

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACUTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:**

**LICENCIADO DE FISICA**

**“FABRICACION Y CARACTERIZACION DE SENSORES DE  
GAS BASADO EN PELÍCULAS DELGADAS DE NIO”**

**PRESENTADO POR:**

**ALEXANDER FILADELFO PEÑA NEVADO**

**LIMA-PERU**

**2006**

## RESUMEN

La investigación en sensores de gas semiconductores de estado sólido se ha centrado en los óxidos semiconductores tales como: ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, y In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo se han hecho pocos esfuerzos para estudiar las propiedades eléctricas del óxido de níquel. Las capas sensitivas mencionadas anteriormente son semiconductores tipo-n y generalmente son usados para detectar gases reductores como CO, H<sub>2</sub>S, NO etc.

En los últimos años diversos conceptos (en diseño y nuevos materiales) se han venido utilizando para mejorar la detección de otros gases como H<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, fenol, etc. En el presente trabajo se ha estudiado como sensor de gas el óxido de níquel para la detección de propano.

Las películas delgadas de NiO fueron preparadas por rociado pirolítico a partir de una solución precursora 0.1 M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O en solución alcohólica y pulverizadas sobre un sustrato de alúmina que está a una temperatura de 350 °C. Posteriormente fueron sinterizadas a 360 °C y 600 °C por 1 h. La morfología de las películas fue investigada usando un microscopio electrónico de barrido (MEB), mientras que la estructura cristalina fue caracterizada por la técnica de difracción de rayos X (DRX). Las películas obtenidas fueron identificadas como óxido de níquel tipo *Bunsenita* en fase cúbica de cara centrada, grupo de simetría *Fm3m* y el efecto de la sinterización en las películas no provocó cambio de fase. El resultado de la caracterización morfológica mostró una estructura porosa con aglomerados de partículas. Los sensores de gas basados en películas delgadas de óxidos de níquel son capaces de detectar concentraciones menores a 100 ppm de propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) y su tiempo de respuesta es de algunos segundos dependiendo de la temperatura de operación y de la concentración del gas propano. La relación entre la morfología, estructura cristalina y propiedades de sensado son discutidas en este trabajo. De otro lado la sinterización estabiliza la estructura cristalina mejorando la reproducibilidad de la conductancia eléctrica en presencia de gas propano de uso doméstico.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi agradecimiento en primer lugar al Dr. Walter Estrada, jefe del Laboratorio de películas delgadas de la facultad de ciencias, por permitirme realizar el presente trabajo en su laboratorio.

Mi agradecimiento a mi asesor, el Dr. José Solís, por sus invalorable aportes en el desarrollo este trabajo.

Así mismo quiero agradecer al Lic. Luis Reyes por su apoyo académico.

Quiero agradecer a mis padres, por todo el amor que me han dado.

A mi esposa por brindarme su amor y apoyo en todo momento y mi hijo Erick, quien me da la fuerza y la razón de seguir avanzado en todo momento.

## INDICE

Resumen.....	2
Agradecimientos .....	3
Indice .....	4
Objetvos.....	5
Introducción.....	6
1. Fundamentos teóricos .....	9
1.1 Óxido metálicos .....	9
1.1.1 Características cristalográficas .....	9
1.2 Estructura cristalina del óxido de níquel.....	11
1.2.1 Defectos atómicos puntuales. ....	12
1.2.2 Impurezas en óxidos metálicos .....	12
1.2.3 Dislocaciones.....	13
1.2.4 Defectos superficiales.....	13
1.3 Propiedades eléctricas del nio.....	14
1.4 Procesos de adsorción sobre una superficie sólida .....	14
1.4.1 Adsorción física (fisisorción).....	15
1.4.2 Adsorción química (quimisorción) .....	16
1.4.3 Adsorción ionica (ionadsorción).....	17
1.5 Efecto de la transferencia de carga electrónica entre un gas y un semiconductor .....	18
1.6 Variación de la conductancia por la presencia de oxígeno.....	20
1.7 Mecanismo de conducción en los recubrimientos gruesos de polvo sinterizado .....	23
1.7.1 Modelo con cuello de enlace abierto .....	24
1.7.2 Modelo con cuello cerrado .....	26
2. Técnicas experimentales.....	28
2.1 Fabricación de películas delgadas de nio.....	28
2.1.1 Preparación de la solución pirolítica .....	28
2.1.2 Fabricación de la capa sensitiva por la técnica de rociado pirolítico.....	29
2.1.2 Sinterización de las películas de nio.....	31
2.2 Técnicas de caracterización estructural y como sensor .....	32
2.2.1 Difracción de rayos x.....	32
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido.....	33
2.2.3 Sistema de evaluación de sensores de gas .....	35
2.5.1 Mezclador de gases.....	35
2.5.2 Medidas de conductancia.....	35
3. Resultados y discusiones .....	38
3.1 Difracción de rayos x.....	38
3.2 Microscopia electrónica de barrido.....	39
3.3 Evaluación como sensor .....	40
Conclusiones.....	47
Referencias.....	48

## **OBJETIVOS**

1. La fabricación de películas de NiO por la técnica de rociado pirolítico.
2. La caracterización estructural y morfológica de las películas de NiO.
3. La evaluación de las películas como sensores de gas, la determinación de la sensibilidad y de los tiempos de respuesta bajo atmósferas de gas propano de uso doméstico.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se ha incrementado en los últimos años, debido al desarrollo industrial y la expansión del mercado automotriz. En 1901, El número de automóviles que circulaban en el mundo era 3000. Para el 2007 se estima que el parque mundial automotriz será de 450 millones de vehículos [1]. El transporte es considerado como una de las fuentes principales de contaminación atmosférica y contribuye de una manera importante al deterioro de la calidad de aire que respiramos, debido a que produce los contaminantes tales como el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos (HC) inflamables, los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), los compuestos de sulfuro tales como H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> y las partículas de carbono en el caso de los motores diesel. Para la protección de la salud pública y del medio ambiente surge la necesidad de reducir a niveles permisibles los contaminantes generados por los automóviles.

El aire atmosférico que respiramos para vivir contiene numerosas especies químicas, naturales y artificiales, algunas de las cuales son vitales para nuestra vida mientras que otras son más o menos dañinas. En la Figura 1 se ilustra los niveles permisibles de gases típicos que son controlados [2]. Gases vitales como el O<sub>2</sub> deben ser mantenidos en niveles adecuados en el medio ambiente, mientras que los gases tóxicos deben ser controlados por debajo de los niveles permisibles. Por ejemplo, una leve explosión se produce si una fuga de hidrógeno en aire alcanza una relación de H / Aire igual a 1/10; entonces para cada gas existe un nivel límite [2]. Los sensores de gas deben medir concentraciones por debajo de este nivel límite para poner en ejecución su misión preventiva.

Para gases tóxicos, compuestos orgánicos volátiles y otros gases contaminantes, los 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 indican los rangos de concentración cubiertos por sensores de gas comerciales, mientras que las líneas punteadas indican los rangos de concentración cubiertos en pruebas de laboratorio [3]. En las recientes dos décadas, Los sensores de gas detectan estos gases diluidas en aire.

Sin embargo la sensibilidad y selectividad de estos sensores se mejora modificando la estructura cristalina del material, la morfología, usando nuevos materiales, filtros etc. [3].

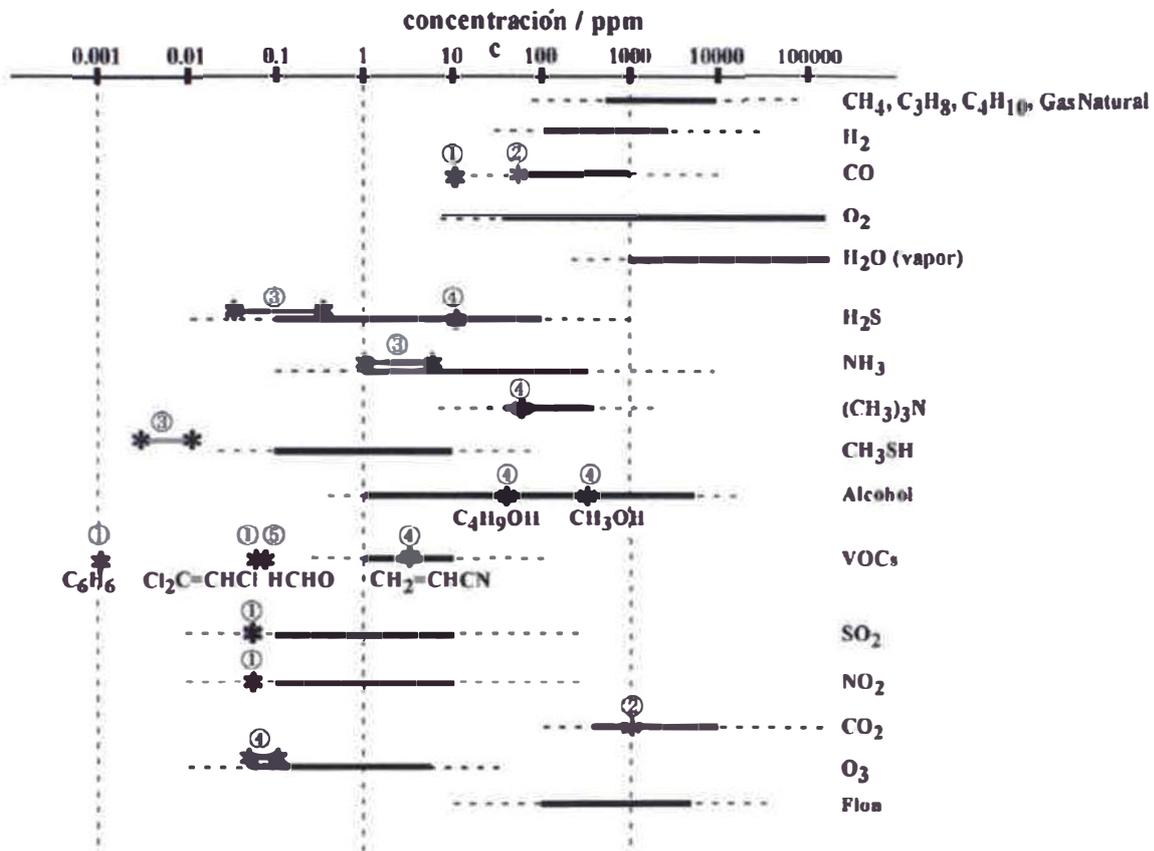


Figura 1 Niveles de concentración permisibles de gases típicos [2]

En el grupo de investigación de Películas Delgadas, se han obtenido materiales en forma de recubrimientos para aplicaciones en electrocromismo, fotocatalisis y sensores de gas. Las técnicas utilizadas son sol gel y rociado pirolítico, y se han obtenido óxidos metálicos semiconductor tales como: SnO<sub>2</sub> [4], ZnO [5], TiO<sub>2</sub> [6], WO<sub>3</sub> [7] y NiO [8]. En particular el NiO fue sintetizado por la técnica de rociado pirolítico (sobre sustratos de vidrio y sustratos conductores) para aplicaciones electrocromicas [8]. Los óxidos semiconductores tales como (SnO<sub>2</sub>, ZnO y WO<sub>3</sub>) obtenidos por estas técnicas fueron caracterizados para ser usados como sensores de gas. Cabe señalar que los materiales usados hasta antes de este trabajo fueron óxidos semiconductores tipo-n y se

detectaron vapores de etanol, butanol y acetona, y fueron analizados en un sistema de sensado estático [5,7].

En este trabajo se analiza por primera vez las propiedades del NiO (óxido metálico semiconductor tipo- p) como sensor de gas obtenido por la técnica de rociado pirolítico sobre sustratos de alúmina. La caracterización como sensor de gas se realizó en un nuevo sistema donde el gas se mezcla con el aire y se hace circular por la cámara. En este sistema se simula las condiciones de operación de un sensor de gas. En este sistema de sensado dinámico se ha usado como gas a evaluar el gas propano comercial (Sol Gas-Repsol) dado que este es un gas de uso frecuente en los hogares y establecimientos comerciales los cuales generan el 60% de los incendios, por esta razón es necesario el uso de un sistemas de sensores para el monitoreo constante de la fuga de gas en estos lugares. En la actualidad existen muy pocos reportes científicos referentes al NiO como material sensible para sensor de gas y en particular fabricados por la técnica de rociado pirolítico, el cual tiene como motivación el presente trabajo.

# Capítulo I

## 1. Fundamentos teóricos

### 1.1 Óxidos Metálicos

Los óxidos metálicos son algunos de los materiales usados por la industria más antiguos y durables ante el medio ambiente. También son los materiales con mayor desarrollo científico, utilizado para la industria aeroespacial y electrónica.

Son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un óxido que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálico (oxígeno). Los óxidos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los óxidos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. Aunque la mayoría de los óxidos son buenos aislantes eléctricos y térmicos. Muchos óxidos tales como el  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  y el  $\text{NiO}$  son semiconductores [9].

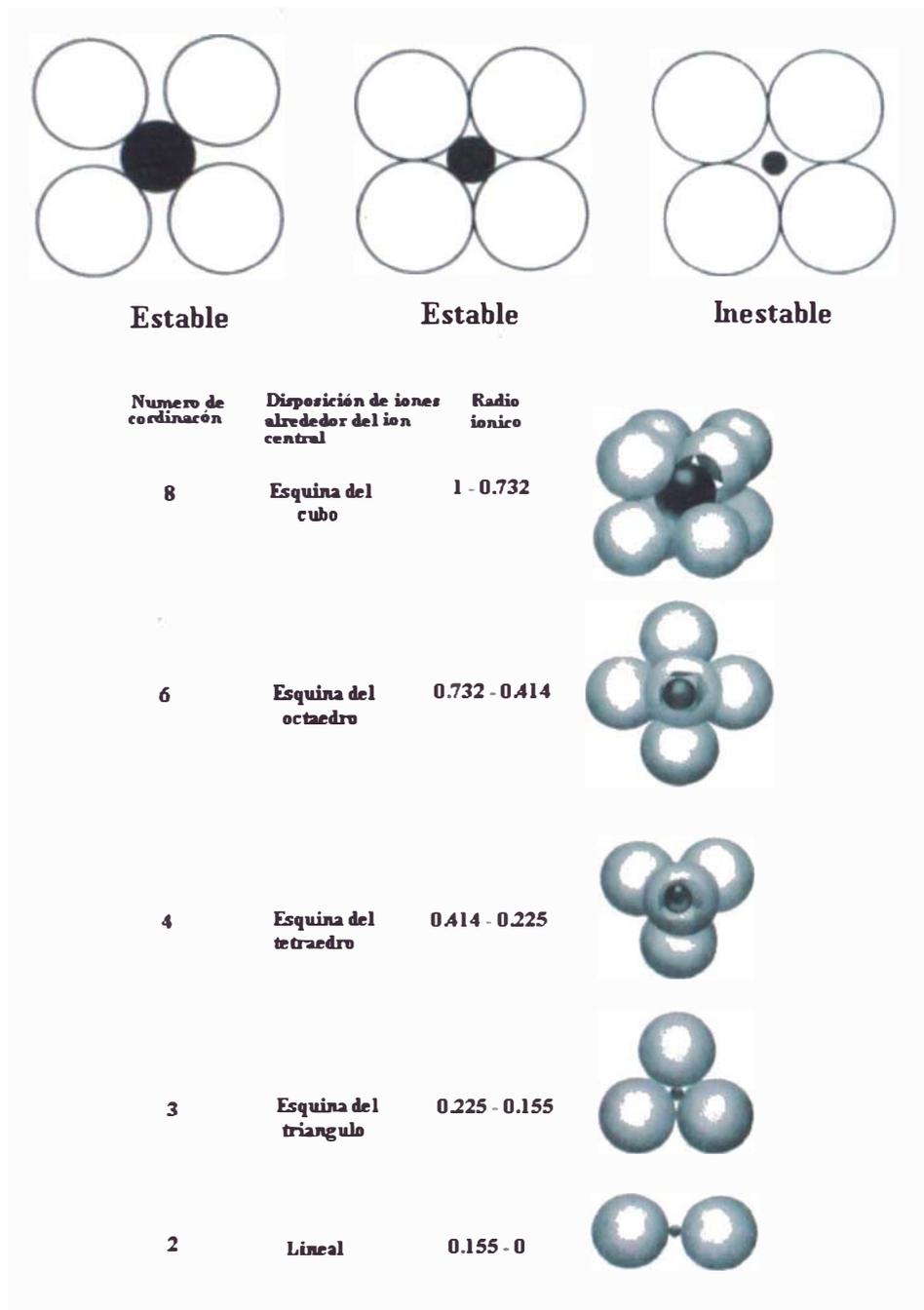
Una tecnología moderna y de rápido crecimiento es la de los materiales avanzados basados en óxidos, los cuales son fabricados con características únicas para aplicaciones específicas. Estos fueron utilizados por primera vez en 1971 para aplicaciones a alta temperatura en tuberías de gas que funcionaban a  $2500\text{ °C}$  [9].

#### 1.1.1 Características cristalográficas

Existen dos características primordiales en los óxidos cristalinos que determinan su estructura cristalina:

- el valor de la carga eléctrica de los iones componentes y
- los tamaños relativos de los cationes y aniones.

El cristal debe ser eléctricamente neutro, o sea todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por las cargas negativas de los aniones.



**Figura 1. 1 Configuraciones estables e inestables; y los sistemas estables para diferente coordinación en función del radio del anión y catión.**

Puesto que los elementos metálicos proporcionan electrones al ser ionizados, los cationes tienen generalmente radios menores que los aniones, por tanto el cociente  $r_c / r_A$  es menor que la unidad, donde  $r_c$  y  $r_A$  son los radios iónicos de los cationes y aniones,

respectivamente. Las estructuras estables de los óxidos metálicos se forman cuando los aniones que rodean un catión están todos en contacto con el catión tal como se ilustra en la Figura 1. 11.

## 1.2 Estructura cristalina del óxido de Níquel

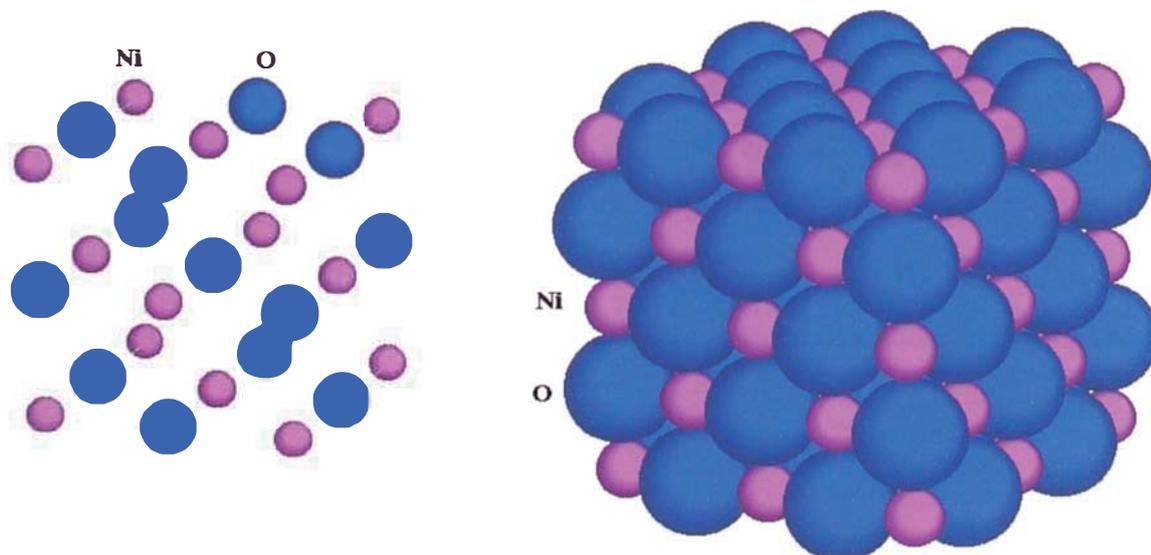
Un gran número de óxidos, incluyendo el CaO, MgO, MnO, FeO, y el NiO tienen una estructura como la del cloruro de sodio. Esta estructura es del tipo óxido metálico MO (donde M es un metal y O es el oxígeno) con el número de coordinación igual a 6 tanto para los cationes y los aniones, por consiguiente, el cociente entre el radio del catión y del anión está comprendido entre 0,414 y 0,732 [10]. En particular el óxido de níquel es un cristal polar, que tiene una estructura cristalina cúbica con una red de Bravais FCC y grupo espacial  $O_h^2 [Fm3m]$  [10]. La estructura cristalina del NiO se muestra en la Figura

1. 2. Las posiciones de los átomos de Ni y O son:

Ni : 0, 0, 0,

O : 0,5; 0,5; 0,5;

Y su parámetro de red es  $a = 4,1769 \text{ \AA}$



**Figura 1. 2 Celda unidad del NiO, con cuatro átomos de oxígeno y cuatro átomos níquel. La estructura cristalina es cúbica con red de Bravais FCC.**

### 1.2.1 Defectos atómicos puntuales.

En los óxidos pueden existir defectos atómicos que involucran a los cationes y aniones. Tal como ocurre en los metales, pueden existir tanto vacancias iónicas como iones intersticiales; sin embargo, puesto que los óxidos contienen iones de dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo de ión. Por ejemplo, en el NiO pueden existir átomos intersticiales y vacancias de Ni, y átomos intersticiales y vacancias de O.

Un tipo de defecto está formado por una vacancia catódica y un catión intersticial, o una vacancia aniónica y un anión intersticial esto se denomina un *defecto Frenkel* (ver Fig. 1.4 a). Otro tipo de defecto encontrado en óxidos es un par de vacancias catiónica-aniónica, conocido como *defecto Schottky* (ver Fig 1.4 b). Este efecto debe visualizarse como el creado por la eliminación de un catión y un anión desde el interior del cristal y colocando a ambos en una superficie externa [10].

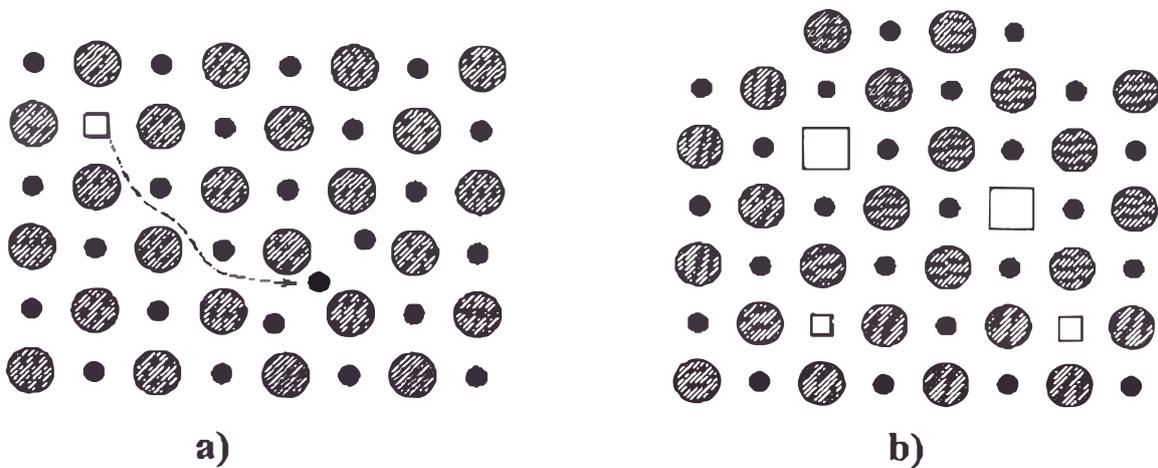


Figura 1.4 a) Defecto Frenkel de una vacancia catódica y un catión intersticial, y b) Defecto Schottky [10].

### 1.2.2 Impurezas en óxidos metálicos

Puesto que en un óxido hay tanto cationes como aniones, una impureza sustituirá a uno de ellos, el que sea más similar en comportamiento eléctrico. Si el átomo de impureza forma normalmente un catión en un óxido, lo más probable es que sustituya al catión.

Por ejemplo, en el cloruro de sodio, las impurezas iónicas  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  sustituirán probablemente a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , respectivamente [9].

Para que en el estado sólido haya una solubilidad apreciable de los átomos de impurezas sustitucionales, los tamaños iónicos o las cargas deben ser aproximadamente iguales a los iones disolventes.

Si una impureza iónica tiene una carga distinta que la del ión disolvente al cual sustituye, el cristal debe compensar esta diferencia de carga de manera que la electroneutralidad del sólido se mantenga. Una manera de conseguirlo es mediante la formación de defectos puntuales en la red: vacancias iónicas o iones intersticiales de ambos tipos.

### **1.2.3 Dislocaciones.**

En algunos óxidos, incluyendo el  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y el  $\text{MgO}$  se observan dislocaciones. Sin embargo, éstas no se mueven con facilidad por los siguientes factores [10]:

- Debido a la presencia de pocos sistemas de deslizamiento, y a la necesidad de romper enlaces iónicos fuertes para después obligar a los iones a deslizarse frente a los de carga opuesta.
- Debido a que no ocurre deslizamiento, las grietas no se redondean por la deformación del material que se encuentra en la punta de la grieta y, en consecuencia, su propagación continúa. El óxido metálico es un material frágil.

Aunque las dislocaciones se mueven con mayor facilidad a temperaturas elevadas, es más probable que ocurra deformación mediante mecanismos como el deslizamiento de bordes de grano.

### **1.2.4 Defectos superficiales.**

Los óxidos con un tamaño de grano pequeño tienen mayor resistencia que los óxidos de grano más grueso. Los granos más finos ayudan a reducir los esfuerzos que se desarrollan en los bordes de grano debido a su gran expansión y la contracción

anisotrópica. Normalmente, se utilizan métodos físico-químicos de fabricación donde se puede controlar el tamaño de grano.

### **1.3 Propiedades eléctricas del NiO**

Los óxidos de metales de transición con orbitales  $3d$  como el óxido de Níquel tienen un carácter semiconductor tipo-p con un banda prohibida de 3,6 eV [11]. El NiO estequiométrico es un aislante con una resistividad del orden de  $10^{13} \Omega \text{ cm}$  a temperatura ambiente [11]. Esta resistencia puede aumentar debido al incremento de iones  $\text{Ni}^{3+}$  que provienen de la aparición de vacancias de Ni y/o oxígenos en el cristal. Sin embargo hay una gran controversia sobre el mecanismo de conducción en el NiO, un modelo establece que es propio de la excitación térmica de los huecos de niveles aceptores superficiales o propio de la excitación térmica de la movilidad electrónica.

El NiO es generalmente considerado como conductor hopping. Estos óxidos son aislantes cuando son puros y estequiométricos a pesar de tener la capa  $3d$  parcialmente llena. Según Mott y Hubbard, los electrones localizados  $3d$  y el carácter aislante son una consecuencia de la correlación electrónica [12]. Otras teorías vienen enfatizando la importancia de las interacciones antiferroeléctricas que muestran, que la semiconductividad ocurre cuando son introducidos estados de valencia mixta, por ejemplo si algunos de los  $\text{Ni}^{2+}$  son reemplazados por iones  $\text{Ni}^{3+}$  donde la conducción es de tipo-p.

### **1.4 Procesos de adsorción sobre una superficie sólida**

En esta sección se describen los procesos más comunes por los cuales una superficie sólida retiene en forma más o menos permanente partículas.

Recibe el nombre de adsorción la acumulación de sustancias ajenas que tiene lugar en la capa límite de una superficie. El concepto de sorción incluye tanto la retención superficial de la sustancia por un sólido (adsorción) como la penetración de la sustancia en un sólido (absorción). La sustancia adsorbida se llama *adsorbato*; el cuerpo cuya

superficie adsorbe se dice que es el *adsorbente*. Desorción es el proceso inverso a la adsorción, es decir la separación de las sustancias retenidas.

Las partículas son retenidas durante cierto tiempo, que depende de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente, así como de la temperatura y de la presión. A medida que se desarrolla el proceso de la adsorción éste se reduce y el papel que desempeña la desorción se hace más importante. Cuando los procesos de adsorción y desorción se realizan a una misma velocidad, se dice que se ha establecido el equilibrio en la adsorción.

Existen tres clases de adsorción de gases conocidas y estas son.

- Adsorción física (Físisorción)
- Adsorción Química (Quimisorción)
- Adsorción iónica (Ionosorción)

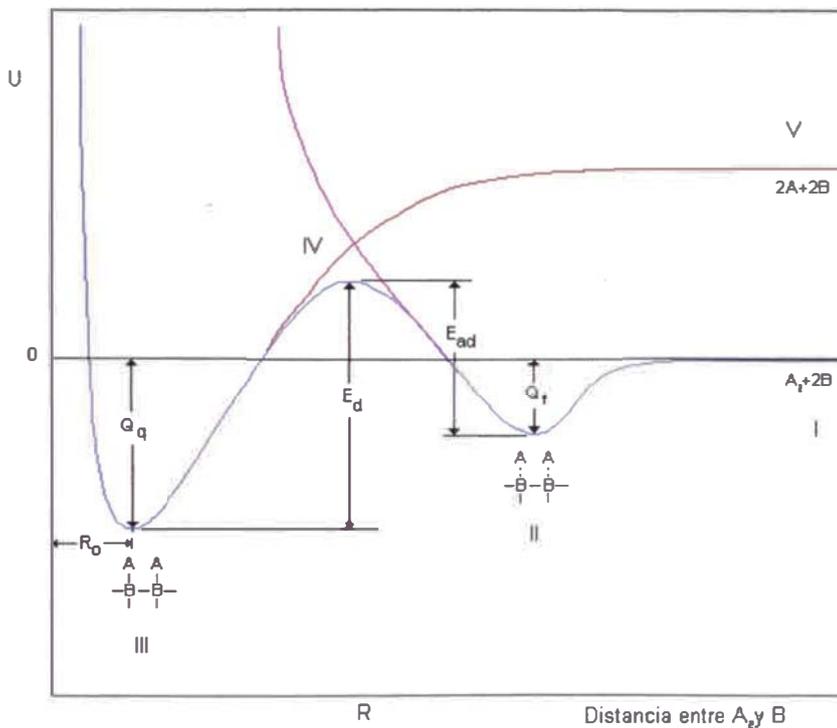
#### **1.4.1 Adsorción física (físisorción)**

Es el fenómeno por el cual una sustancia es atraída por fuerzas de naturaleza dipolar eléctrica (fuerzas de Van der Waals). Estas se originan por la atracción de moléculas dipolares, o por la atracción entre moléculas cuya polaridad ha sido inducida por otras moléculas que tiene momento dipolar permanente, o por fluctuación de carga en moléculas sin momento dipolar medible. Son fuerzas de acción a muy cortas distancias y disminuyen proporcionalmente a la 6<sup>ta</sup> potencia de la distancia. [13].

La energía de enlace para una físisorción está en el rango de 0,01-0,1 eV [14]. La especie físicamente adsorbida no intercambia carga con el adsorbente [13, 14]. El equilibrio en la adsorción física se alcanza rápidamente y es reversible. El adsorbato puede ser removido por cambios de presión debido a que la energía de este tipo de adsorción es relativamente baja [14]. Es por ello, el primero en ser observado en las pruebas de desorción térmica. Esto se produce generalmente a temperaturas menores de 300 K.

### 1.4.2 Adsorción química (quimisorción)

Es el fenómeno por el cual una sustancia es atraída por fuerzas de intercambio, o fuerzas químicas, especialmente enlaces covalentes de diferentes tipos [13]. Una especie quimisorbida puede interactuar fuertemente con el sólido, inclusive esta interacción puede producir la formación inicial de una nueva fase, debido a que los átomos adsorbidos a la superficie pueden cambiar los enlaces del sólido remplazándolos por enlaces del adsorbato [14].



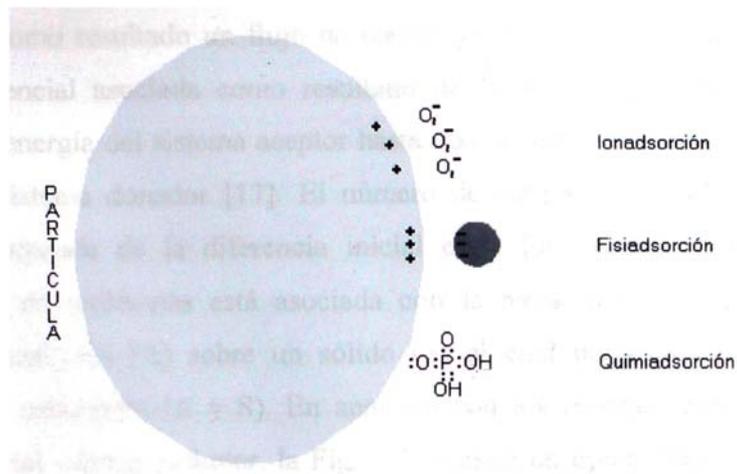
**Figura 1.5 Muestra la variación de la energía potencial al acercarse una partícula gaseosa a un sólido, para una adsorción química [11].**

La energía del enlace puede tener valores de 1 eV. La quimisorción puede ser rápida o lenta, y puede ocurrir por debajo o sobre la temperatura crítica del adsorbato. Esto lo diferencia cualitativamente de la adsorción física; el gas que es quimisorbido difícilmente puede ser removido y la desorción puede estar acompañada por cambios químicos en la superficie del adsorbente. Como la energía de enlace es mayor que para el caso de adsorción física, esta se produce en intervalos de temperaturas mayores a 300

K, dependiendo del tipo de gas y de la superficie del adsorbente. Un gráfico típico de adsorción química se muestra en la Fig. 1.5. La curva muestra la energía potencial de adsorción típica de una molécula *A* sobre un sólido *B*. En la posición I, las especies se encuentran totalmente separadas y en la posición II, se ha alcanzado una interacción física previa a la química. Antes de que la molécula alcance la posición de equilibrio por adsorción química, se establece una interacción de tipo físico que no afecta a los orbitales respectivos. En la posición II la molécula se activa hasta el nivel IV de energía y después toma la posición de equilibrio en III, en la cual los átomos se han disociado y quimiadsorbidos sobre el sólido *B*. La adsorción química es activada, el sistema necesita transponer el máximo correspondiente a la energía de activación,  $E_{ad}$ , para alcanzar el estado de equilibrio. Por otra parte para que sea posible la desorción de los átomos *A* y se alcance el nivel de energía IV se precisa una energía de activación de desorción,  $E_d$ . Si los átomos no se asocian para formar la molécula, deben adquirir una mayor energía para alcanzar el nivel V, donde se encuentran muy separados del sólido [11].

### **1.4.3 Adsorción iónica (ionosorción)**

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 ionosorción [13]. Aquí el electrón no es compartido como en el caso de un enlace covalente. Los cálculos de cambios de energía muestran que la ionosorción pura acontece esporádicamente para la adsorción de gases.



**Figura 1.6** Muestra los diferentes tipos de adsorción sobre una partícula.

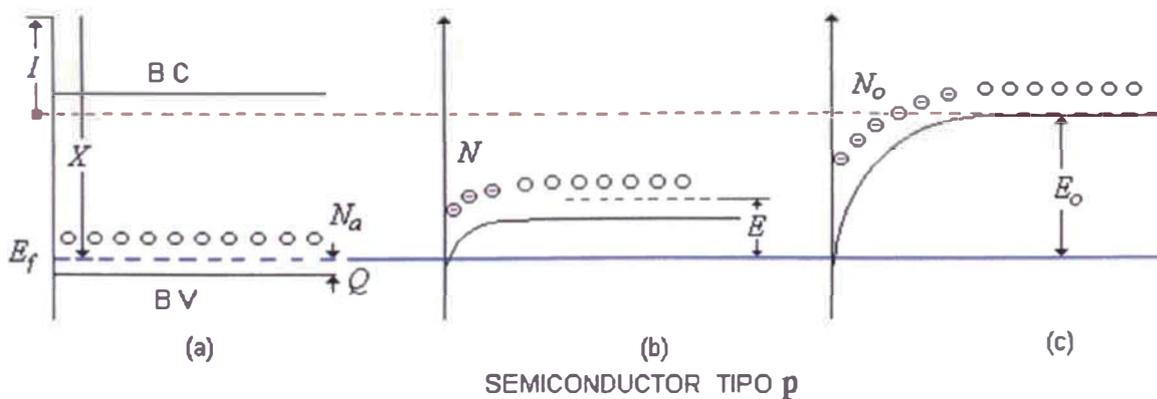
En el caso de ionosorción donde el enlace adsorbato-átomo superficial no está localizado, es decir el nivel de energía del estado superficial puede estar en la región de la banda de conducción, en la región de la banda prohibida o en la región de la banda de valencia del sólido, dependiendo de las propiedades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

El proceso de adsorción va acompañado de desprendimiento de calor (procesos exotérmicos). En la Fig. 1.6 se describe en forma gráfica cada una de las clases de adsorción.

### **1.5 Efecto de la transferencia de carga electrónica entre un gas y un semiconductor**

Cuando la interacción entre las moléculas o los átomos adsorbidos y la superficie sólida involucra transferencia de carga electrónica, esto se puede explicar por el estudio del contacto entre sólidos y la existencia de estados superficiales [16, 17]. Cuando dos sólidos se ponen en contacto, la diferencia de energía libre de los electrones (nivel de

Fermi) da como resultado un flujo de electrones a través del límite 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 [17]. El número de cargas transferidas para alcanzar el equilibrio depende de la diferencia inicial entre los niveles de energía. Como la ionosorción de moléculas está asociada con la transferencia de carga, tal proceso envuelve moléculas (A) sobre un sólido (S) el cual puede ser comparado con un contacto de materiales (A y S). En analogía con los procesos superficiales entre un contacto metal - semiconductor, la Fig. 1.7 muestra un típico diagrama de energías de los procesos que envuelven la ionosorción de las moléculas de un gas sobre un semiconductor tipo-p. La Fig. 1.7a. muestra un semiconductor tipo-p caracterizado por una función trabajo,  $\chi$ , y una densidad de niveles aceptores  $N_a$ , localizados por encima de la banda de valencia, a un nivel  $2Q$ . Con el nivel de Fermi entre ellos, las moléculas adsorbidas tienen un potencial de ionización  $I$ .



**Figura 1.7 Diagramas de energía de un semiconductor tipo p, (a) antes de la adsorción, (b) y (c) durante la adsorción [9].**

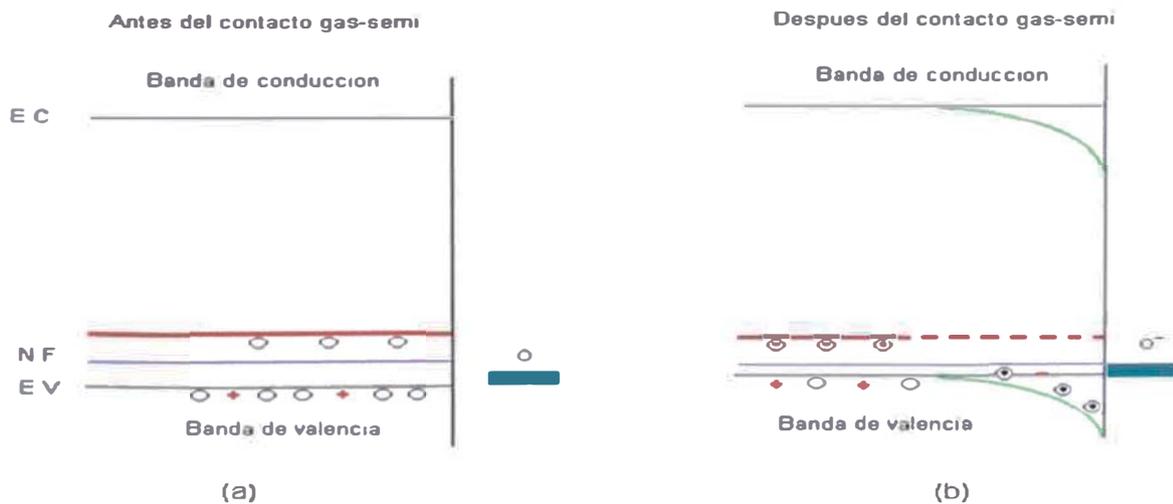
La transferencia al sólido de  $N$  electrones (debido a  $N$  moléculas ionosorbidas) crea una región de carga negativa y por lo tanto la energía de los electrones de la superficie cambia respecto a la energía de los electrones del interior del sólido, desde el valor  $E_f$  hasta  $E$ , como se indica en la Fig. 1.7b. La interacción adsorbato-adsorbente es un proceso exotérmico, durante el cual se produce transferencia de carga hasta que el nivel

de Fermi del sólido coincida con el del adsorbato, es decir por una cantidad  $E_o = \chi - I$ . En este tiempo, son adsorbidos un número máximo  $N_o$  de moléculas (ionosorbidas) como se muestra en la Fig. 1.7c.

La teoría de carga espacial tiene como objetivo el cálculo de la variación del potencial eléctrico  $\phi(x)$  en función de la distancia desde la superficie hacia el interior del sólido, analizando posteriormente el flujo de corriente a través de la barrera de potencial. La teoría simple de carga espacial está basada en el cálculo del potencial eléctrico como resultado de la acumulación de carga dentro del óxido semiconductor.

### 1.6 Variación de la conductancia por la presencia de oxígeno

Al analizar la interfase NiO - O<sub>2</sub>, tenemos que los estados localizados superficiales, que producen los oxígenos al ser adsorbidos sobre el óxido semiconductor están por debajo del nivel aceptador como se muestra en la Fig. 1.8a, por lo que el oxígeno toma un electrón del nivel aceptor, este al dejar el nivel libre un electrón de la banda de valencia sube y deja un hueco libre, eso produce que la resistencia disminuya, porque en este caso el portador es el hueco. La capa ultra delgada de oxígeno se carga negativamente. La transferencia de carga se produce hasta que los niveles superficiales creados en el óxido semiconductor sea igual al nivel de Fermi del oxígeno [13, 18-22].



**Figura 1.8 Diagrama de bandas: (a) antes de la adsorción de oxígeno y (b) después de la adsorción de oxígeno, produciéndose la deflexión de las bandas en la superficie, formándose la región de carga espacial negativa [14].**

Esto trae como consecuencia que la capa ultra delgada formada por los oxígenos se cargue positivamente y el óxido semiconductor se cargue negativamente. En un diagrama de bandas de energía tenemos que estos iones de oxígeno producen un campo eléctrico en el óxido semiconductor de tal forma que los huecos tienden a ser difundidos hacia el interior del sólido, produciéndose una zona de empobrecimiento de huecos como se indica en la Fig. 1.8b. Si analizamos electrostáticamente la interfase, tenemos una zona de carga positiva que podemos considerarla como un plano cargado y al otro lado tenemos una región donde existe una densidad de carga negativa  $\rho$ , así usando la hipótesis Schottky se puede considerar que  $\rho = \text{cte}$  [19]. La Fig. 1.9 representa en forma esquemática la situación señalada en el párrafo superior.

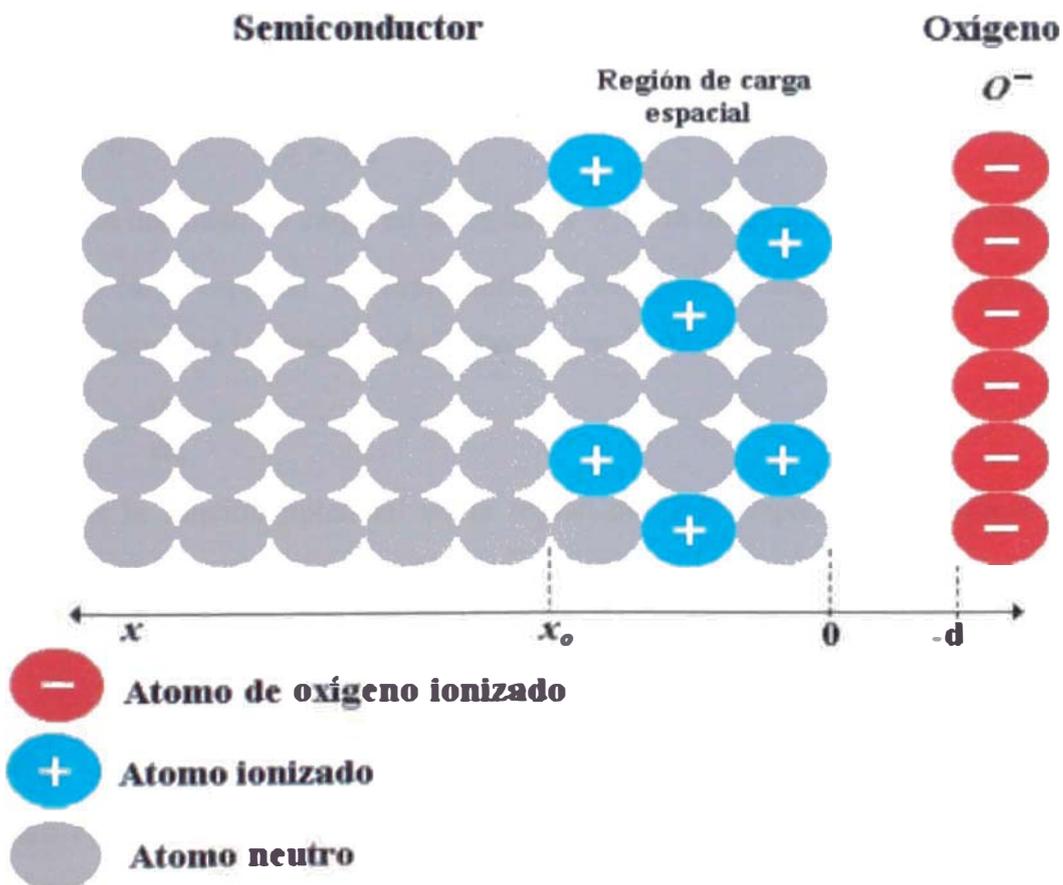


Figura 1.9 Representación esquemática de un semiconductor tipo p y el gas adsorbido, definiendo dos regiones, región I que corresponde al espacio interfacial entre los átomos del sólido y el oxígeno adsorbido, región II que corresponde a la región de carga espacial positiva [13].

Si consideramos que la densidad de carga espacial en el semiconductor es constante y considerando un óxido semiconductor que tiene  $N_a$  átomos aceptores por unidad de volumen completamente ionizados, con  $p$  huecos por unidad de volumen. Usando la condición de neutralidad de carga tenemos:

$$N_d + p = N_a + n. \quad (1.1)$$

Dado que el óxido semiconductor es tipo  $p$ , entonces en el cristal no existen átomos donadores ( $N_d$ ), por lo que la ecuación de neutralidad toma la forma:

$$p = N_a. \quad (1.2)$$

Cerca de la superficie estos huecos son capturados por los estados superficiales, entonces la densidad de carga en la región de carga espacial y en el volumen tienen las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} \rho &= e N_a & x < x_o \\ \rho &= 0 & x > x_o, \end{aligned} \quad (1.3)$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga en la región, y  $x_o$  es la longitud en el semiconductor de la región de carga espacial. Reemplazando la densidad de carga en la región de carga espacial, se tiene que la ecuación de Poisson toma la forma:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{eN_a}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.4)$$

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

$$\begin{aligned} \phi, & \quad E \neq 0, & 0 \leq x \leq x_o \\ \phi_b, & \quad E = 0, & x > x_o, \end{aligned} \quad (1.5)$$

donde  $\phi_b$  es el potencial constante en el interior del semiconductor, y  $E$  es el campo eléctrico en el semiconductor. Integrando dos veces la ecuación (1.4), y teniendo en consideración las condiciones de contorno de la ecuación (1.5) obtenemos el potencial, que es de la forma:

$$\phi = \phi_b - \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0} (x - x_o)^2. \quad (1.6)$$

Definamos  $V = \phi_b - \phi$ , como el potencial que tiene como referencia el potencial en el interior del sólido, entonces el potencial en la superficie será:

$$V_s = \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0} x_0^2, \quad (1.7)$$

donde  $V_s$  es la altura de la barrera generada en la superficie. La longitud de la región de carga espacial esta dada por,

$$x_0 = \sqrt{\frac{2V_s\epsilon\epsilon_0}{eN_a}}. \quad (1.8)$$

Si consideramos que el número de cargas por unidad de área sobre la superficie es  $N_{ps}$  podemos expresarla de la siguiente forma:

$$N_{as} = N_a \cdot x_0.$$

Entonces el potencial en la superficie es:

$$V_s = \frac{eN_{as}^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_a} \quad \text{o} \quad V_s = \frac{Q_s^2}{2\epsilon_0\epsilon eN_a}, \quad (1.9)$$

donde  $Q_s = eN_{as}$  es la carga superficial por unidad de área en el semiconductor. Un hueco para llegar a la superficie tiene que tener una energía superior a  $eV_s$  para vencer la barrera de potencial.

## 1.7 Mecanismo de conducción en los recubrimientos gruesos de polvo sinterizado

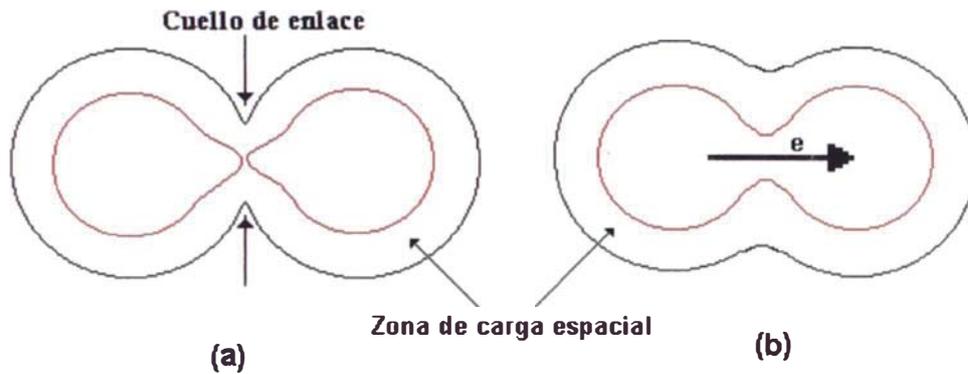
Los conceptos usados en los capítulos anteriores nos dan una idea de los posibles mecanismos de conducción eléctrica en los sensores de gas basados en aglomerados de películas sinterizadas. La resistencia eléctrica de las películas depende fuertemente de las conexiones entre granos, notándose que la resistencia eléctrica se incrementa en los contactos entre granos debido a las barreras de potencial creadas por el oxígeno pre-absorbido, en comparación con la resistencia eléctrica en el interior de la partícula.

Dependiendo del grado de coalescencia de las partículas en la etapa de sinterización podemos distinguir dos posibles mecanismos que a continuación serán descritos [21]:

- Modelo con cuello de enlace abierto.
- Modelo con cuello cerrado.

### 1.7.1 Modelo con cuello de enlace abierto

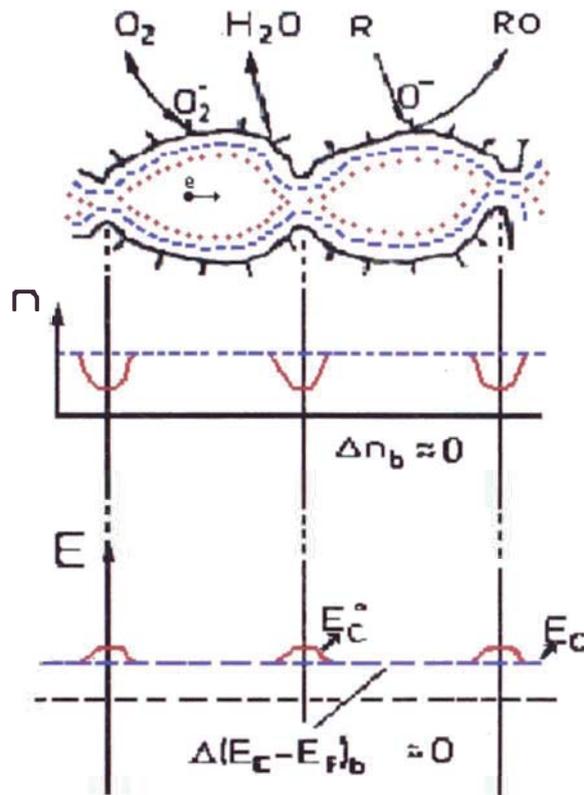
En este modelo se considera que las partículas están unidas por un cuello de enlace amplio como se indica en la Figura 1.10b.



**Figura 1.10** Coalescencia de dos partículas (a) cuello de enlace angosto, la región de carga espacial impide la movilidad de los carga eléctrica a través del cuello de enlace (b) cuello de enlace amplio, la región de carga espacial no impide la movilidad de carga eléctrica en el interior de la partícula por el cuello de enlace [19].

Cuando las partículas se encuentran unidas por un cuello de enlace amplio, la región de carga espacial en los bordes entre partículas se extiende hasta una profundidad tal que no logra cerrar el cuello de enlace, es decir, la zona de carga espacial hace que disminuya la sección transversal por donde fluyen la cargas eléctrica de una partícula a otra. En este caso, la conductancia está gobernada por la conductancia del volumen y depende de la energía de activación de los huecos.

Cuando estas partículas son expuestas a un gas, la región de carga espacial disminuye facilitando así la conducción de los huecos de una partícula a otra. En la Fig. 1.11 se muestra el efecto que produce el oxígeno adsorbido así como el gas a evaluar.



**Figura 1.11** Muestra dos partículas en el modelo de cuello de enlace amplio, diagrama de la densidad de huecos y el diagrama de bandas de energía, la conductancia esta controlada por un contacto óhmico [21].

Se puede apreciar el cambio de conductividad en el borde de grano por medio de dos esquemas simultáneos: uno representa dos partículas en contacto, diagrama de la densidad de huecos y su respectivo diagrama de bandas después de la quimisorción, el efecto del oxígeno está denotado por la línea (- - -), y el efecto del gas a evaluar denotado por la línea (- - -). Cuando el tamaño de grano es mayor que la longitud de la región de carga espacial, los cambios de energía entre la banda de valencia y el nivel de Fermi en el sólido son casi nulos ( $\Delta(E_v - E_f)_b \approx 0$ ), así como los cambios en la densidad de huecos en el sólido ( $\Delta p_b = 0$ ). Los cambios en  $E_v$  solo se dan en los cuellos de enlace, por lo que la conductividad es controlada por estas zonas.

### 1.7.2 Modelo con cuello cerrado

En este modelo, las partículas están unidas por un cuello angosto como se indica en la Fig. 1.10a, casi en contacto. La región de carga espacial o de empobrecimiento de huecos, producto de la adsorción de oxígeno abarca todo el cuello, haciendo que los huecos no puedan moverse de una partícula debido a la barrera de potencial tipo Schottky en el cuello de enlace entre las dos partículas. Esta barrera de potencial es la que controla la conducción eléctrica, ya que los huecos deben remontar la barrera de potencial para pasar de una partícula a otra, 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 conductancia está dado por:

$$G = G_o e^{-\frac{eV_s}{kT}} \quad (1.10)$$

donde en  $G_o$  se incluyen los factores del volumen y factores geométricos. En la Fig. 1.12 se muestra la representación esquemática de dos partículas y su respectivo diagrama de banda de energía, el efecto de la quimisorción del oxígeno está denotado por (---), y el efecto del gas a evaluar denotado por (- - -).

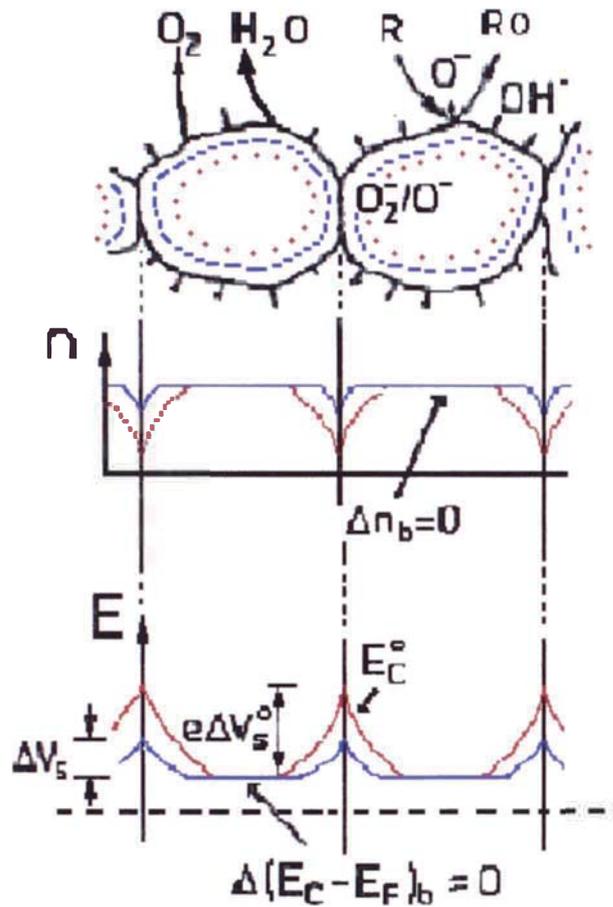


Figura 1.12 Muestra dos partículas en el modelo de cuello de enlace cerrado, diagrama de la densidad de huecos y el diagrama de bandas de energía, la conductancia esta controlada por la barrera de potencial [21].

En este modelo la conductividad está controlada por estas barreras de potencial existente entre partículas. También se observa cómo disminuye la región de carga espacial como consecuencia de ingresar un gas a evaluar, por ende disminuye también la barrera de potencial en los contactos entre partículas facilitando de esta forma la conducción eléctrica.

# Capítulo II

## 2. Técnicas experimentales

### 2.1 Fabricación de películas delgadas de NiO

Se fabricaron películas delgadas de óxido de níquel por la técnica de rociado pirolítico. En este tópico desarrollaremos los procedimientos para la obtención del sensor de gas de óxido de Níquel, como son:

- Preparación de la solución pirolítica.
- Fabricación de la capa sensitiva de NiO sobre el sustrato.
- Sinterización de la capa de NiO.

#### 2.1.1 Preparación de la solución pirolítica

Para la obtención de la solución pirolítica se requieren las siguientes componentes:

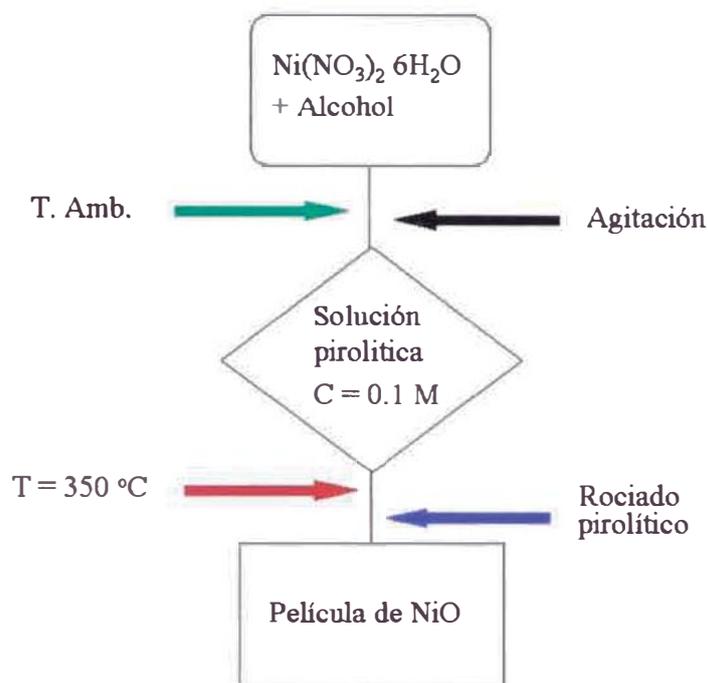
a)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck & Co. Inc)

- 99 % de pureza

b) Alcohol etílico (Aldrich Chemical Company, Inc)

- Solvente
- Volátil
- Temperatura de vaporización 70 °C

Para la obtención de la solución pirolítica, las componentes fueron mezcladas en una concentración de 0.1 M como se muestra en el diagrama de flujo (Fig. 2.1).

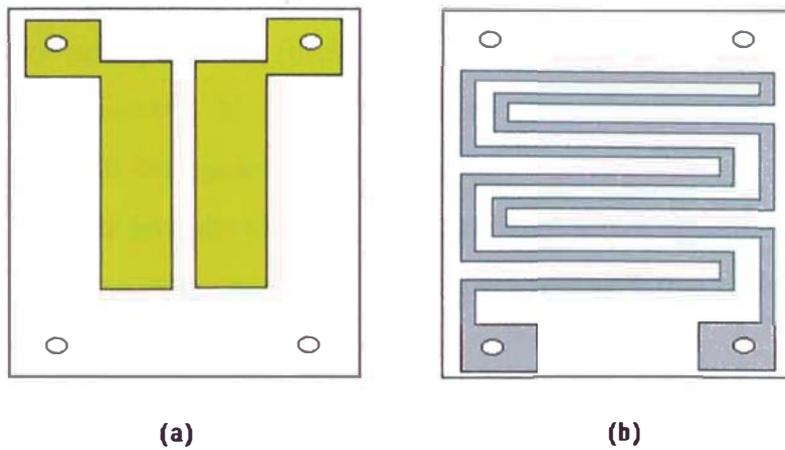


**Figura 2 1 Diagrama de flujo de la preparación de la solución pirolítica y de la película de NiO.**

### **2.1.2 Fabricación de la capa sensitiva por la técnica de rociado pirolítico.**

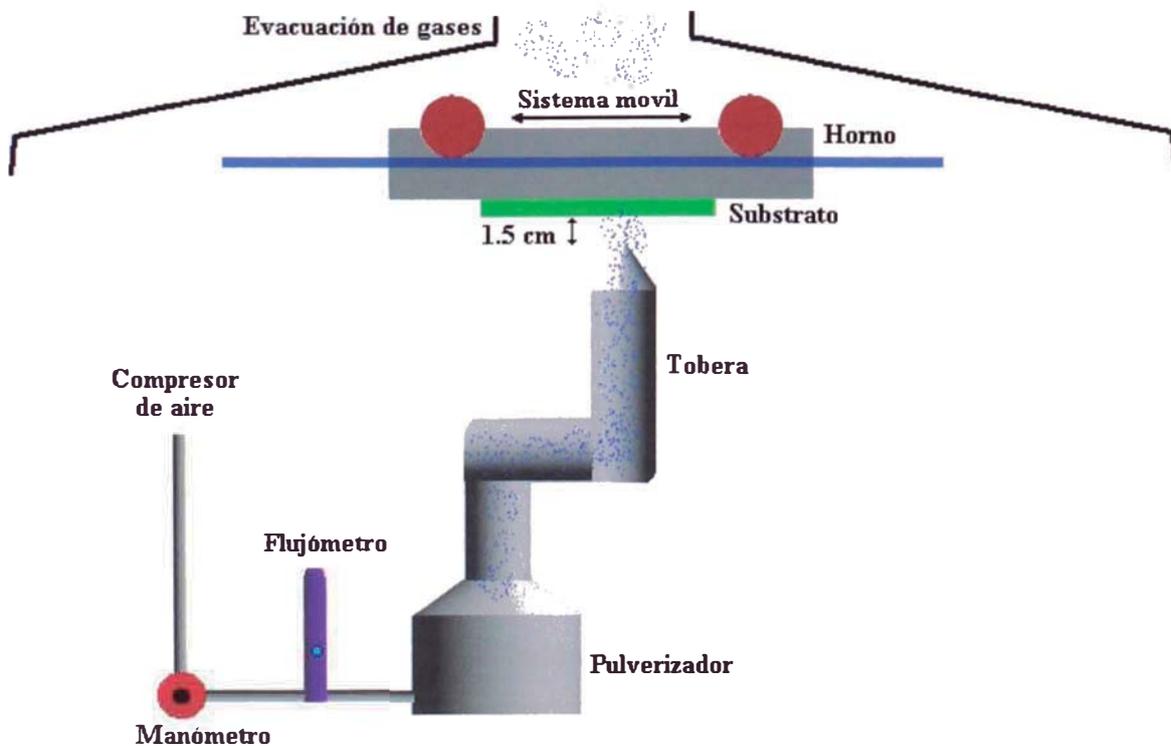
Luego de preparar la solución pirolítica esta es pulverizada sobre un sustrato de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el cual presenta dos caras con las siguientes características:

- La parte frontal, tiene dos electrodos de oro y es la cara donde se deposita el NiO, como se indica en la Figura 2.2.(a).
- La cara posterior que tiene una resistencia eléctrica de Platino (Pt) de aproximadamente  $10 \Omega$ . que actúa como calentador del sustrato (un voltio en los extremos de la resistencia eléctrica eleva su temperatura en  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), como se indica en la Figura 2.2.(b).



**Figura 2. 2 Representación esquemática de los sustratos usados (a) cara superior, electrodos de oro sobre el sustrato de alúmina. (b) cara posterior, calentador de Pt del sustrato de alúmina**

Las películas de NiO fueron depositadas por la técnica denominada rociado pirolítico a partir de una solución alcohólica 0,1M de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El esquema del equipo utilizado se muestra en la Fig. 2.3.



**Figura 2. 3 Esquemática Representación del equipo utilizado en rociado pirolítico**

El sistema de rociado pirolítico, está basado en la pulverización de una solución pirolítica sobre un sustrato de alúmina caliente (ver Figura 2. 3). La solución a pulverizar debe cumplir las siguientes condiciones:

- La descomposición química de la solución debe proveer especies que sufran una reacción química activada térmicamente para producir una película del material deseado.
- Los constituyentes remanentes, incluyendo el líquido portador, deben ser volátiles a la temperatura del sustrato.

En el equipo de rociado pirolítico mostrado en la Figura 2. 3, el sustrato se encuentra acoplado a un calentador (plancha metálica) cuya temperatura es medida por una termocupla. Ambos se encuentran sobre un sistema móvil, con movimiento oscilatorio para producir una película uniforme y de una área determinada. Las gotas de la solución una vez pulverizada pasan a través de la tobera de vidrio por donde ascienden hasta llegar al sustrato donde se lleva a cabo la reacción pirolítica. La distancia entre la boquilla superior de la tobera y el sustrato, se mantiene constante durante el proceso de fabricación de las películas y es de aproximadamente 1,5 cm. Todo el sistema se encuentra dentro de una campana extractora para evacuar los gases producidos durante la reacción pirolítica.

Los parámetros óptimos para la fabricación de las películas fueron:

Presión del aire portador	1,5 bar
Flujo de aire	40 L/min
Temperatura del sustrato	$(350 \pm 10) ^\circ\text{C}$ .

### 2.1.2 Sinterización de las películas de NiO

Luego de fabricadas las películas de óxido de níquel son colocadas en un horno para el proceso de sinterización a 360°C y 600 °C por una hora. Con la finalidad de estabilizar la estructura cristalina y las propiedades eléctricas.

## 2.2 Técnicas de caracterización estructural y como sensor de gas

Tres técnicas de caracterización fueron usadas, estas son Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido y la exposición del sensor de gas a gas propano. A continuación se detallan cada una de ellas.

### 2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para obtener información de la estructura cristalina de los materiales y los parámetros de red. Con la determinación del patrón de difracción de un material, se puede identificar su estructura cristalina, la distribución de sus átomos y el factor atómico de cristal. Cuando un haz de rayos X incide sobre los átomos del material estos dispersan la radiación de forma coherente de tal manera que la radiación dispersada puede interferir constructivamente o destructivamente. Si consideramos un monocristal y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas condiciones se originará un patrón de dispersión. Donde las condiciones de máxima difracción están descritas por la ley de Bragg [17, 24]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es el orden de difracción,  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz y  $d$  es la distancia interplanar.

Con la obtención de los ángulos de Bragg para los máximos de intensidad es posible determinar algunas características de la red cristalina: como tipo de celda, parámetro de red, orientación preferencial de crecimiento cristalino, etc.

La forma de los picos de difracción da información del tamaño promedio de grano cristalino, el cual es determinado mediante la ecuación de Scherrer [24]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde  $D$  es el tamaño de grano promedio,  $B$  es el ancho a la mitad de la altura del pico de difracción medido en radianes y  $\theta$  es la posición angular del máximo de intensidad del pico de difracción. En este trabajo las medidas de difracción de rayos X fueron

realizadas usando un equipo Rigaku, Miniflex, con un ánodo de Cu, y  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Este equipo esta en la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

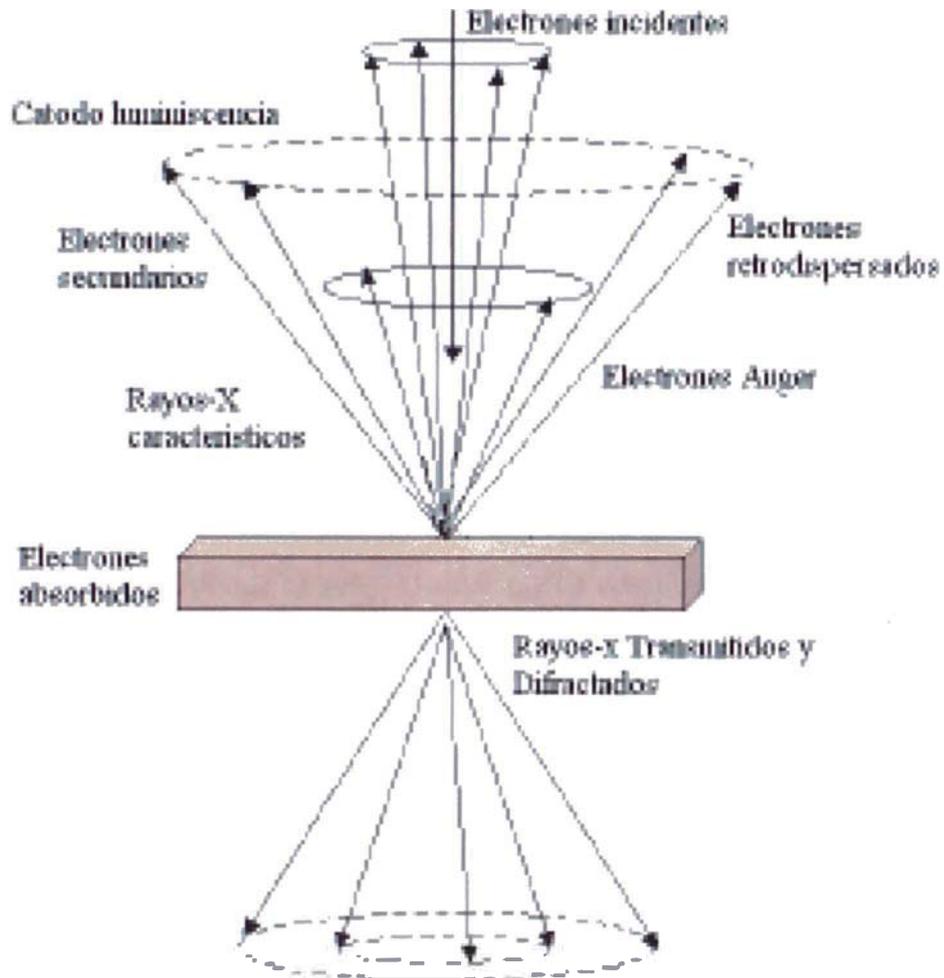
### **2.2.2 Microscopia electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos. En este aspecto, este microscopio puede ser comparado con el microscopio óptico, donde el primero posee una resolución y profundidad de foco mayor. Aún si esto fuera todo, el microscopio electrónico de barrido presentaría mayores ventajas que el microscopio óptico debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con el sólido que nos permitiría obtener mayor información de la morfología, la orientación cristalina, la composición química (microanalizador), la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

Esta técnica está basada en el hecho de barrer la muestra con un haz de electrones de alta energía con una sección transversal pequeña, que interacciona con la muestra y genera una imagen punto a punto de ella. [25].

Cuando el haz electrónico incide sobre el sólido pueden ocurrir varios procesos, los mismos que podemos observar esquemáticamente en la

Figura 2. 4, Esta interacción produce electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones auger, rayos x característicos y catodoluminiscencia, y pueden ser detectadas y amplificadas convenientemente con dispositivos adecuados en cada caso, proveyendo de información acerca del material en estudio. La manera de formar las imágenes, consiste en enfocar el haz sobre una área muy reducida de la muestra y rastrear la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada punto, una intensidad promedio; proceso del cual se deriva el nombre de Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy). Esta señal luego es enviada al cañón de electrones de un tubo de rayos catódicos y sincronizada con el movimiento del haz de electrones, de esta manera se obtiene la imagen de la superficie en toda la pantalla.



**Figura 2. 4** Representación esquemática de las principales interacciones entre la sonda electrónica y la muestra [25].

Con el fin de realizar la caracterización morfológica de las películas delgadas de óxido de níquel obtenidas, en el presente trabajo se utilizó el equipo MEB Hitachi S-500 de la Facultad de Ciencias de la UNI. Operado con 15 kV.

### 2.2.3 Sistema de evaluación como sensores de gas

Las evaluaciones como sensor de gas fueron realizadas usando un mezclador de gas, una cámara de prueba y un sistema automatizado de adquisición de datos, que detallamos a continuación.

### 2.5.1 Mezclador de gases

Con la finalidad de evaluar los sensores de gas, ellos se exponen a mezclas controladas de gases que imitan una situación de riesgo en atmósferas de gas real que corresponden a las aplicaciones específicas. Un mezclador de gases marca Signal, serie 850 de dos canales de entrada fue usado, donde un canal es usado para el gas transportador y otro canal para el gas a evaluar. Esta mezcla está basada en una combinación controlada por una presión diferencial controlada por un dial que regula la apertura de la válvula de ingreso del gas a evaluar, donde el gas a evaluar puede combinarse con aire seco y aire húmedo (usando aire y vapores de agua para simular una atmósfera húmeda).

Algunos parámetros características usados en el mezclador de gases son dados a continuación

Presión de entrada	30 – 70 PSI
Presión de salida	0 – 7 PSI
Voltaje de operación	240 V/ 220 V / 50 Hz
Flujo de aire	0 – 5 L/min

### 2.5.2 Medida de la conductancia

La técnica de caracterización típica para los sensores de gas de óxido de semiconductor es mediante la medida de la resistencia. Para medir las respuestas de los sensores de gas a un determinado gas fueron necesarias las siguientes componentes, una tarjeta de adquisición de datos de marca National Instruments modelo PC I-6023E, una campana de evaluación de acero inoxidable de un volumen aproximado de 1,5 L, dos fuentes de

### 2.2.3 Sistema de evaluación como sensores de gas

Las evaluaciones como sensor de gas fueron realizadas usando un mezclador de gas, una cámara de prueba y un sistema automatizado de adquisición de datos, que detallamos a continuación.

### 2.5.1 Mezclador de gases

Con la finalidad de evaluar los sensores de gas, ellos se exponen a mezclas controladas de gases que imitan una situación de riesgo en atmósferas de gas real que corresponden a las aplicaciones específicas. Un mezclador de gases marca Signal, serie 850 de dos canales de entrada fue usado, donde un canal es usado para el gas transportador y otro canal para el gas a evaluar. Esta mezcla está basada en una combinación controlada por una presión diferencial controlada por un dial que regula la apertura de la válvula de ingreso del gas a evaluar, donde el gas a evaluar puede combinarse con aire seco y aire húmedo (usando aire y vapores de agua para simular una atmósfera húmeda).

Algunos parámetros características usados en el mezclador de gases son dados a continuación

Presión de entrada	30 – 70 PSI
Presión de salida	0 – 7 PSI
Voltaje de operación	240 V / 220 V / 50 Hz
Flujo de aire	0 – 5 L/min

### 2.5.2 Medida de la conductancia

La técnica de caracterización típica para los sensores de gas de óxido de semiconductor es mediante la medida de la resistencia. Para medir las respuestas de los sensores de gas a un determinado gas fueron necesarias las siguientes componentes, una tarjeta de adquisición de datos de marca National Instruments modelo PC I-6023E, una campana de evaluación de acero inoxidable de un volumen aproximado de 1,5 L, dos fuentes de

poder, una para los calentadores incorporados en los sustratos y otra para el circuito interno de los sensores, como se muestra en la Figura 2. 5.

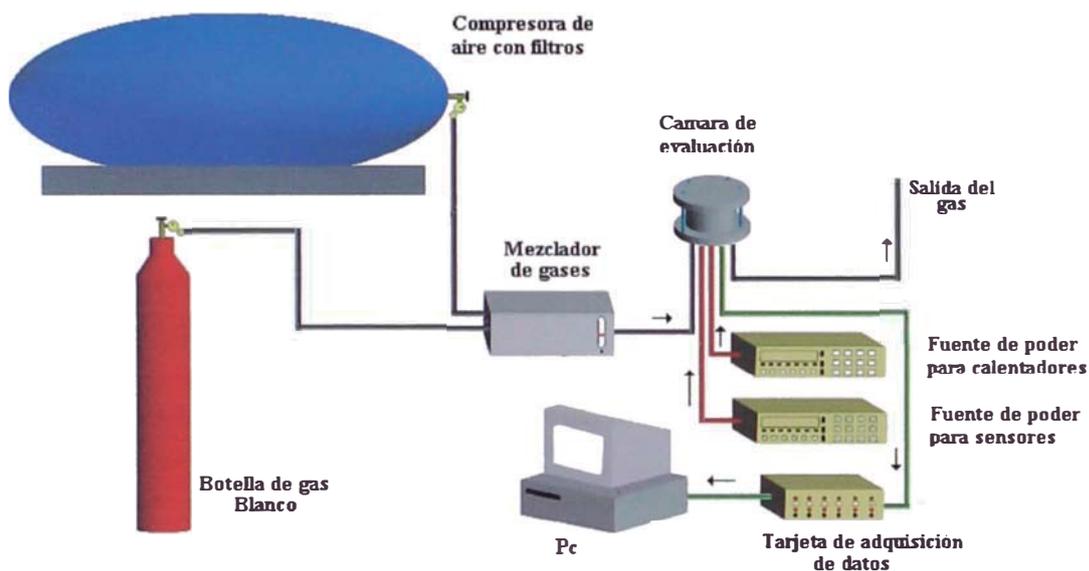


Figura 2. 5 Representación esquemática del sistema usado para evaluar las películas de NiO.

El circuito acoplado al sensor se muestra en la siguiente Fig. 2.6.

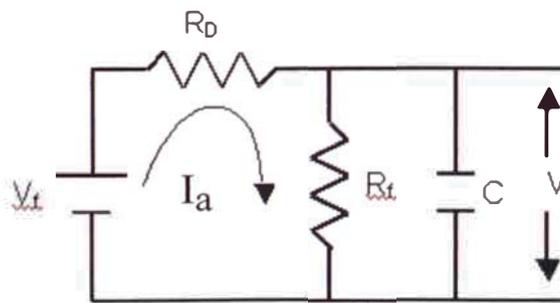


Figura 2. 6 circuito acoplado al sensor.

donde:

$V_f$  = Voltaje fijo aplicado al circuito

$R_D$  = Resistencia del sensor (variable)

$R_f$  = Resistencia fija (decada)

$C$  = Condensador para filtrar la señal de ruido.

$I_a$  = Corriente del circuito.

$V$  = Diferencia de potencial de la resistencia fija.

Del circuito antes mencionado se obtiene en forma indirecta las medidas de la conductancia que a continuación se detalla.

Del circuito tenemos:

$$V_f = I_a(R_D + R_f) \quad (2.3)$$

El voltaje  $V_f$  de la fuente es constante,  $R_D$  cambia por la presencia de gas propano de uso comercial entonces la corriente  $I_a$  cambia.

$$V = I_a R_f \quad (2.4)$$

reemplazando  $I_a$  de la ecuación (2.4) en la ecuación (2.3) tenemos:

$$V_f = \frac{V}{R_f}(R_D + R_f) \quad (2.5)$$

entonces:

$$R_D = R_f \left( \frac{V_f}{V} - 1 \right) \quad (2.6)$$

$$G = \frac{1}{R_D} \quad (2.7)$$

Por lo tanto la conductancia está dada por la expresión:

$$G = \frac{1}{R_f} \left( \frac{V}{V_f - V} \right) \quad (2.8)$$

## Capítulo III

### 3. Resultados y discusiones

#### 3.1 Difracción de rayos X

Las películas delgadas de óxido de níquel fabricadas y sinterizadas a 360 °C y 600 °C a presión atmosférica fueron analizadas por difracción de rayos de X. La Figura 3. 1 muestra los difractogramas de la película sinterizada a 360 °C y a 600 °C.

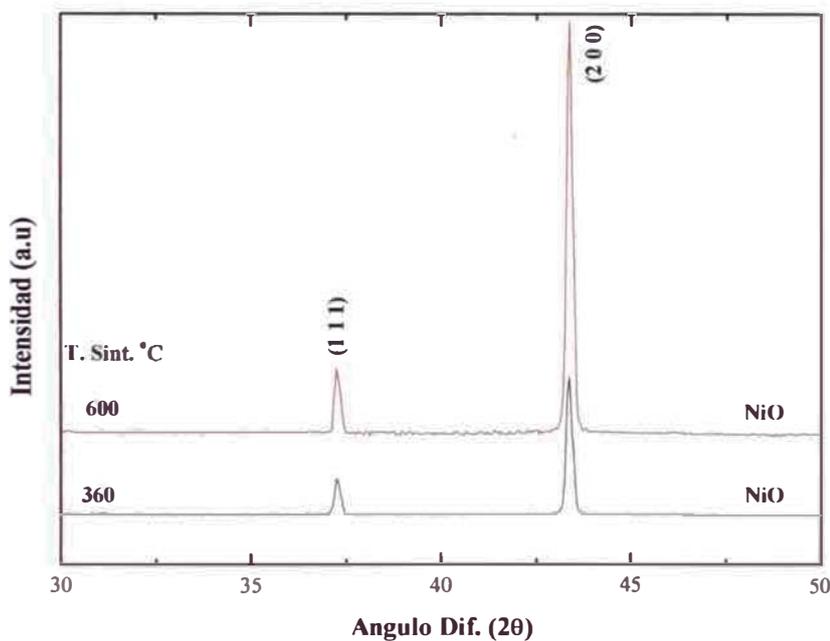
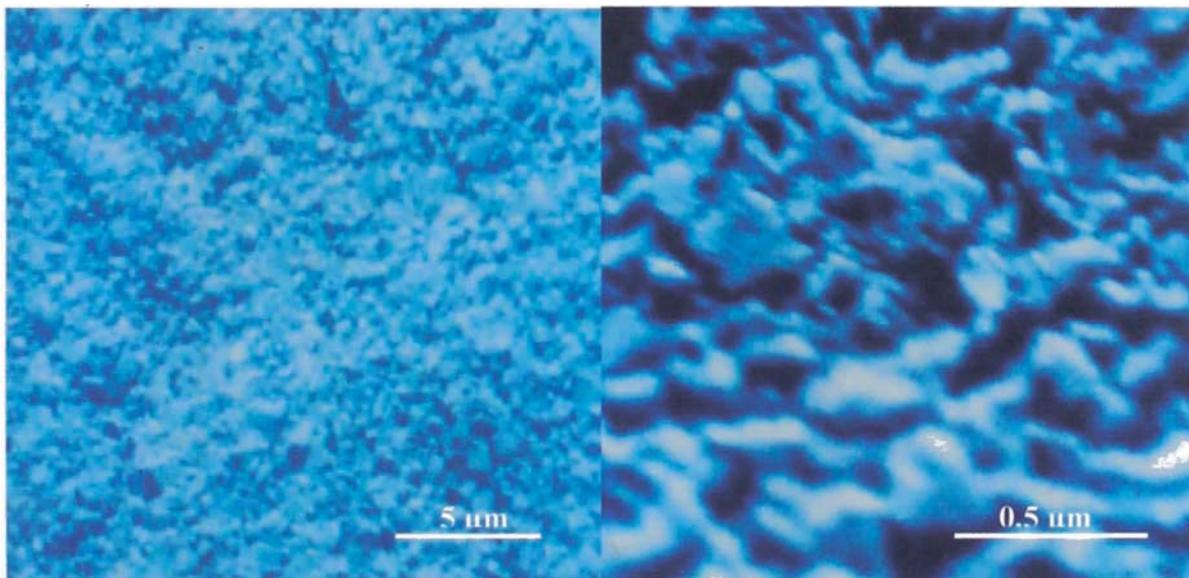


Figura 3. 1 Difractogramas de películas de NiO fabricadas por rociado pirolítico y sinterizadas a 360 °C y 600 °C.

La estructura cristalina de las películas fueron identificadas como óxido de níquel *Bunsenita* en fase cúbica de cara centrada con grupo de simetría  $Fm3m$  y parámetro de red aproximadamente de 4.17 Å según el numero de ficha 78-0429. La Figura 3.1 muestra además, dos picos de difracción característicos en las direcciones cristalográficas (1 1 1) y (2 0 0). El aumento en la temperatura de sinterización de 360 °C a 600 °C no modifica la estructura cristalina, el incremento de la temperatura de sinterización tan solo aumenta el tamaño de grano de 45 a 60 nm, respectivamente.

### 3.2 Microscopia electrónica de barrido

Las películas de óxido de níquel que fueron fabricadas por rociado pirolítico exhiben una buena adherencia después de fabricadas. El estudio morfológico de las películas de NiO se realizó usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Hitachi S-500. La Figura 3.2 muestra la micrografía de una película de NiO sinterizada a 360 °C en dos diferentes magnificaciones.



**Figura 3. 2** Micrográfica MEB de una película de NiO sinterizada a 360 °C en dos diferentes magnificaciones.

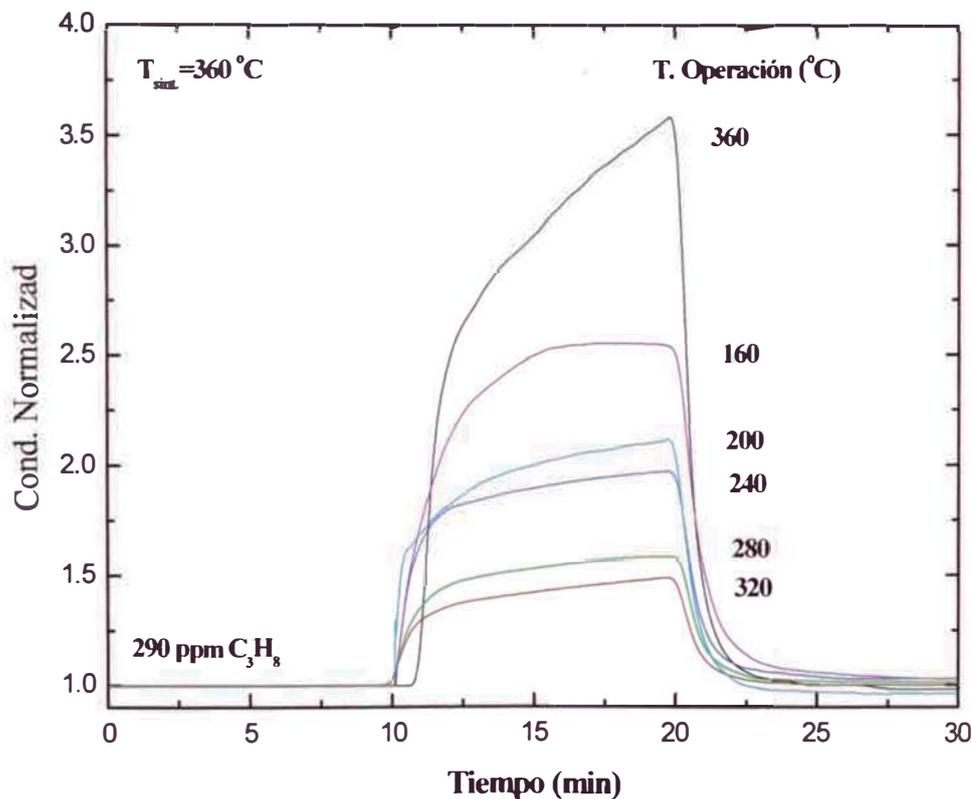
Se observa que la película de NiO sinterizada a 360 °C está compuesta de aglomerados de partículas de NiO de una geometría indeterminada con un alto grado de coalescencia entre ellas. De otro lado, estas son de una estructura porosa, con tamaño de poro heterogéneo.

### 3.3 Evaluación como sensor

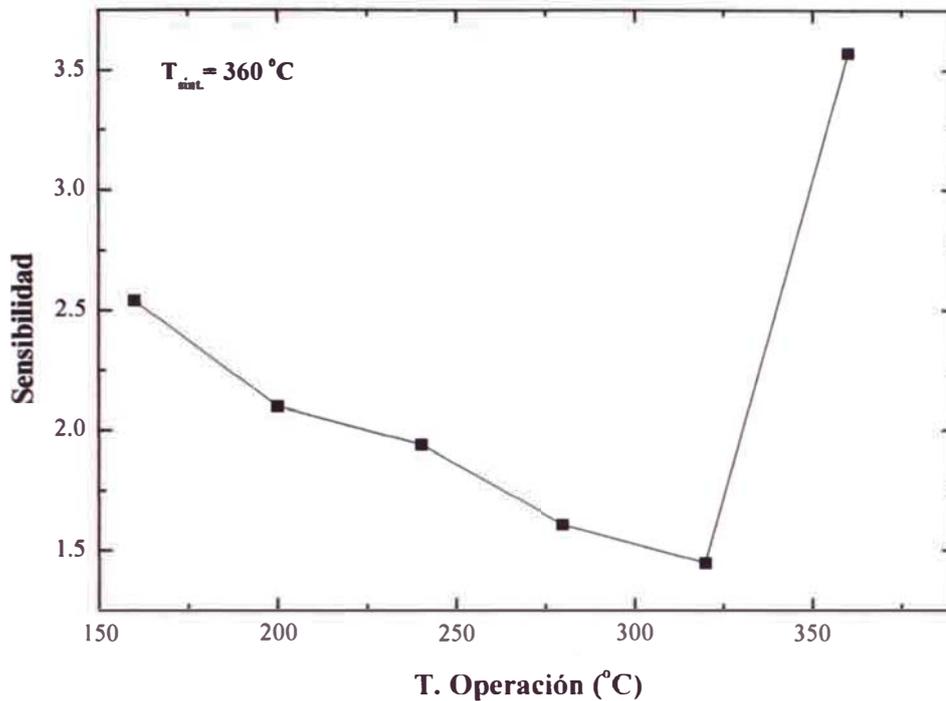
Las películas de óxido de níquel fueron evaluadas como sensores de gas bajo atmósferas controladas de propano, para ello los sensores fueron fabricados sobre substratos de alúmina tal como se ha descrito en el capítulo II.

La conductancia normalizada para películas de óxido de níquel se define de la siguiente manera  $G_{\text{aire}}/G(t)$  donde  $G_{\text{aire}}$  es la conductancia inicial en aire y  $G(t)$  es la conductancia en el tiempo  $t$ .

a)



b)



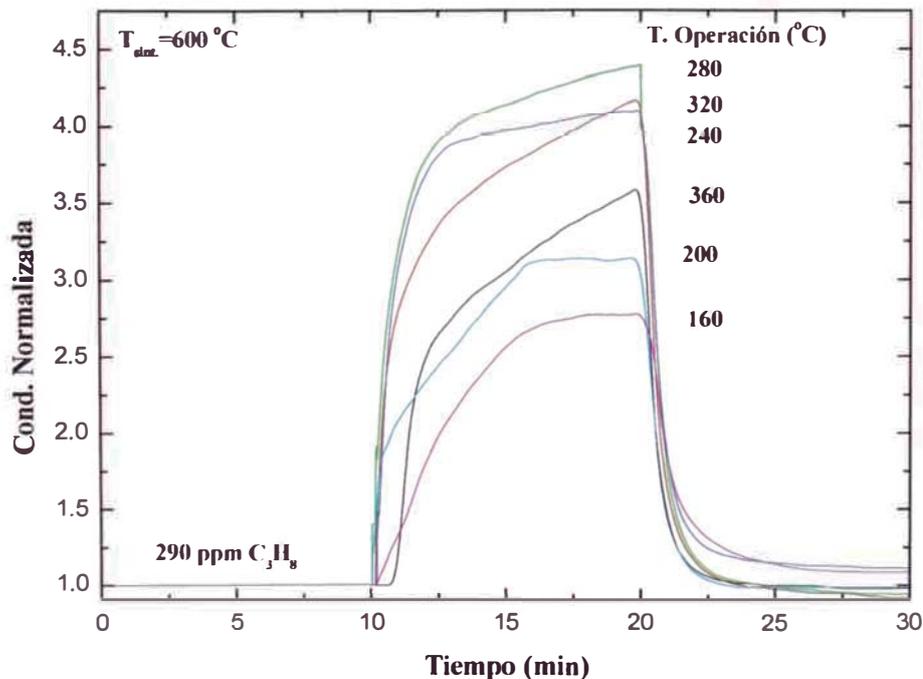
**Figura 3. 3 (a) Conductancia normalizada en función del tiempo para diferentes temperatura de operación en el rango de 160 °C a 360 °C de una película de NiO sinterizada a 360 °C, expuestas a una concentración de 290 ppm de propano (b) Sensibilidad en función de la temperatura de operación de una película de NiO sinterizada a 360 °C para una concentración de 290 ppm de propano.**

La Figura 3. 3 muestra la conductancia normalizada en función del tiempo y la sensibilidad definida como el cociente  $G_{aire}/G_{propano}$ , donde  $G_{propano}$  es la conductancia después de 10 min de ingresado el gas propano a la cámara, en función de la temperatura de operación en el rango de 160 °C y 360 °C de una película de NiO sinterizada a 360 °C para una concentración de 290 ppm de propano. Se observa que la sensibilidad disminuye hasta el 60 % respecto de la sensibilidad a 160 °C conforme se aumenta la temperatura de operación en el rango de temperaturas de 160 °C a 360 °C (ver Fig. 3.3 b), mientras que la sensibilidad presenta un máximo a una temperatura de operación de 360 °C. La conductancia alcanza valores de saturación conforme se aumenta la temperatura de operación, la disminución de la sensibilidad está presumiblemente asociado con la reducción de centros de absorción en la superficie de las partículas de NiO por algún producto generado de la reacción de propano con oxígeno previamente adsorbido. De otro lado el máximo en la conductancia

normalizada puede ser explicado por el uso de una alta temperatura de operación la cual contribuye a un sinterizado del material dejando de este modo libres los centros de adsorción antes bloqueados traduciéndose en un aumento de la sensibilidad.

La Figura 3. 4 muestra la conductancia normalizada en función del tiempo para una película de NiO, sinterizadas a 600 °C. Se observa que a bajas temperaturas de operación (~160 °C) la conductancia normalizada alcanza la saturación después de aproximadamente 4 min, pero conforme se incrementa la temperatura de operación el sensor no alcanza la saturación durante el intervalo de evaluación que fue de aproximadamente 10 min. La sensibilidad tiene un máximo alrededor de la temperatura de operación de 280 °C y tiene un valor de 4,5. La Fig. 3.4.b muestra la sensibilidad en función de la temperatura de operación para dos películas de óxido de níquel sinterizadas a 360 °C y 600 °C. La película sinterizada a menor temperatura (360 °C) tiene una menor sensibilidad respecto de la película sinterizada a mayor temperatura (600 °C).

a)



b)

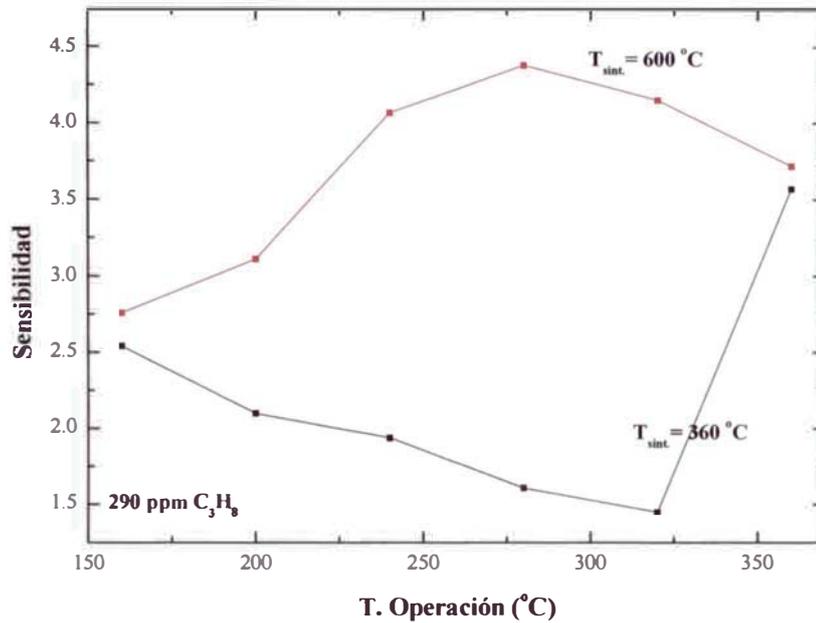
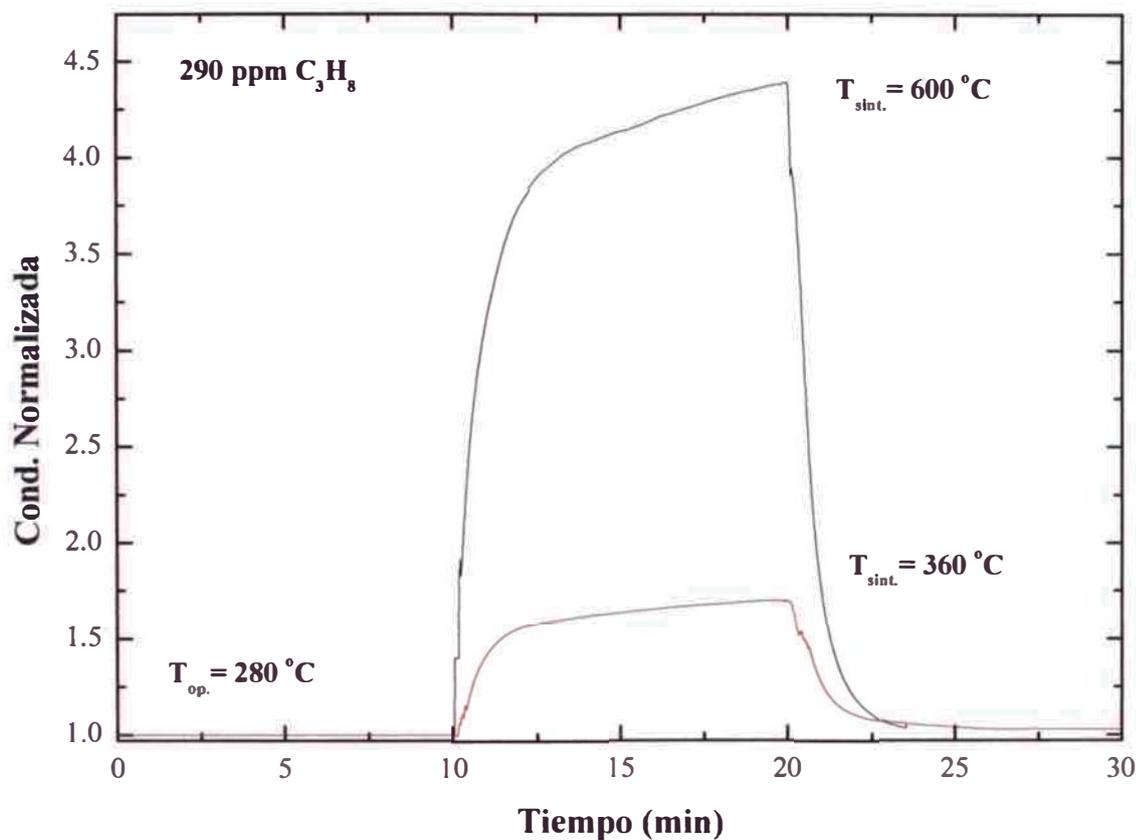


Figura 3. 4 (a) Conductancia normalizada en función el tiempo de una película de NiO sinterizada a 600 °C, y evaluada bajo diferentes temperaturas de operación en el rango de 160 °C a 360 °C, en una atmósfera de 290 ppm de propano (b) ensibilidad en función de la temperatura de operación de las películas de NiO sinterizadas en 360 °C y 600 °C en una atmósfera de 290 ppm de propano.

Ambas películas presentan conductas opuestas en el grafico de sensibilidad versus temperatura de operación (Figura 3. 4 b), alrededor de 320 °C de temperatura de operación donde las sensibilidades alcanzan un mínimo y un máximo en las películas sinterizadas a 320 °C y 600 °C, respectivamente. La Figura 3. 5 muestra la conductancia normalizada en función del tiempo de dos películas de óxido de níquel sinterizadas a 360 °C y 600 °C, evaluadas bajo una concentración de 290 ppm de propano y con una temperatura de operación de 280 °C.



**Figura 3. 5** Conductancia normalizada en función del tiempo de do películas de NiO sinterizadas en temperaturas de 360 °C y 600 °C bajo una atmósfera que contiene 290 ppm de propano.

La película sinterizada a 600 °C alcanza una conductancia normalizada que es 250 % mayor que la conductancia normalizada de la película sinterizada a 360 °C. Pero la película sinterizada a 360 °C alcanza la saturación y posee un menor tiempo de respuesta que la película sinterizada a mayor temperatura (600 °C).

La Fig 3. 6.a muestra la conductancia normalizada en función del tiempo para exposiciones a diferentes concentraciones de propano en el rango de 75 ppm a 600 ppm de una película de NiO sinterizada a 600 °C. Mientras que la Fig 3. 6.b muestra la sensibilidad en función de la concentración de gas propano evaluadas a una temperatura de operación de 320 °C de las películas de NiO sinterizadas a 360 °C y 600 °C. La película de NiO sinterizada a 600 °C alcanza una sensibilidad de 9 bajo una

concentración de 600 ppm. Se observa que existe una relación lineal entre la sensibilidad y la concentración del gas, con una pendiente de 0.0143.

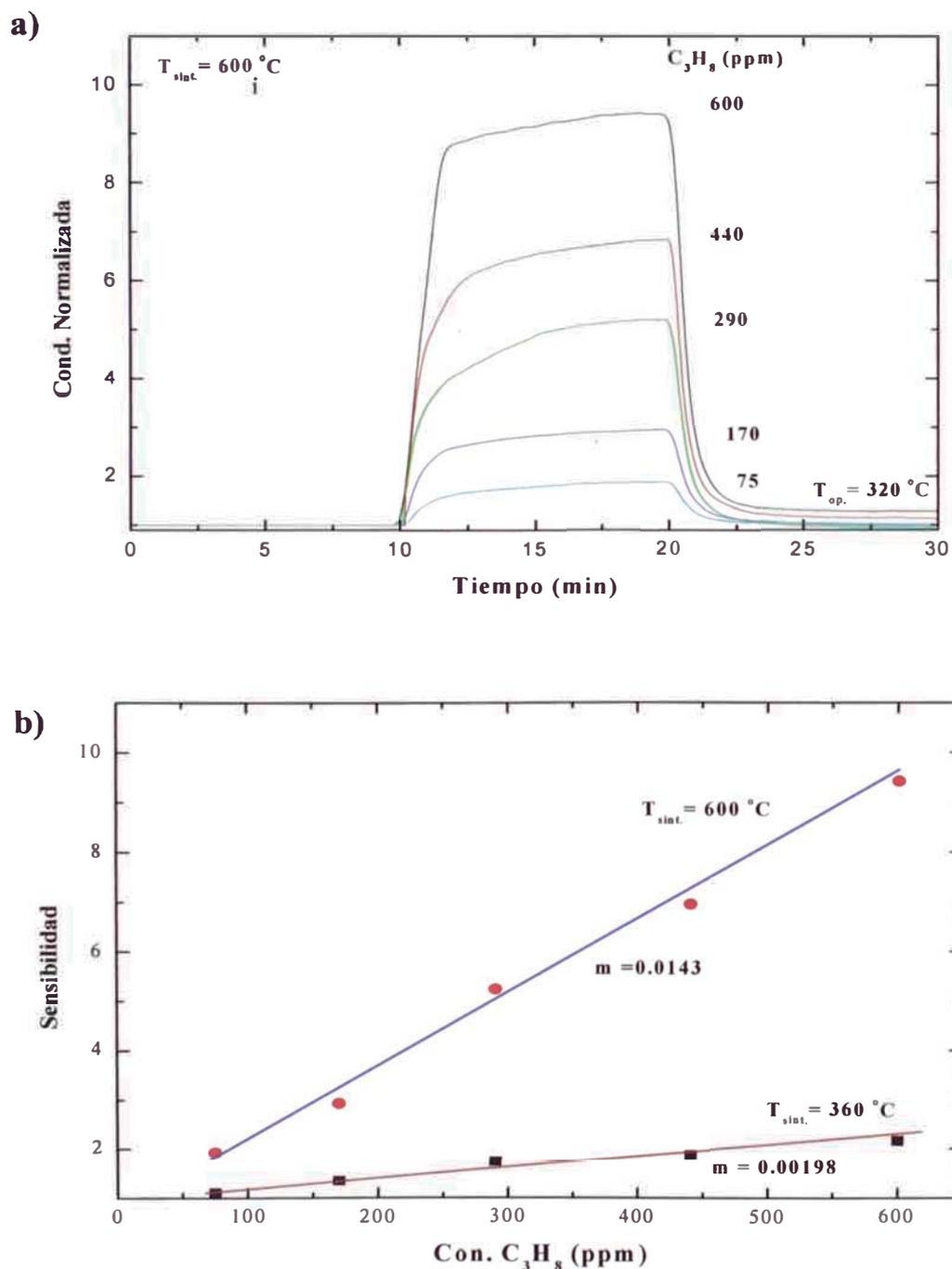


Fig 3. 6 (a) Conductancia normalizada en función del tiempo de una película de NiO sinterizadas a 600 °C expuestas a diferentes concentraciones de propano en el rango de 75 ppm a 600 ppm (b) Sensibilidad en función de la concentración de propano de dos películas de NiO sinterizadas a 360 °C y 600 °C, evaluadas a una temperatura de operación de 320 °C.

La relación lineal es de suma importancia dado que establece una relación simple entre la conductancia y la concentración del gas a detectar. Sin embargo las películas de NiO sinterizada a 360 °C poseen una pendiente de 0.0019 que es mucho menor que la pendiente de la película sinterizada a 600 °C, esto implica que la razón de cambio de la conductancia normalizada con la concentración es mayor en las películas obtenidas con una mayor temperatura de sinterización (600 °C).

## CONCLUSIONES

Se investigaron tres temas principales dentro de este trabajo, como son: determinación de los parámetros óptimos de temperatura de fabricación y adherencia, determinación de la estructura cristalina y morfología de las películas de NiO, caracterización de las películas de NiO como sensores de gas a la exposición de propano y la influencia de la temperatura de sinterización sobre la conducta de los sensores de gas. A continuación se presentan las siguientes conclusiones:

- Las películas obtenidas tienen una buena adherencia a los sustratos de alúmina cumpliendo así con los requerimientos de un dispositivo sensor de gas. Se logró optimizar la técnica de fabricación de los dispositivos sensores al punto que los recubrimientos mostraron condiciones iniciales de conductancia eléctrica reproducibles.
- Los resultados de la difracción de rayos X mostraron que las películas como fabricadas fueron identificadas como óxido de níquel *Bunsenita* en fase cúbica de cara centrada con grupo de simetría  $Fm\bar{3}m$ . Además las películas no mostraron cambios de fase en la estructura cristalina del óxido de Níquel a las temperaturas de sinterización a 360 °C y 600 °C por una hora. Teniendo en cuenta que el sensor opera a temperaturas de alrededor de 320°C, no se esperan cambios notorios en su funcionamiento debido a procesos de recristalización durante una operación prolongada como sensor.
- La temperatura de sinterizado del NiO influye en la respuesta al propano. El sensor de gas basado en NiO requiere de una sinterización de 600 °C. Se puede detectar concentraciones de propano menores que 75 ppm. Este material puede usarse como detector de propano comercial.

## REFERENCIAS

1. [www.toyota.com](http://www.toyota.com)
2. <http://sensorwebs.jpl.nasa.gov/>
3. J. Garden, P. Bartlett, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands (1992).
4. H. Bedon, Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (1998)
5. J. Morales, Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2000)
6. A. Torres, Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2001)
7. A. Damián, Tesis Lic. Universidad Nacional de Ingeniería (2002)
8. M. Gómez Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (1995)
9. P. A. Cox, *Transition metal oxides*, Clarendon press, Oxford (1992).
10. W. Borchardt –Ott, *Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin (1995).
11. S. E. Droguett, *Elementos de catálisis heterogénea*, Secretaria general de la OEA, Washington, D.C (1983).
12. N. Tesuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, *Electronic conduction in oxides*, Springer, Berlin (2000).
13. S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, New York, U.S.A., (1978).
14. M. J. Madou and S.R Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Device*, Academic Press, San Diego (1989).
15. W.H. Brattain and J.Bardeen, Bell Syst. Tech. J., **32** (1953) 1
16. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, New York, (1969).
17. N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College New York (1976)
18. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Negatani, *Anal.Chem.***34**, (1962)1502
19. W. Göpel, J. Hesse, J. Zemel, *Sensors*, volume 2, VCH New York (1991)
20. V. Lantto, P. Romppainen, and S. Leppävuori, *Sensors and Actuators* **14** (1988) 149.

21. W. Göpel, and Schierbaum K., *Sensors and Actuators B* **26** (1995) 1.
22. V. Lantto, in *Gas sensor*, Sberveglieri, G. (ed.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1992).
23. T. Seiyama and S. Kagawa, *Anal. Chem.* **38**, (1966) 1069.
24. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison Wesley, Reading (1959)
25. M. J. Yacamán y J. Reyes, *Microscopia electrónica una visión del microcosmos*, CONACYT, México (1995).