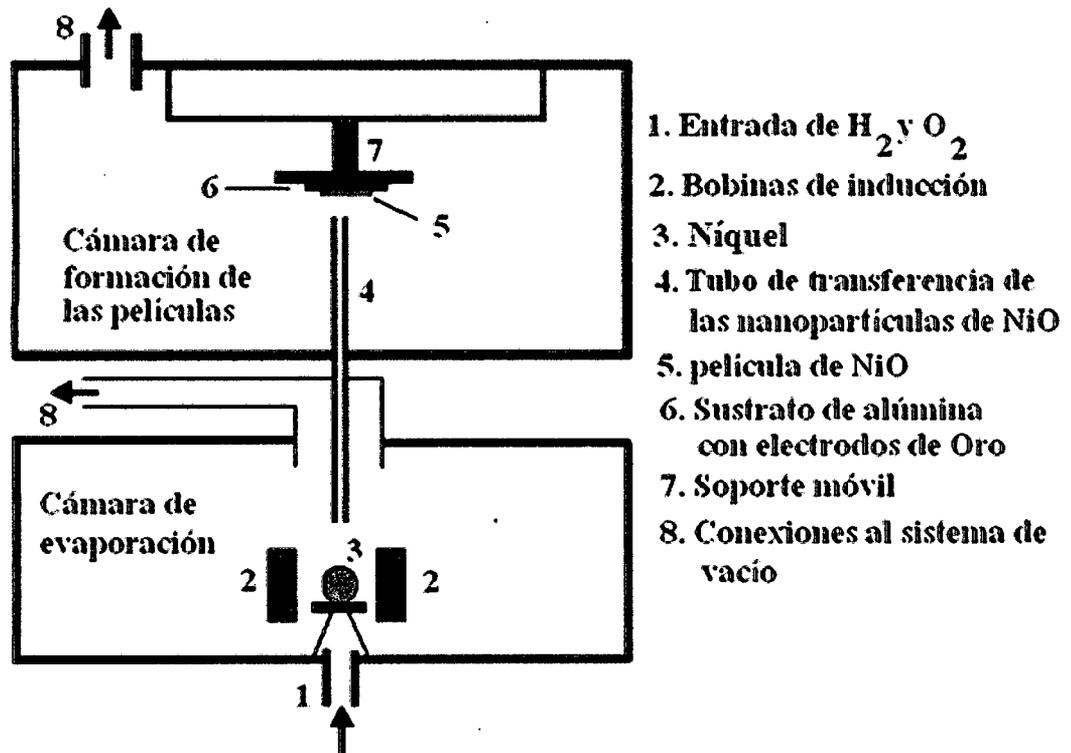


Fig. 3.1. Diagrama esquemático del equipo de fabricación de las películas de NiO (ULVAC).

El equipo consta de dos cámaras una de evaporación y la otra de formación de las películas; en la cámara de evaporación se coloca el metal (3) el cual se encuentra en el interior de la bobina de inducción de cobre Cu (2), debajo del metal se encuentra la entrada del flujo de gases helio (He_2) y oxígeno (O_2) (1). Al hacer circular corriente alterna a través de las bobinas estas se calientan a una temperatura mayor a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y por transferencia de calor calientan al metal hasta el punto de sublimarla o evaporarla. Cuando el metal es sublimado o evaporado esta se oxida por la presencia del oxígeno, este vapor oxidado es transportado por el tubo de evacuación (4) hacia la cámara de formación de las películas debido a las diferencias de presiones entre las dos cámaras. El enfriamiento producido por los gases en la cámara de evaporación hace que los primeros cluster de átomos y partículas ultrafinas alcancen la condensación y sean transportadas luego hacia el sustrato de alúmina (6) a altas velocidades (cientos de m/s) formándose de esta manera las películas. Las partículas aglomeradas y el exceso de gas es removido por (8).

En nuestro caso para la formación de las películas de nanopartículas de NiO se usó una esferita de Níquel de alta pureza de 10 mm de diámetro, luego de variar la presión en la cámara, la corriente en la bobina y la relación de flujo de He y O_2 se encontraron las condiciones óptimas de fabricación, estas condiciones se muestran en la Tabla 3.1. Del set de películas obtenidas algunas recibieron tratamiento térmico entre 100 y $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h.

Tabla 3.1

Parámetros de fabricación de las películas de NiO.

Presión Cámara de evaporación (mBar)	Potencia en la Bobina kW	Corriente a través de la Bobina A	flujo He l/min	flujo O_2 l/min	Temperatura de evaporación del Níquel $^\circ\text{C}$
30	2,3	40	10	1	~1350

3.2 SUSTRATO DE ALÚMINA CON ELECTRODOS DE ORO SOBRE EL CUAL SE OBTIENEN LAS PELÍCULAS DE NiO

Las películas de NiO fueron obtenidas sobre sustratos de alúmina las cuales tienen dos electrodos de oro separados entre sí por 300 μm en la cara anterior y una película resistiva de platino en la cara posterior que sirve como calentador eléctrico para obtener la temperatura de operación del sensor tal como se muestra en la Figura 3.2. El espesor promedio de los sensores fue de 5 μm , el cual fue medido con un perfilómetro de superficie Dektak 3, Veeco Instruments.

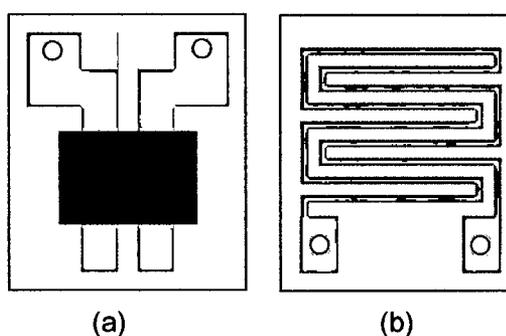


Fig. 3.2. Sustrato utilizado para la deposición de la película de NiO. (a) Cara anterior, los electrodos de Oro se encuentran recubiertos por la película de NiO. (b) Cara posterior, se muestra la pista resistiva de platino.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El estudio de las estructuras cristalinas y parámetros de red se han realizado principalmente a partir de las técnicas de difracción de rayos x.

Los rayos X utilizados para difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas en el rango de 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 \AA), para obtener rayos X para su uso en difracción es necesario suministrar un voltaje en torno a los 35kV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco, ambos contenidos en vacío. Cuando se calienta el filamento de tungsteno del cátodo se liberan electrones por emisión termiónica y son acelerados a través del vacío por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, con lo que aumenta su energía cinética.

Cuando los electrones golpean el metal o blanco (por ejemplo molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (en torno al 98%) se libera en forma de calor, por lo que el metal o blanco tiene que enfriarse externamente [49].

Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo éste dispersa la radiación de forma coherente de tal manera que la radiación dispersa puede interferir de forma destructiva o constructiva con la radiación proveniente de los átomos circundantes. Este método implica el estudio espacial de la onda dispersa total. Si consideramos un cristal perfecto y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas condiciones se originará una dispersión de línea intensa. La condición de máxima difracción está descrita por la ley de Bragg.

$$2 d_{hkl} \text{sen} \theta = n \lambda \dots\dots\dots(2.1)$$

Esta ecuación, conocida como **ley de Bragg**, establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos. En la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción donde $n=1$, y en este caso la ley de Bragg toma la forma:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen} \theta \dots\dots\dots(2.2)$$

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar el tamaño promedio de cristalito y algunas características de la red cristalina como tipo de celda, parámetro de red, orientación preferencial de crecimiento, etc. En la Figura 3.3 se muestra un esquema de la difracción de rayos x. [48].

[48] W. D. Callister, Jr, Ciencia e ingeniería de los materiales, tomo 1, Editorial Reverte S.A. España, 1996.

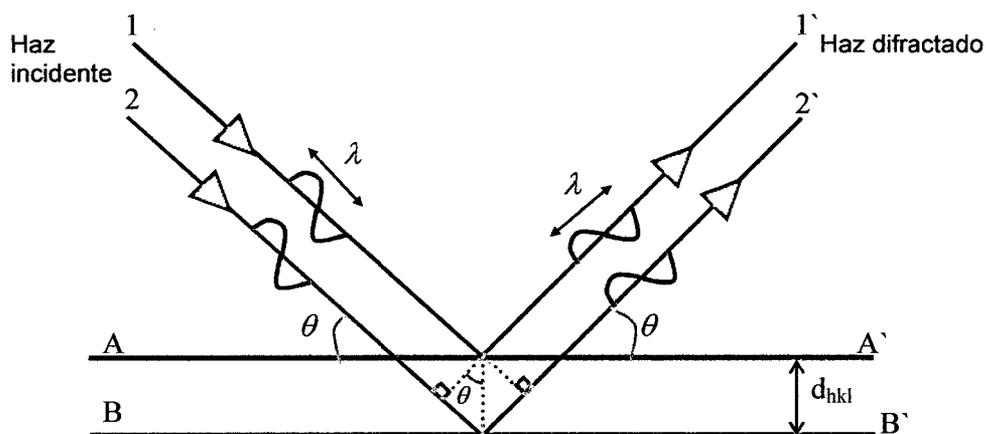


Figura 3.3 Difracción de rayos X que satisfacen la relación de Bragg, d_{hkl} es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda del fotón de rayos X incidente y n es un entero: 1,2,3... AA', BB' son planos atómicos.

Podemos determinar el tamaño del cristalito t usando el método de Scherrer [43].

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (2.3)$$

donde t es el diámetro del cristal, B es el ancho en radianes de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad, para el ángulo θ de difracción y λ la longitud de onda de la radiación utilizada.

Nuestros difractogramas se obtuvieron con difractómetro marca Siemens D 500 a temperatura ambiente, con una longitud de onda de $1,540589 \text{ \AA}$ correspondiente a la línea de emisión de CuK_α . Este análisis fue realizado en el Laboratorio Ångstrom, Departamento de Química de los Materiales en la Universidad de Upssala, Suecia.

[43] M. Gomez, Tesis Msc. Estudio de la fotorespuesta de las películas delgadas de óxido de Titanio obtenidas por sputtering, Universidad Nacional de Ingeniería, 1990.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una técnica usada para el estudio y análisis de las características morfológicas y microestructurales de objetos sólidos.

3.4.1 Interacciones de los electrones con el sólido

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se dan interacciones complejas y como resultado de estas interacciones se generan diferentes tipos de señales. Las señales que se obtienen son: electrones absorbidos, electrones Auger, rayos X característicos, electrones transmitidos, electrones difractados, electrones retrodispersados, y electrones secundarios. En la Figura 3.4 se muestra un esquema de las posibles interacciones entre el haz electrónico y la muestra.

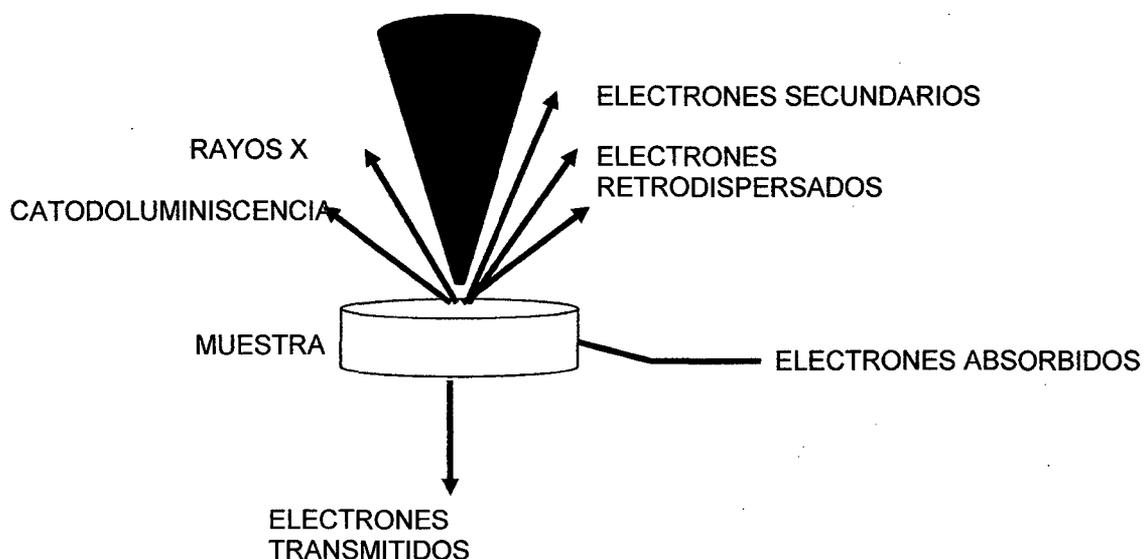


Figura 3.4 Señales generadas al interaccionar el haz de electrones con la muestra

3.4.1.1 Electrones Absorbidos: Son aquellos que pierden energía y no pueden salir del sólido, pueden ser detectados si colocamos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga pueda fluir a través de ellos a tierra, se manifiestan

sobre todo en muestras gruesas que los rompe o quema luego que los electrones le transfieren su energía [26].

3.4.1.2 Rayos X Característicos y Electrones Auger: Son emisiones características de los sólidos y son producidos por las transiciones de los electrones excitados por el haz incidente. Los electrones que son removidos con una energía característica del nivel energético del material son llamados electrones Auger, se caracteriza por tener valores bien definidos de energía, totalmente característicos de cada sustancia, por lo que pueden usarse para hacer el análisis químico [26].

3.4.1.3 Electrones Transmitidos y Difractados: Son aquellos que pertenecen al haz incidente y han logrado atravesar la muestra llevando información sobre la estructura interna de la misma; la formación de una imagen o patrón de difracción a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopia electrónica de transmisión [26].

3.4.1.4 Electrones Retrodispersados y Secundarios:

Los electrones secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra permitiéndonos, de este modo obtener imágenes topológicas. Los electrones secundarios son productos de las interacciones inelásticas y los electrones retrodispersados productos de las interacciones elásticas. Por convención los electrones que salen con energías mayores a 50 eV ($E_R > 50 \text{ eV}$) son llamados electrones retrodispersados y aquellos con energías menores a 50 eV ($E_{ES} < 50 \text{ eV}$) electrones secundarios [26]. Las micrografías de las películas de NiO fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido en el Laboratorio Ångström de micro estructura, Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Upsala, Suecia.

[26] C. Luyo, Monografía Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas delgadas de dióxido de estaño preparadas por la técnica spray y sol-gel, Universidad Nacional de Ingeniería (2003).

3.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. Una de las principales ventajas del uso del MEB sobre un microscopio óptico (MO) es que el MEB tiene una

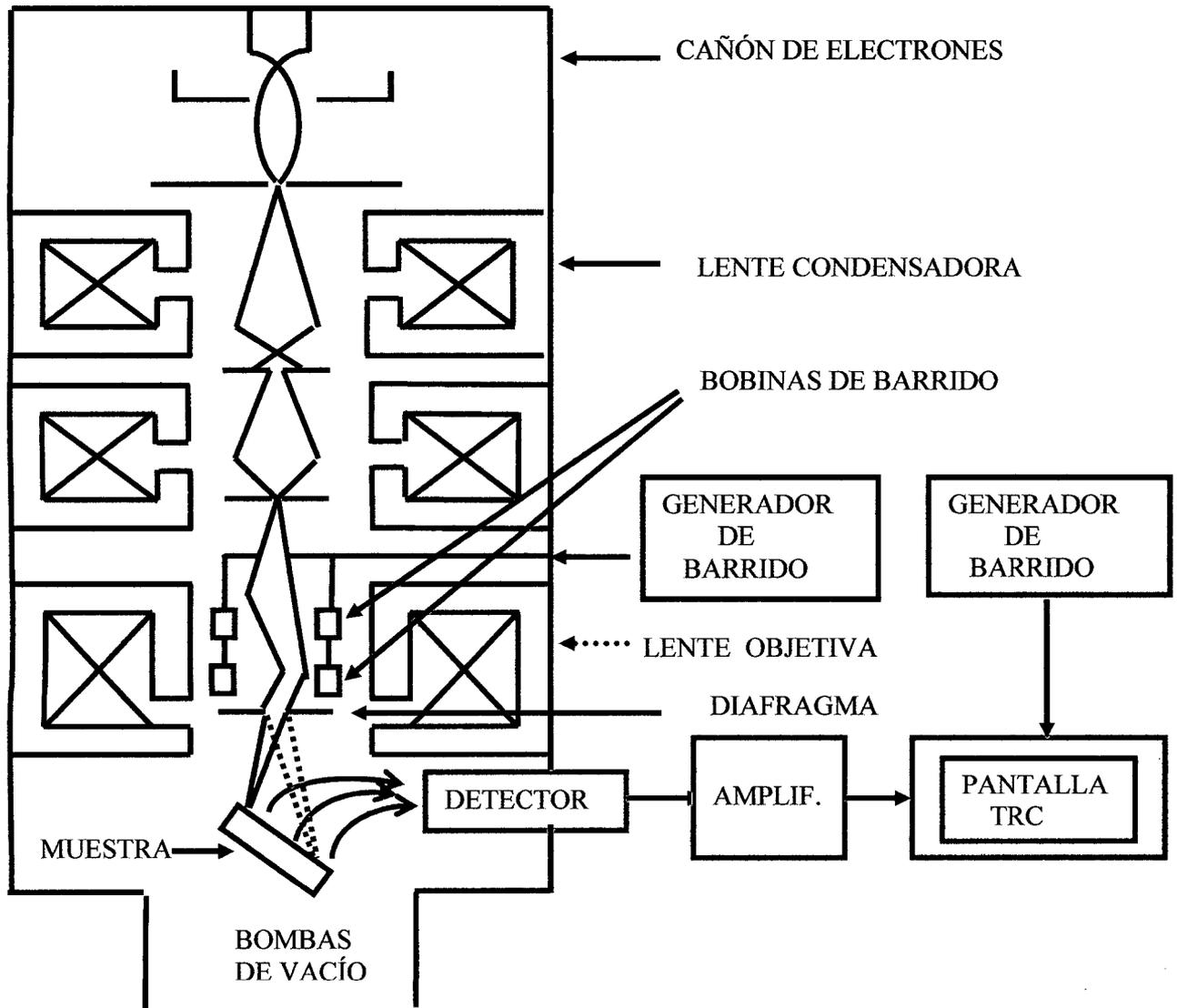


Figura 3.5 Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido [26].

[26] C. Luyo, Monografía Caracterización estructural, morfológica y eléctrica de películas delgadas de dióxido de estaño preparadas por la técnica spray y sol-gel, Universidad Nacional de Ingeniería (2003).

gran profundidad de campo sobre los MO, además nos da una apariencia de tener la imagen en tres dimensiones e intuitivamente pueden ser fáciles de interpretar. Otra ventaja del MEB es que tiene una mejor resolución en algunos casos 10nm en comparación con el MO del orden de $0,5\mu\text{m}$. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 3.5.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual tiene en su interior los siguientes elementos:

- ◆ Un cañón de electrones con un filamento de Tungsteno que actúa como emisor o fuente de iluminación. El filamento es calentado por una corriente eléctrica (efecto Joule) y emite un haz de electrones por emisión termoiónica.
- ◆ Un sistema de lentes (condensadoras y objetiva), las cuales son encargadas de reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones y de focalizar este haz de electrones sobre la muestra.
- ◆ Diafragmas, los cuales tiene tres efectos sobre el haz de electrones:
 - Controla la corriente.
 - Controla la profundidad de campo.
 - Optimiza el ángulo de apertura para hacer mínimas las aberraciones.
- ◆ Un sistema de bobinas deflectoras del haz de electrones, las cuales van a permitir al haz barrer o escanear la zona de la muestra a analizar.
- ◆ Uno o varios sistemas de detección que permite captar las señales que se producen durante la interacción del haz de electrones con la muestra. Los electrones secundarios (E.S) y retrodispersados (E.R) productos de la interacción del haz de electrones con la muestra son los que nos van a dar información sobre la morfología de la muestra. El detector usado para captar a los ES, también ER, es el

convencional detector scintilador-fotomultiplicador (detector Everthar Thornley) [27], el cual consta de:

- ❖ **El Colector:** Colocado a un potencial de +300 V, atrae a los electrones secundarios de baja energía hacia el centellador.
- ❖ **El Centellador:** Colocado a un potencial de 12 kV, eleva la energía de los electrones y los atrae hacia él; al incidir los electrones sobre el centellador este emite fotones en la misma cantidad.
- ❖ **La guía de luz:** Es la encargada de conducir a los fotones hacia el fotomultiplicador.
- ❖ **El fotomultiplicador:** Es esencialmente un mecanismo capaz de transformar la energía luminosa en energía eléctrica. Los impulsos eléctricos que salen del fotomultiplicador son amplificadas y llevadas al control de emisión del tubo de rayos catódicos. Además el MEB tiene un generador de barrido el cual emite señales al mismo tiempo a las bobinas de barrido y al TRC para hacer corresponder cada punto de la muestra con cada punto del TRC obteniéndose de esta manera la imagen topográfica de la muestra [27].

3.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

La microscopia de fuerza atómica (MFA) es sólo una de las que forman parte de las numerosas microscopias que se desarrollaron paralelamente con la evolución del microscopio de barrido de efecto túnel [43]. La MFA es una técnica basada en la construcción de imágenes digitales a partir de la medición de las fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos de una punta y los de la superficie de la muestra a analizar, la Figura 3.6 muestra el diagrama esquemático de un microscopio de fuerza atómico.

[43] M. Gomez, Tesis Msc. Estudio de la fotorespuesta de las películas delgadas de óxido de Titanio obtenidas por sputtering, Universidad Nacional de Ingeniería, 1990.

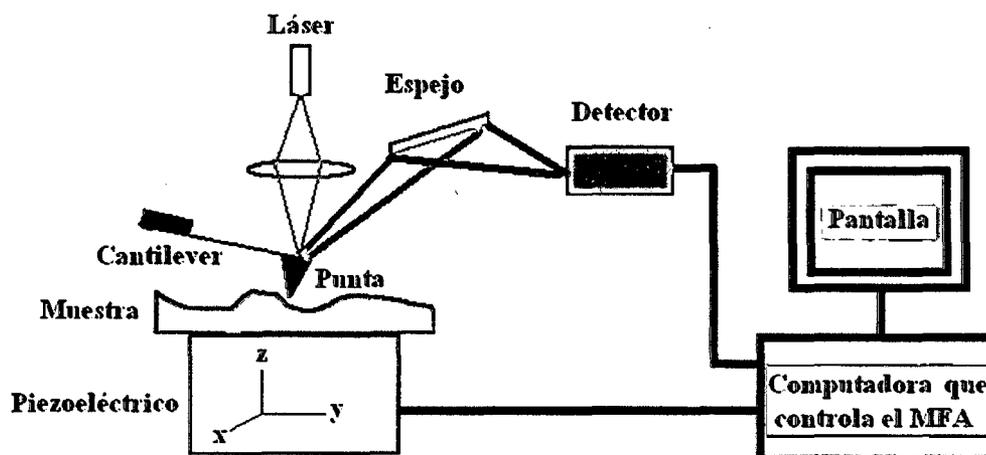


Fig. 3.6 Diagrama esquemático del MFA [44].

La punta está colocada en el extremo libre de un cantilever, las fuerzas de atracción o repulsión entre la punta y la superficie de la muestra harán que el cantilever se flexione. Un detector mide la deflexión a medida que la muestra se hace pasar por debajo de la punta, esta deflexión se envía como señal de entrada a un circuito de retroalimentación que mueve el escáner en donde está colocada la muestra hacia arriba o hacia abajo, manteniendo la deflexión del cantilever constante, obteniéndose de esta manera la topografía de la muestra. En este caso, la imagen se genera a partir del movimiento del escáner.

Para distancias cortas la punta experimenta fuerzas interatómicas: para un rango corto ($\approx 0,1nm$) fuerzas repulsivas de Born y para un rango superior a 10nm fuerzas de Van der Waals [49].

3.5.1 Modos de operación de los microscopios de fuerza atómica

La Figura 3.7 muestra la magnitud de deflexión del cantilever como una función de la distancia de separación entre la punta y la superficie de la muestra, aquí se observa los intervalos de operación: de contacto, contacto intermitente y no contacto.

[49] J. Kopniczky, Nanoestructuras, tesis de doctorado, Studied by Atomic Force Microscopy, Upsala University, Faculty of Science and technology (2003).

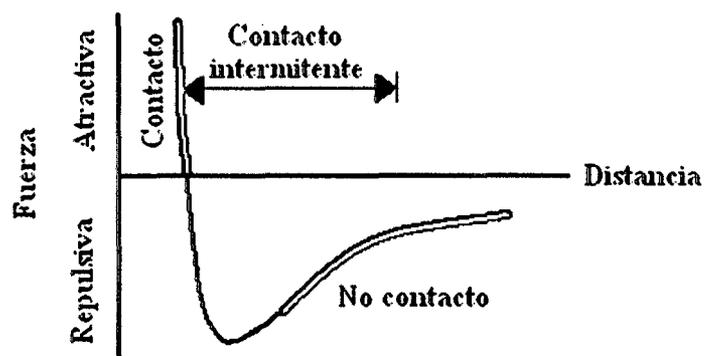


Fig. 3.7 Fuerza vs distancia entre la punta y la superficie de la muestra.

Dentro de las medidas de imagen podemos distinguir los siguientes modos de operación: modo de contacto, contacto intermitente y no contacto. En el modo de contacto (Figura 3.8a) se mantiene una fuerza constante sobre la muestra, mientras en los modos de contacto intermitente y no contacto se hace vibrar la punta a su frecuencia de resonancia valiéndose para ello del piezoeléctrico. En estos últimos la interacción punta-superficie modifica la amplitud, frecuencia y fase de la resonancia, mientras el lazo de realimentación mantiene constante alguna de estas tres propiedades. En el modo de no contacto o de frecuencia modulada (FM-AFM) (Figura 3.8b) el lazo de realimentación mantiene constante el valor de la frecuencia de resonancia, y en el modo de contacto intermitente o de amplitud modulada (AM-AFM) (Figura 3.8c) es la amplitud de ésta.

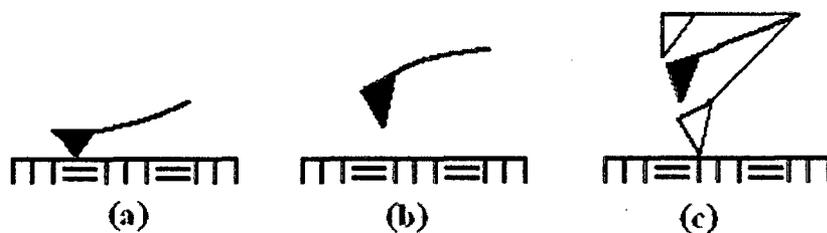


Fig. 3.8 Modos de operación en imagen de un MFA

3.6 SISTEMA DE EVALUACIÓN DE LOS SENSORES

Para la evaluación de las propiedades de las películas de NiO como sensor de gases utilizamos el sistema dinámico, este sistema consiste en que el flujo de gas que ingresa a la cámara de medida donde se encuentra el sensor es previamente mezclado. El diagrama del arreglo experimental del sistema para sensor los gases se muestra en la Figura 3.9, cada parte del sistema se explica a continuación.

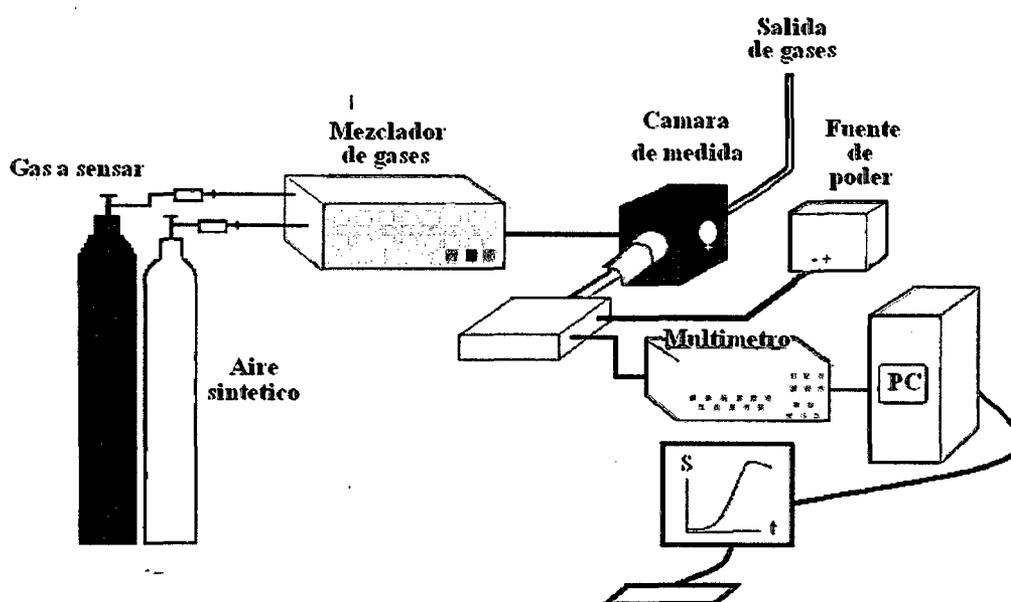


Fig. 3.9 Diagrama del sistema para evaluar las propiedades como sensor de gas de las películas de NiO.

3.6.1 Balones de gases:

La mayoría de sensores semiconductores operan en el medio ambiente, el oxígeno del medio ambiente es importante para el funcionamiento del sensor. En un principio en la cámara de medida ingresa aire sintético (mezcla de 80% de nitrógeno y 20% de oxígeno), este aire sintético o gas base se encuentra disponible en balones comercialmente. No usamos el aire de una compresora pues este muchas veces contiene vapor de agua y otras impurezas como el aceite del compresor lo que no haría

imposible la reproducibilidad de las medidas. A parte del gas base también usamos el balón de H₂S para su sensado, así como también el NO₂.

3.6.2 Mezclador de gases:

El sistema dinámico requiere que el flujo de gases en la cámara sea continuo y homogéneo, en el mezclador de gases se diluye el gas a sensar con el gas base (aire sintético) hasta obtener la concentración deseada a través de un control electrónico. La máxima precisión de la resolución de este mezclador es de 1:1000 para un flujo de 1L/min y una precisión de $\pm 2\%$ del valor ajustado. En nuestro trabajo se usaron concentraciones desde 5ppm hasta 35 ppm de H₂S, así como también de NO₂. Los gases ingresaban al mezclador de gases con una presión de 3 bar para su correcta operación.

3.6.3 Cámara de medida:

La cámara de medida interiormente es de forma cilíndrica y de acero inoxidable con un volumen de aproximadamente 30,0 cm³; esta cámara tiene una entrada y una salida del gas previamente mezclado. Dentro de esta cámara se encuentra el sensor con sus conexiones para la alimentación eléctrica así como para la obtención de las medidas eléctricas.

3.6.4 Fuente de poder

Como se puede observar en la figura 2.2 tenemos el sensor con una cara anterior donde va la película de NiO y la cara posterior donde se encuentra el elemento resistivo de platino (calentador) con una resistencia de 10Ω , para obtener temperaturas de 350 °C es necesario una potencia de 2W en el calentador. La fuente de poder alimentaba este calentador con voltajes de 1-6 voltios con corrientes de algunos cientos de miliamperios. La fuente de poder utilizada fue de marca Thandar – TS30215.

3.6.5 Adquisición de datos

La resistencia eléctrica a través del sensor se mide constantemente antes y después de ingresar el gas a sensor con un multímetro HP Hewlett 34401A Packard multimeter, el cual estaba conectado a una PC donde se almacenaban los datos para su posterior análisis.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, los cuales están organizados de la siguiente manera: caracterización estructural a través de la difracción de rayos X, caracterización morfológica mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía de fuerza atómica (MFA), y la caracterización eléctrica como sensor del H₂S y del NO₂.

4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DE NiO. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas nanocristalinas de NiO sobre un sustrato de alúmina. Uno de los patrones de difracción corresponde a la muestra denominada *como fue fabricada* y los demás patrones de difracción corresponden a las películas con tratamiento térmico entre 100 y 400 °C por 1h.

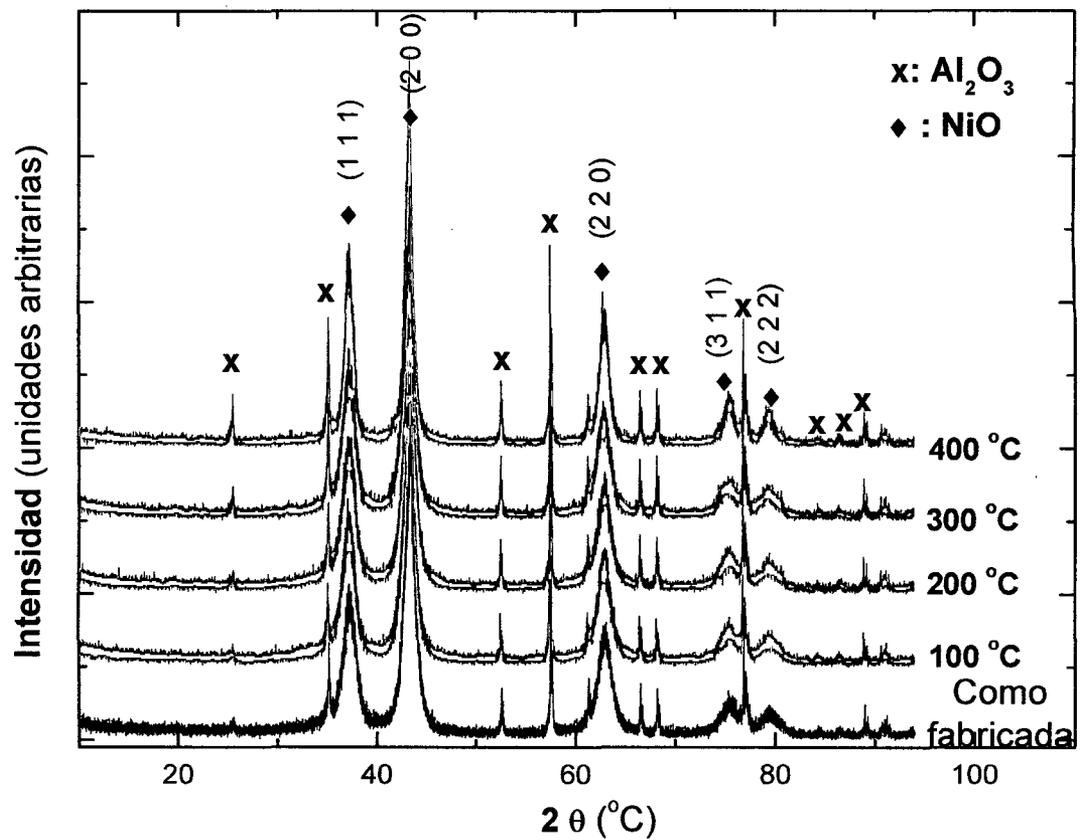


Fig. 4.1 Difractogramas de RX para las películas de NiO sobre alúmina.

4.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Mediante estas técnicas estudiamos la morfología que presentan las películas de NiO. Las Figuras 4.2; 4.3 y 4.4 son las micrografías obtenidas por MEB de las películas de NiO como fue fabricada y a diferentes temperaturas de tratamiento térmico por 1h.



Fig. 4.2 Micrografía de las películas de NiO como fue fabricada.

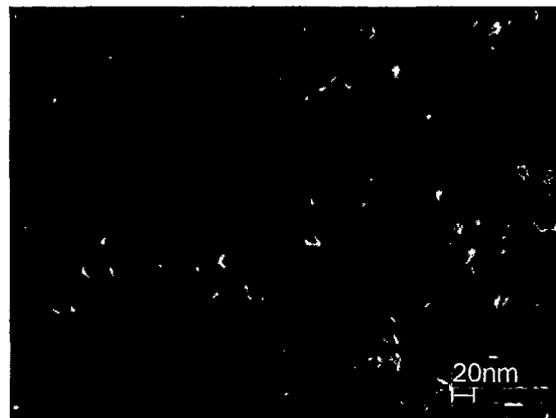


Fig. 4.3 Micrografía de las películas de NiO después del tratamiento térmico a 200 °C por 1h.

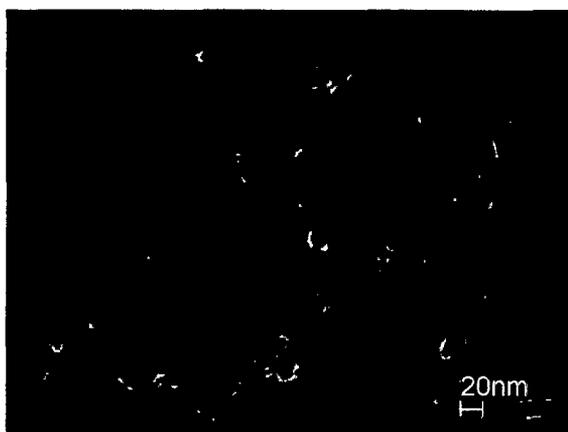


Fig. 4.4 Micrografía de las películas de NiO después del tratamiento térmico a 400 °C por 1h.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran las imágenes obtenidas por MFA en el modo de no contacto para las películas con tratamiento térmico a 200 °C y 400 °C por 1h.

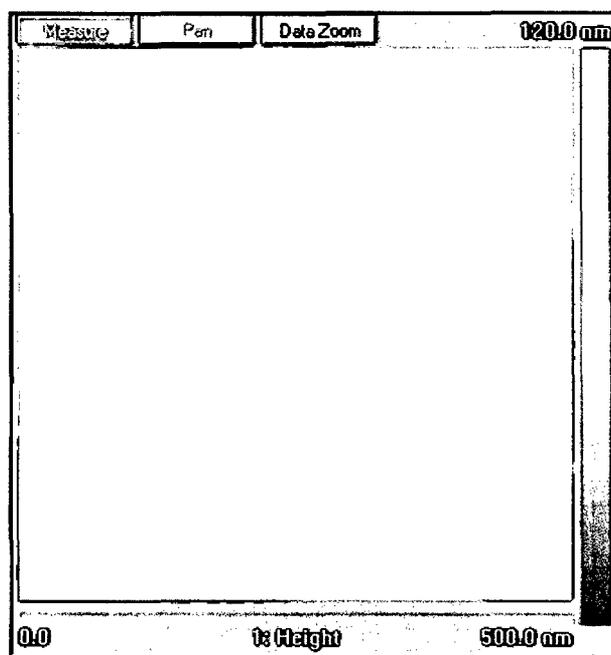


Fig. 4.5 Micrografía de fuerza atómica para la película de NiO a 200 °C de tratamiento térmico por 1h.

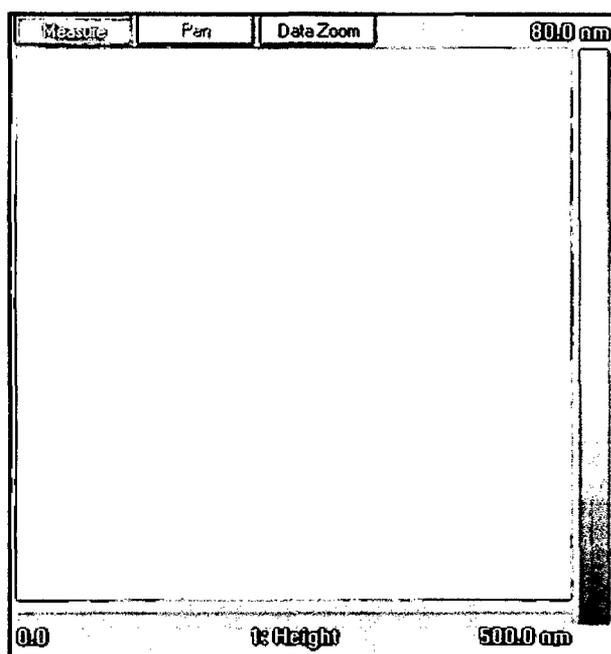


Fig. 4.6 Micrografía de fuerza atómica para la película de NiO a 400 °C de tratamiento térmico por 1h.

4.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS SENSORES DE NiO AL SER EVALUADOS ANTE LA PRESENCIA DEL H₂S y NO₂

Las propiedades de las nanopartículas de NiO como sensor de gas se efectuaron ante la presencia del H₂S y del NO₂. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y posteriormente calentando el sensor de 25°C en 25 °C hasta aproximadamente 325 °C. Para estudiar sus propiedades eléctricas los sensores se colocaron en una cámara de 30,0 cm³; a través del cual se hizo ingresar un flujo continuo de gas a medir (H₂S ó NO₂) en las concentraciones deseadas mediante el empleo de un sistema controladores de flujo de masa. El aire sintético (80% de N₂ y 20% de O₂) a un flujo constante de 1l/min se usó como gas de arrastre y de limpieza de la cámara luego de realizar las mediciones. El procedimiento para la toma de datos fue el siguiente: durante los 10 primeros minutos se introduce el aire sintético luego del cual se hace ingresar el gas a detectar a la concentración deseada por 10 minutos más, se cierra la llave del gas a detectar y el flujo de aire sintético sigue entrando y saliendo de la cámara donde se encuentra el sensor para la limpieza de la cámara. Las mediciones posteriores se realizaron cuando la resistencia del sensor vuelve a su nivel inicial.

La resistencia de las películas nanocristalinas de NiO fueron estudiadas usando la técnica de dos puntos. Los electrodos del sensor fueron de Au y la resistencia de platino fue usada como calentador. Los contactos fueron soldados usando cables de platino y pasta de Plata. El espesor promedio de los sensores fue de 5 µm, el cual fue medido con un profilometro Dektak 3, Veeco Instruments.

4.3.1 Influencia de la concentración de H₂S en los cambios de la conductancia del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente

Las propiedades eléctricas de las nanopartículas de NiO en presencia del H₂S se evaluaron con relación a la resistencia de referencia del sensor en aire sintético es decir la conductancia normalizada o resistencia normalizada ($C_n = \frac{R_t}{R_{aire}}$), estas medidas se registraron durante 10 min después de su exposición al gas estudiado. Cuando los sensores se expusieron al H₂S (gas reductor) su resistencia aumentó como se esperaba debido a que el NiO es un semiconductor tipo p, la sensibilidad de los sensores fue definida como $S = \frac{R_{H_2S}}{R_{aire}}$ para el gas a sensor H₂S en el instante t= 9 min luego de ingresar el gas.

Las siguientes Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 muestran las respuestas dinámicas de los cinco sensores de nanopartículas de NiO evaluadas a temperatura ambiente para diferentes concentraciones de H₂S.

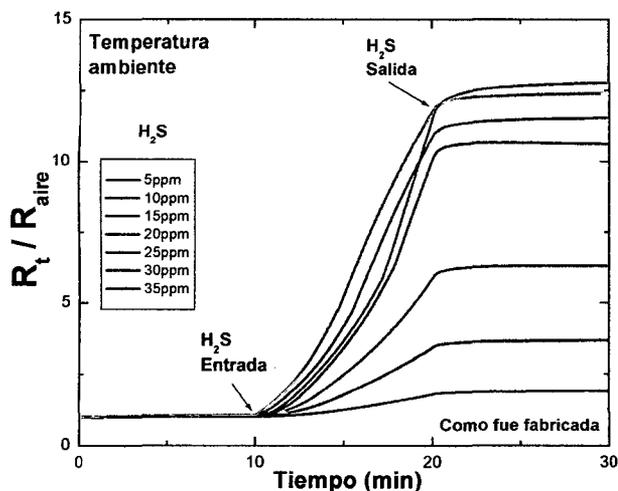


Fig. 4.7: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO como fue fabricada en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H₂S a temperatura ambiente.

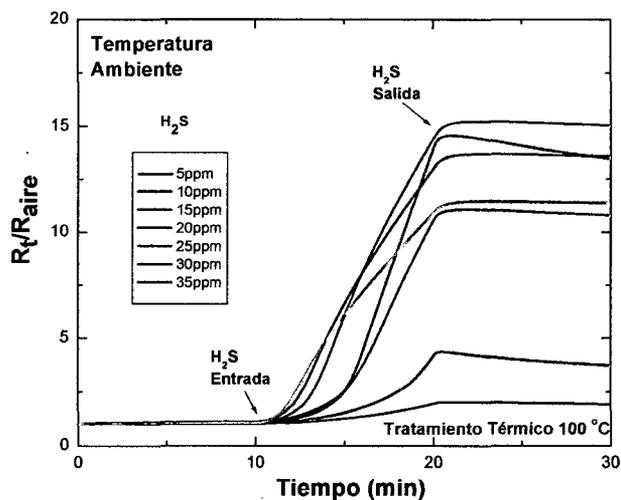


Fig. 4.8: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a 100 °C (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H₂S a temperatura ambiente.

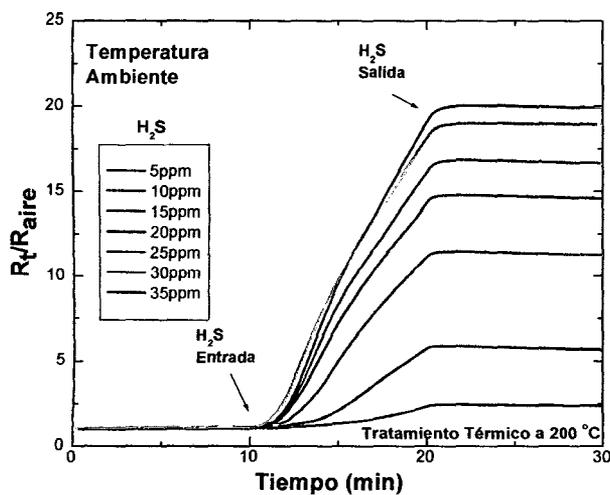


Fig. 4.9: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a 200 °C (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H_2S a temperatura ambiente.

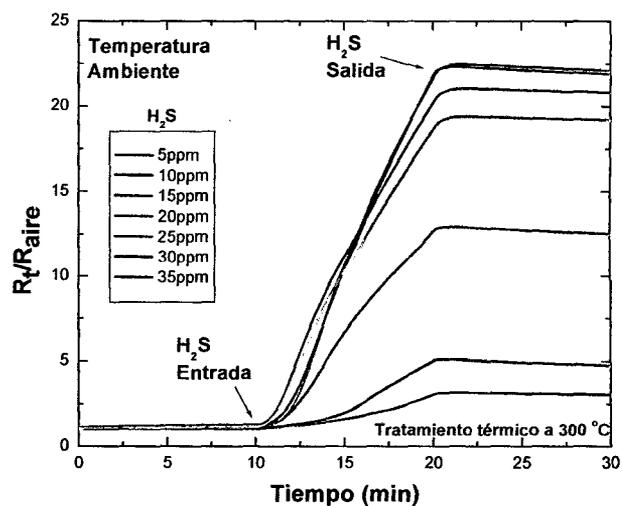


Fig. 4.10: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a 300 °C (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H_2S a temperatura ambiente.

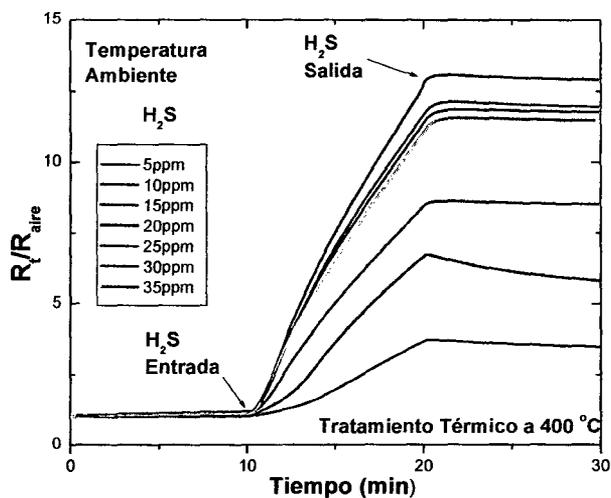


Fig. 4.11: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a 400 °C (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H_2S a temperatura ambiente.

Los resultados nos muestran que los sensores fabricados por la técnica de evaporación avanzada reactiva pueden detectar la presencia del gas H_2S a temperatura ambiente.

A partir de los datos de los gráficos anteriores podemos obtener dos graficas adicionales: Sensibilidad vs la Concentración de H_2S (Figura 4.12) y Sensibilidad vs Temperatura de tratamiento térmico (Figura 4.13) para cada concentración de H_2S .

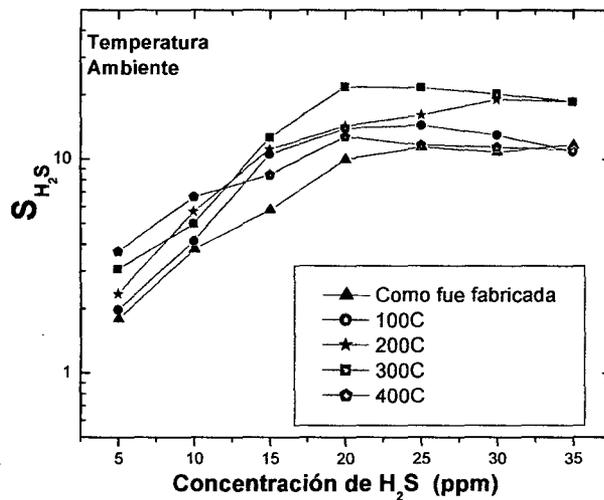


Fig. 4.12: Sensibilidad de los sensores a diferentes concentraciones de H_2S .

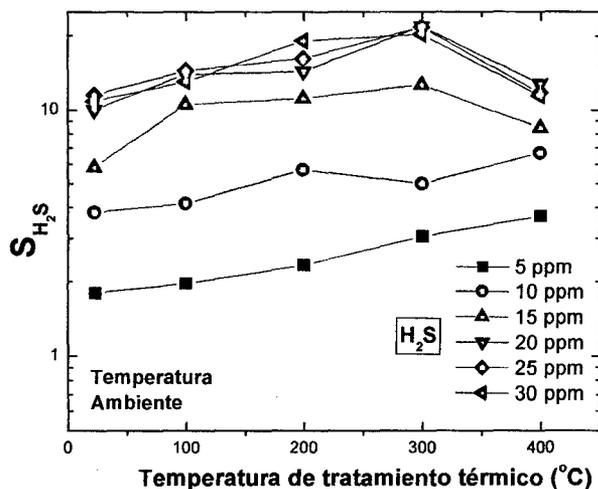


Fig. 4.13: Sensibilidad de los sensores vs la temperatura de tratamiento térmico para las diferentes concentraciones de H_2S .

En un sensor es muy importante encontrar su temperatura óptima de operación (T_{op}), por lo que ahora nos dedicaremos a ver los resultados obtenidos cuando el sensor fue sometido a diferentes temperaturas de operación mientras sensaba al gas H_2S .

4.3.2 Influencia de la temperatura de operación en la sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de H_2S

En este experimento el sensor se encuentra a una temperatura de operación (T_o), la cual se obtiene al hacer circular corriente por la resistencia de platino en la parte posterior del sensor (vea Fig. 3.2). La temperatura de operación fue incrementada en cada sensor hasta la temperatura del tratamiento térmico para evitar cambios estructurales en ellos o incremento de tamaño de las nanopartículas. La Figura 4.14 muestra la sensibilidad de los sensores vs la temperatura de operación para una concentración de 10 ppm de H_2S .

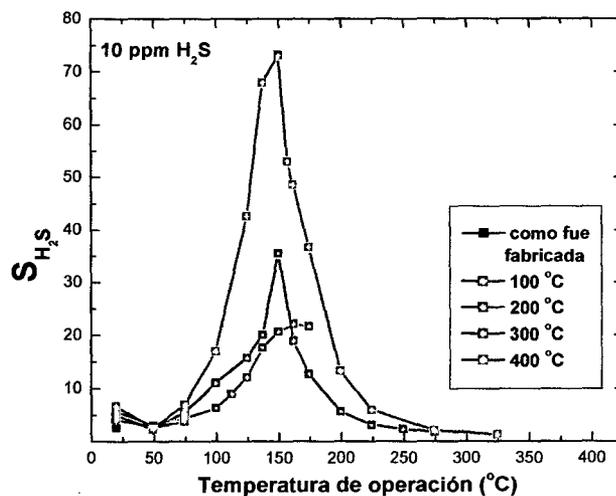


Fig. 4.14: Sensibilidad de los sensores tratados térmicamente vs la temperatura de operación.

Se observa en la gráfica anterior que los sensores tienen temperaturas óptimas de operación alrededor de 150 °C para los sensores con tratamiento térmico a 300 y 400 °C y ligeramente superior para el que tiene tratamiento térmico a 200 °C.

Como los sensores tienen temperaturas óptimas de operación, ahora los evaluaremos para diferentes concentraciones de H₂S en estas temperaturas.

4.3.3 Influencia de la concentración de H₂S en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación

En las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17 se muestra la resistencia normalizada R_t/R_{aire} para los sensores con tratamiento térmico de 200, 300 y 400 °C operando cada una en su temperatura óptima de operación para diferentes concentraciones de H₂S.

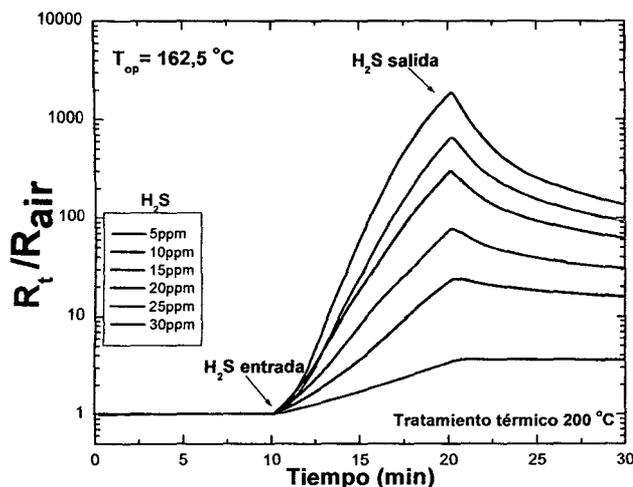


Fig. 4.15: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a 200 °C (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H₂S en su temperatura óptima de operación.

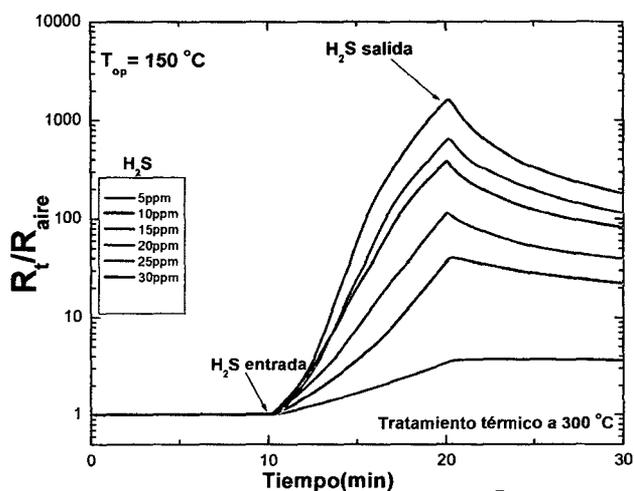


Fig. 4.16: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a 300 °C (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H₂S en su temperatura óptima de operación.

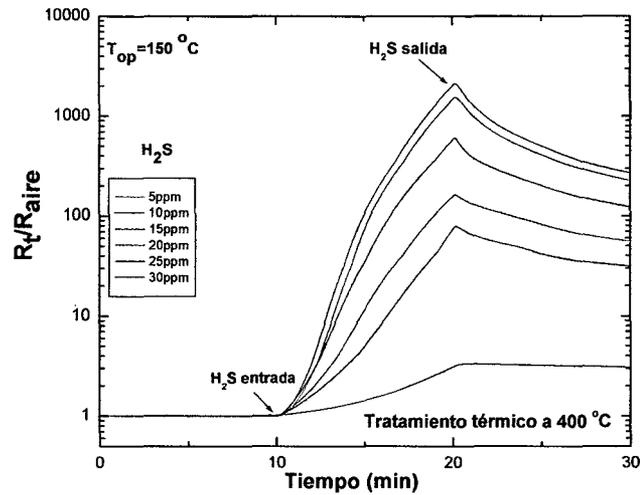


Fig. 4.17: Resistencia normalizada, R_t/R_{aire} del NiO con tratamiento térmico a $400^\circ C$ (por 1h) en función del tiempo expuesto a diferentes concentraciones de H_2S en su temperatura óptima de operación.

Podemos observar que ahora los sensores tienen una mayor respuesta en comparación cuando operaban a temperatura ambiente.

La Figura 4.18 muestra la sensibilidad de los sensores para diferentes concentraciones de H_2S al ser evaluadas en su temperatura óptima de operación.

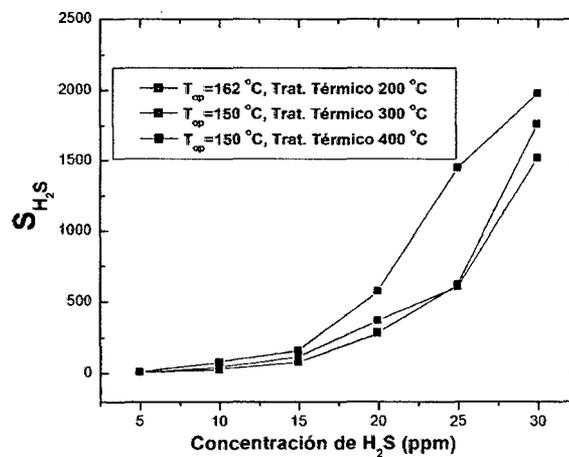


Fig. 4.18 Sensibilidad de los sensores en función de la concentración de H_2S operando en su temperatura de operación óptima.

Los sensores también fueron usados para detectar la presencia del NO_2 , en esta segunda parte del trabajo se muestran los resultados obtenidos.

4.3.4 Influencia de la concentración de NO_2 en los cambios de conductancia y sensibilidad del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente

Cuando los sensores se expusieron al gas NO_2 (gas oxidante) su resistencia disminuía, las propiedades eléctricas de las nanopartículas de NiO se evaluaron con relación a la resistencia de referencia del sensor en el aire, en este caso la conductancia normalizada es $C_n = \frac{R_{\text{aire}}}{R_t}$. Las Figuras 4.19, 4.20, 4.21, y 4.22 y 4.23 muestran las respuestas dinámicas de los sensores operando a temperatura ambiente para diferentes concentraciones de NO_2 .

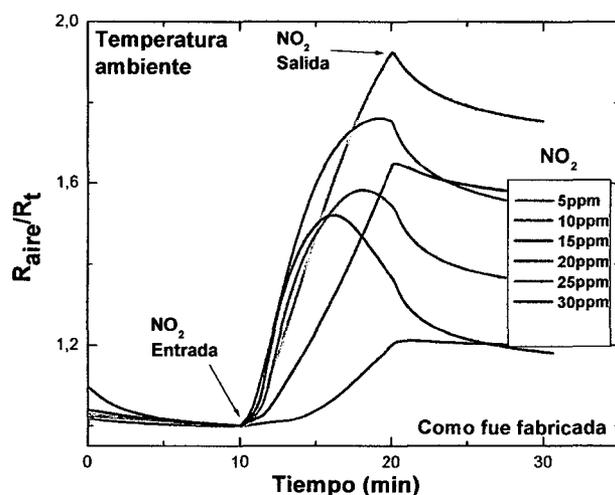


Fig. 4.19: Resistencia normalizada del sensor como fue fabricado para diferentes concentraciones de NO_2 .

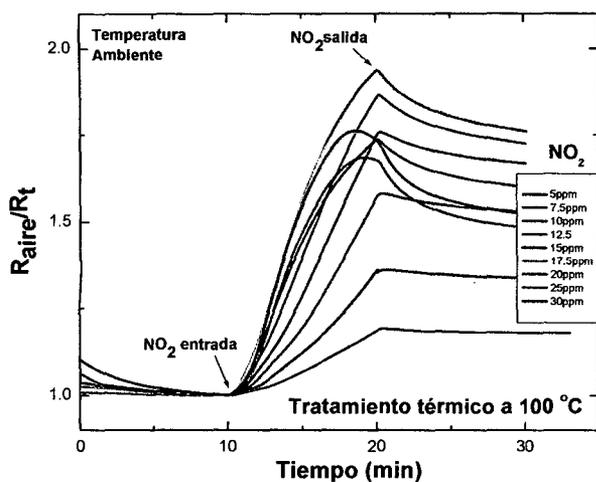


Fig. 4.20: Resistencia normalizada del sensor con tratamiento térmico a 100 °C por 1h para diferentes concentraciones de NO_2 .

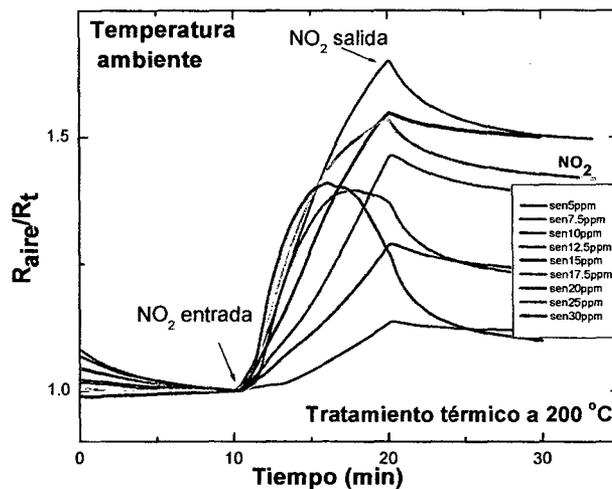


Fig. 4.21: Resistencia normalizada del sensor con tratamiento térmico a 200 °C por 1h para diferentes concentraciones de NO_2 .

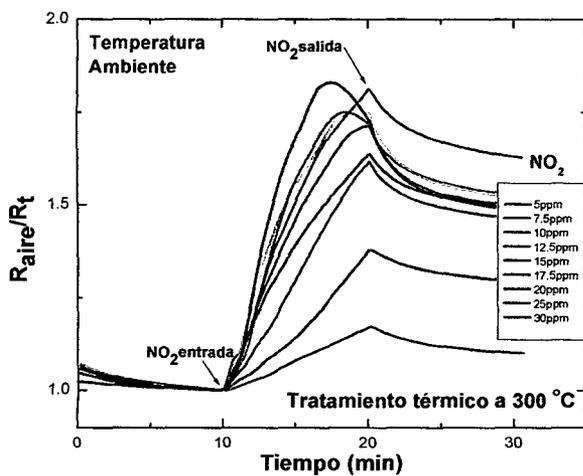


Fig. 4.22: Resistencia normalizada del sensor con tratamiento térmico a 300 °C por 1h para diferentes concentraciones de NO_2 .

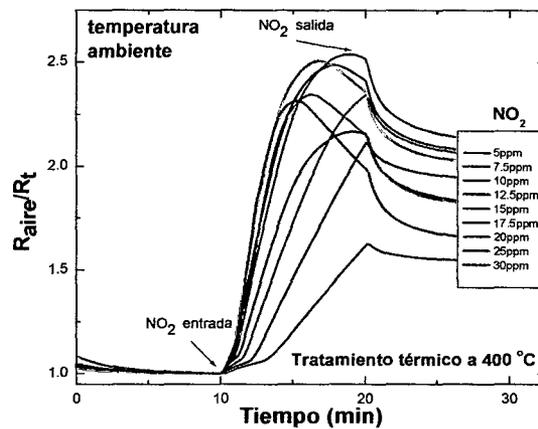


Fig. 4.23: Resistencia normalizada del sensor con tratamiento térmico a 400 °C por 1h para diferentes concentraciones de NO_2 .

De las gráficas anteriores podemos observar que la respuesta dinámica de todos los sensores cuando las pruebas se hicieron a temperatura ambiente es menor que la respuesta cuando las pruebas se hicieron con el H_2S .

La sensibilidad del sensor cuando las pruebas se hicieron con el gas NO_2 fue definida como $S_{\text{NO}_2} = \frac{R_{\text{aire}}}{R_{\text{NO}_2}}$ para determinado instante, nuevamente $t = 9$ min desde que el gas NO_2 ingresa. La Figura 4.24a muestra la sensibilidad en los sensores de NiO a temperatura ambiente al ser expuesto al gas NO_2 , mientras que la Fig. 4.24b muestra la sensibilidad vs la temperatura de tratamiento térmico a diferentes concentraciones de NO_2 .

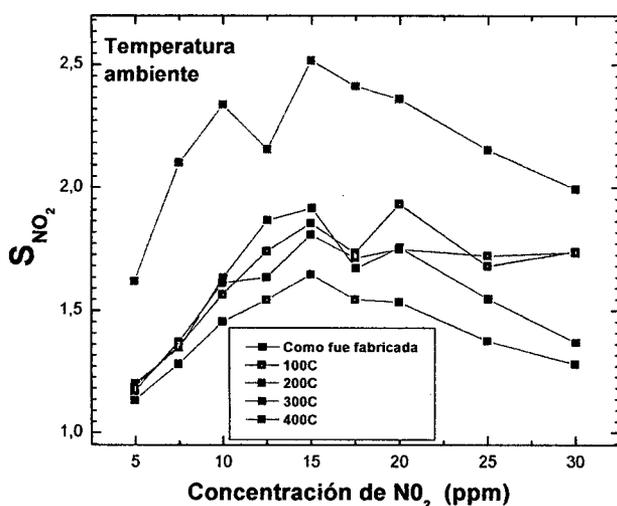


Fig. 4.24a: Sensibilidad de los sensores para diferentes concentraciones de NO_2 .

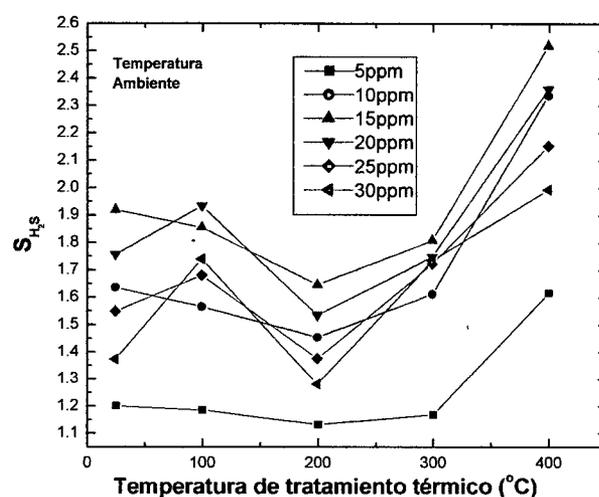


Fig. 4.24b: Sensibilidad de los sensores vs la temperatura de tratamiento térmico para las diferentes concentraciones de NO_2 .

4.3.5 Influencia de la temperatura de operación en la conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de NO_2

Nuevamente es muy importante encontrar la temperatura óptima de operación de los sensores de NiO al ser evaluados con el gas NO_2 , la Figura 4.25 muestra la relación R_{aire}/R_t del sensor tratado térmicamente a 200, $^{\circ}\text{C}$ para una concentración de 10ppm de NO_2 operando a diferentes temperaturas.

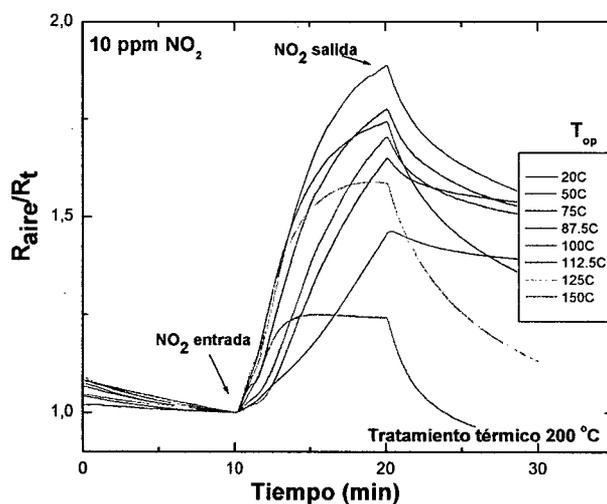


Fig. 4.25: Resistencia normalizada, R_{aire}/R_t del NiO con tratamiento térmico a 200 °C en función del tiempo expuesto a 10 ppm de NO₂ para diferentes temperaturas de operación.

La Figura 4.26 muestra que la temperatura óptima de operación de los sensores al evaluar 10 ppm de NO₂ se encuentra entre 100 °C y 125 °C,

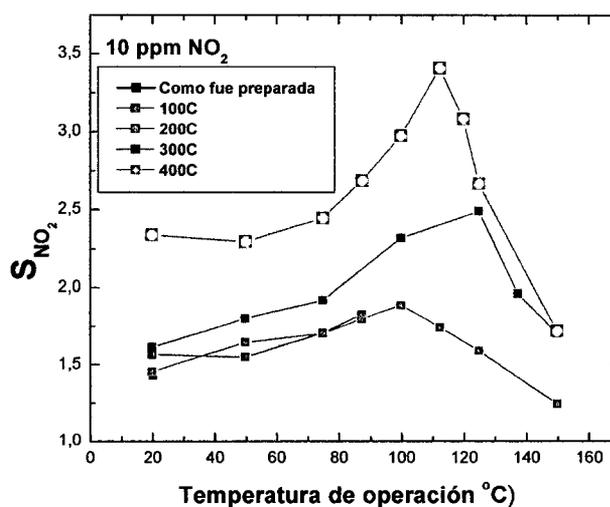


Fig. 4.26. Sensibilidad de los sensores para diferentes temperaturas de operación el evaluar 10ppm de NO₂.

4.3.6 Influencia de la concentración de NO_2 en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación

En la Figura 4.27 se muestra la relación en el tiempo R_{aire}/R_t del sensor tratado térmicamente a 200°C para diferentes concentraciones de NO_2 en su temperatura óptima de operación de 100°C .

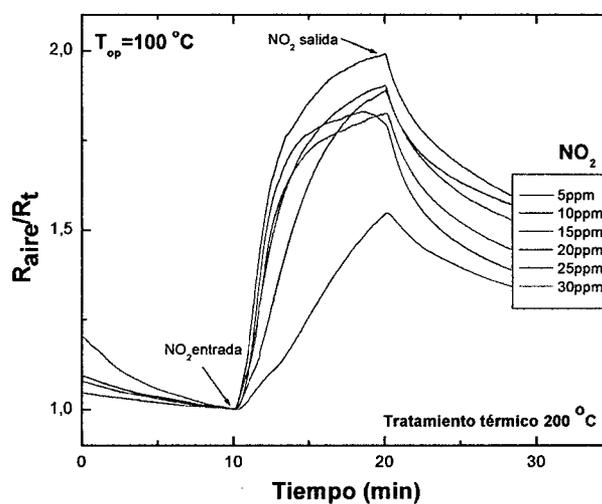


Fig. 4.27: Resistencia normalizada, R_{aire}/R_t del NiO con tratamiento térmico a 200°C en función del tiempo en su temperatura óptima de operación expuesto a diferentes concentraciones NO_2 .

En la Figura 4.28 se muestra la sensibilidad de los sensores para diferentes concentraciones de NO_2 .

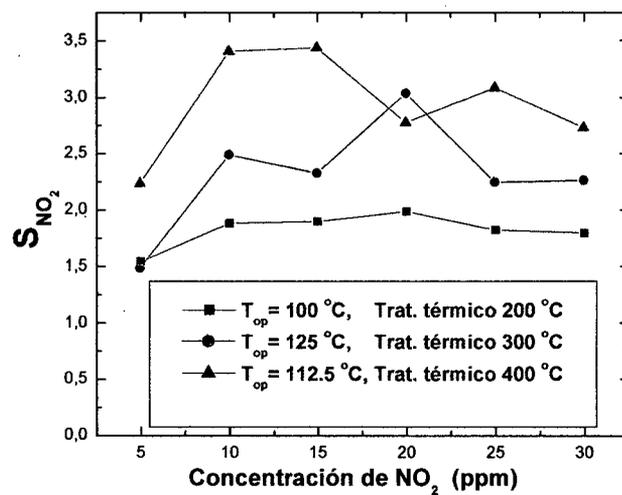


Fig. 4.28 Sensibilidad vs concentración de NO_2 para los diferentes sensores.

CAPÍTULO V
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los difractogramas de la figura 4.1 muestran que las películas preparadas por la técnica de evaporación reactiva avanzada corresponden al NiO, las cuales tienen una fase cúbica correspondiente a la Bunsenita los picos agudos se deben al sustrato sobre el cual fue depositada la película, el Al₂O₃. En la figura 5.1 se muestra el patrón de difracción de la base de datos con la que fue comparada.

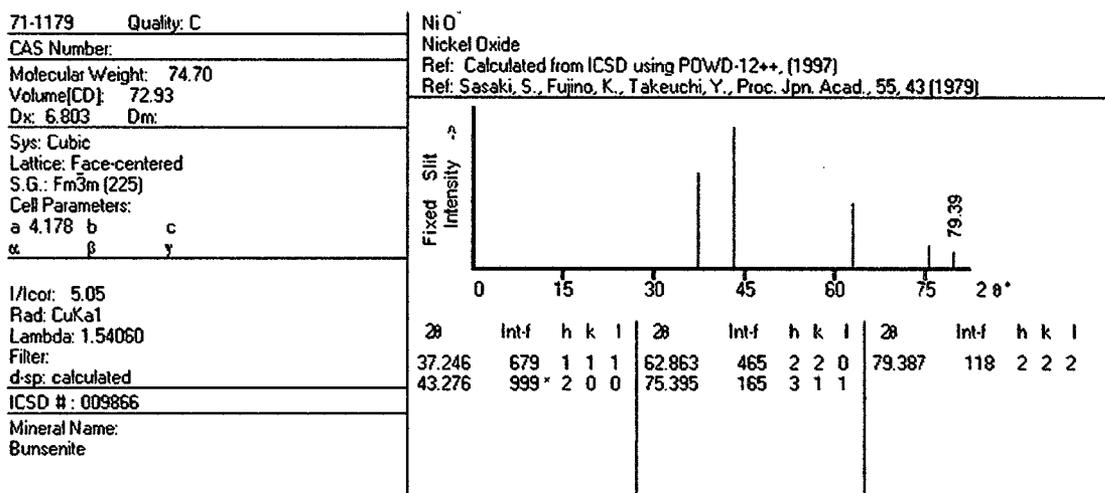


Fig. 5.1 Base de datos. Ref: Sasaki Fujino K, Takeuchi, Y., Proc Jpn Acad, 55,43(1979).

El tamaño promedio de los nanocristales de NiO se obtuvieron a partir de los difractogramas usando la ecuación de Scherrer siendo estas las que se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1

Tamaño promedio de los cristallitos.

Temperatura de Trat. Térmico (°C)	Tamaño (nm)
Como Fabricada	9,9
100	10,3
200	10,4
300	10,7
400	14

Se observa que el tamaño del cristal crece por encima de los 300 °C, aumentando de 10,7 nm hasta 14 nm, cuando el tratamiento térmico fue a 400 °C.

5.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Las micrografías 4.2, 4.3 y 4.4 obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) muestran que el tamaño de las partículas son menores a 20 nm y además estas películas son porosas la cual es una excelente característica para aplicaciones de sensores de gases. Las figuras 4.5 y 4.6 obtenidas por microscopía de fuerza atómica nos muestra que las nanopartículas de NiO tienen formas ovaladas.

5.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS SENSORES DE NiO AL SER EVALUADOS ANTE LA PRESENCIA DEL H₂S y NO₂

5.3.1 Influencia de la concentración de H₂S en los cambios de la conductancia del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente

Podemos observar de las figuras 4.7- 4.11 que todos los sensores de NiO *como fue preparado* y con tratamiento térmico de 100 °C a 400 °C (por 1 h) pueden detectar la presencia del gas H₂S a temperatura ambiente, además la resistencia del sensor no ha alcanzado un estado estacionario después de 10 min de estar expuesto al H₂S. Lo que si observamos que hay una demora en el tiempo de respuesta del sensor. La gráfica 4.12 muestra la sensibilidad vs la concentración de los sensores de NiO, la

sensibilidad es la respuesta del sensor en un determinado instante tomado en este caso aproximadamente a los 9 min luego de estar expuesto al gas. Podemos observar que aun a 5 ppm los sensores pueden detectar la presencia del H₂S, siendo la sensibilidad mayor a 1,7; el cual es un valor aceptable para este tipo de sensores. Los valores se obtuvieron a temperatura ambiente.

La gráfica 4.13 muestra la sensibilidad vs la temperatura de tratamiento térmico de los sensores para las diferentes concentraciones de H₂S observamos que se tiene un comportamiento complejo.

Observamos que para bajas concentraciones de 5ppm y 10 ppm de H₂S la respuesta aumenta con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico de los sensores. Según la tabla 5.1 se observa un crecimiento muy pequeño de los cristallitos con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico hasta los 300 °C, por lo que no es factible explicar el aumento de la respuesta del sensor con el aumento del tamaño de los cristallitos. Es muy probable que la velocidad de reacción entre las nanopartículas de NiO y el gas H₂S a temperatura ambiente sea baja y que haya muchos lugares de reacción para que se produzca una reacción en cadena lo que produce un aumento en la respuesta del sensor a bajas concentraciones de H₂S. Para concentraciones mayores a 10 ppm se observa un aumento en la respuesta de los sensores con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico hasta los 300 °C pero esta respuesta disminuye en 400 °C, esto puede ser explicado debido a que ahora se tiene una menor relación superficie/volumen debido al crecimiento de las nanopartículas a esta temperatura (vea tabla 5.1). Además en la Figura 4.12 podemos observar una saturación de la sensibilidad de los sensores para concentraciones mayores a 20 ppm de H₂S lo que significa que no hay más lugares o sitios activos para reaccionar con nuevas moléculas de H₂S cuando la concentración de H₂S aumentaba.

5.3.2. Influencia de la temperatura de operación en la sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de H₂S

En la figura 4.14 podemos observar que hay temperaturas óptimas de operación (T_{op}) para los diferentes sensores, para los sensores con tratamiento térmico de 300 y 400 °C se observa una temperatura óptima de operación de aproximadamente 150 °C, mientras que para el sensor con tratamiento térmico de 200 °C su temperatura de operación óptima fue ligeramente superior a 150.

5.3.3 Influencia de la concentración de H₂S en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación

En las figuras 4.15, 4.16 y 4.17 nos muestran la respuesta dinámica de los sensores para diferentes concentraciones de H₂S sensando en su temperatura óptima de operación, podemos observar que las respuestas de todos los sensores se ha incrementado en comparación a las respuestas de los sensores operando a temperatura ambiente.

En la Figura 4.18 podemos observar que no hay saturación de la sensibilidad aún a 30 ppm de H₂S y que la mayor respuesta (aproximadamente 2000) se obtiene para el sensor con tratamiento térmico de 400 °C operando a 150 °C y para una concentración de 30 ppm. Podemos concluir que las interacciones entre las nanopartículas de NiO y el gas H₂S se ven favorecidas a mayores temperaturas de operación y que a estas temperaturas el sensor reacciona más rápidamente con el gas H₂S.

5.3.4 Influencia de la concentración de NO₂ en los cambios de sensibilidad del sensor de NiO al ser evaluados a temperatura ambiente

En las figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 y 4.23 podemos observar las respuestas dinámicas de los sensores a temperatura ambiente, observamos que los valores de la conductancia normalizada es menor que en el caso de detección del H₂S, además el

tiempo de respuesta de los sensores es menor comparado con el tiempo de respuesta de los sensores cuando se expuso al H₂S.

La Figura 4.24 muestra que la mayor sensibilidad en los sensores de NiO a temperatura ambiente se obtuvo con el sensor que tuvo un tratamiento térmico de 1h a 400 °C, podemos observar que para concentración de 5 ppm de NO₂ la respuesta de este sensor fue $S = 1,6$ mientras que la respuesta más baja a esta misma concentración fue para el sensor cuyo tratamiento térmico fue de 200 °C donde $S = 1,1$. También podemos observar que para una concentración aproximada de 15 ppm de NO₂ se obtienen respuestas máximas del sensor: $S = 2,5$ y $S = 1,6$ para las películas con tratamiento térmico de 400 °C y 200 °C respectivamente, mientras que las respuestas de los sensores disminuyeron para concentraciones mayores a 15 ppm de NO₂.

La disminución en la respuesta de los sensores para altas concentraciones de NO₂ la cual se observa claramente en la respuesta dinámica de los sensores sugiere una anomalía en el comportamiento de los sensores de NiO.

Para algunos sensores normales sus respuestas se saturan a medida que la concentración del gas de prueba aumenta, lo que no sucede con los sensores de NiO, al menos en el caso del gas NO₂ (lo mismo que para el H₂S en alguna medida como se observa en las Figuras 4.7-4.11).

En el caso del sensor de NiO es muy probable que existan dos cadenas de reacciones que compiten en la respuesta del sensor, una que domina a bajas concentraciones y la otra en altas concentraciones. Además cuando el sensor es expuesto a altas concentraciones de NO₂ (30 ppm por ejemplo) todos los sitios disponibles del sensor NiO reaccionan rápidamente con las moléculas de NO₂ y el sensor alcanza una respuesta máxima en un tiempo relativamente corto (aproximadamente 5 min), posterior a esto es muy probable que se inicie un proceso de fisi-absorción de las moléculas de NO₂, lo que daría lugar a una disminución en la respuesta del sensor como se observa en la Figura 4.19 para 30 ppm de NO₂.

En la Fig. 4.24b podemos observar que la respuesta del sensor con tratamiento térmico a 400 °C cambia notablemente en comparación a las otras temperaturas de

tratamiento térmico, lo que nos muestra la influencia de la relación superficie/volumen en el sensado de los gases.

5.3.5 Influencia de la temperatura de operación en la conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser expuestos a una concentración de 10 ppm de NO₂

En la Figura 4.25 podemos observar que el tiempo de respuesta para el NO₂ es menor en comparación al tiempo de respuesta cuando se exponía al H₂S. Mientras que en la Figura 4.26 observamos nuevamente como en el caso de la detección del H₂S la mayor sensibilidad se obtiene para el sensor que tuvo un tratamiento térmico de 400 °C durante 1h.

5.3.6 Influencia de la concentración de NO₂ en los cambios de conductancia y sensibilidad de los sensores de NiO al ser evaluados cada sensor en su temperatura óptima de operación

La figura 4.27 muestra la respuesta dinámica del sensor tratado térmicamente a 200 °C operando en su temperatura óptima de operación de 100 °C. Podemos observar que el tiempo de respuesta ha disminuido este tiempo se observa que es mucho menor a 5min. Sobre todo para concentraciones mayores a 20 ppm de NO₂.

La saturación de la sensibilidad de las películas de nanopartículas de NiO se observó no sólo a temperatura ambiente, sino también a temperaturas mayores como en las T_{op}, sorprendentemente, la saturación de los sensores para las concentraciones de NO₂ son ligeramente inferiores para los sensores que operan a la temperatura ambiente, como puede deducirse si se comparan los datos en las Figuras 4,24 y 4,28.

Comparando los resultados obtenidos al colocar el sensor bajo la presencia de 10 ppm de los gases H₂S y NO₂ vemos que la máxima sensibilidad se obtuvo para el H₂S donde S=73 y S=3,4 para el NO₂, siendo la sensibilidad para el H₂S

aproximadamente 20 veces más que para el NO₂, en ambos casos el sensor tuvo un tratamiento térmico de 400 °C.

CONCLUSIONES

1. Se logró fabricar sensores basados en nanocristales de NiO mediante la técnica de evaporación reactiva avanzada, así como también caracterizarlas morfológicamente y estructuralmente.
2. El tratamiento térmico sometido a los sensores aumenta el tamaño de los cristalitas de NiO desde aproximadamente 10 nm como fue fabricada hasta aproximadamente 14 nm cuando la temperatura de tratamiento térmico fue de 400 °C por 1h.
3. El tamaño de las partículas influye en la respuesta de los sensores para ambos gases debido a la relación superficie/volumen.
4. Se ha demostrado que estos sensores pueden detectar dos gases tóxicos, específicamente el H₂S y el NO₂ aun operando a temperatura ambiente.
5. La temperatura de operación influye en la respuesta de los sensores debido a que las reacciones entre las partículas gaseosas y las nanopartículas del NiO se ven favorecidas con el incremento de la temperatura, pero la respuesta de los sensores también tiene control superficial.
6. Para el sensor sometido a un tratamiento térmico de 400 °C su temperatura óptima de operación está entre 150-162.5 °C para el H₂S y entre 100-125 °C para el NO₂, particularmente en el caso del H₂S su sensibilidad fue de 70 para 10 ppm y 2000 para 30 ppm.
7. Comparando estos resultados con otros trabajos [50, 51] podemos considerar que el sensor de NiO obtenido es un excelente candidato para la detección selectiva del H₂S.
8. Se ha demostrado por primera vez que los sensores de NiO preparados por la técnica de evaporación avanzada reactiva pueden detectar el H₂S, aun operando a temperatura ambiente, incluso a esta temperatura se puede

[50] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek, *Sensor and Actuators B* 78 (2001) 126–132.

[51] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, E. Obermeier, *Sensor and Actuators B* 68 (2000) 184–188.

detectar el NO_2 . La baja temperatura a la que pueden operar estos sensores de NiO los hacen muy útiles por bajo consumo de energía.