



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

*PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES (ZnO, NiO,
CuO) Y NANOPARTÍCULAS DE Pt PARA SU APLICACIÓN EN
SENSORES DE CO₂ DE BAJA TEMPERATURA (≤ 200 °C)*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

M.C. DIANA ARACELY VÁZQUEZ VARGAS

ASESOR:

Dr. Mario Miki Yoshida.

CO-ASESOR:

Dr. José Andrés Matutes Aquino.

Chihuahua, Chih.

Junio 2024

Dedicada...

*A todos aquellos quienes con su luz y
guía hicieron posible este camino.*

Agradecimientos.

A *la vida*, por brindarme la oportunidad de crecer, aprender y alcanzar mis metas. Por cada experiencia, persona y momento compartido, mismos que han contribuido de alguna manera a mi desarrollo personal y profesional.

A *mis padres*, por su incondicional apoyo, por enseñarme con su ejemplo el valor del esfuerzo y la perseverancia, por estar siempre y en todo momento. Su amor y dedicación son el motor que impulsa mis sueños.

A *mi familia*, por estar siempre presentes, por sus palabras de aliento, por enseñarme el verdadero significado de la unión y el apoyo mutuo, por cada risa compartida, por apoyarme siempre y alentarme a cumplir mis metas.

A *mis amigos*, por compartir conmigo risas y lágrimas, por su compañía incondicional, por su apoyo y paciencia.

A *mi asesor el Dr. Miki*, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por su generosidad al compartir su sabiduría y experiencia, por guiarme con paciencia y dedicación en el desarrollo de este proyecto. Mi respeto y admiración.

A la *Dra. Amézaga*, por cada momento compartido, por todas las risas y enseñanzas, por su apoyo incondicional, por su paciencia y cariño.

Al *Dr. Matutes*, por su disponibilidad, por permitirme llevar a cabo gran parte de este trabajo de investigación.

A la *M.C Requena*, por adentrarme en el mundo de la ciencia, por ser la guía que me inspiró a explorar los caminos del conocimiento. Su dedicación, apoyo y sabiduría han sido fundamentales en mi crecimiento académico y profesional.

A *quienes son y fueron*, parte de este proceso, compartir cada momento y alentarme a no rendirme .

¡Gracias por todo...gracias por tanto!

Reconocimientos.

Al ***Centro de Investigación en Materiales Avanzados*** por la oportunidad de llevar a cabo mis estudios de Doctorado y permitirme realizar el presente trabajo de investigación.

Al departamento de ***Física de Materiales***, en especial a los ***Laboratorios de Películas delgadas y Materiales Magnéticos***, por proporcionarme las herramientas necesarias, a sus equipos de trabajo por el apoyo y colaboración en el desarrollo de la presente investigación.

A los ***Técnicos*** de las diferentes áreas en el Centro de Investigación, por su apoyo y asistencia incondicional en cada uno de los análisis.

A ***CONACYT*** por el apoyo otorgado durante el desarrollo de esta investigación.

Resumen.

En el presente trabajo se llevó a cabo el desarrollo (síntesis) por medio de la técnica de depósito químico de vapor asistido en aerosol (AACVD, por sus siglas en inglés) de películas delgadas mono y multi-capas de óxidos puros en base a ZnO, CuO y NiO; decoradas con nanopartículas de metales nobles (tales como Pt), sobre substratos de vidrio de boro-silicato (BSG) y sílice fundida. A partir de la síntesis antes mencionada, fue posible proponer un sistema óxido-metal (SO-M) que permitió ser empleado como sensor de gas resistivo de baja temperatura ($<200^{\circ}\text{C}$), el cual fue opcionalmente activado mediante radiación UV-A. Para el sensado de gas se depositaron electrodos que permitieron monitorear la resistencia eléctrica del SO-M.

Por SO-M entendemos una estructura multicapa formada por uno o más óxidos tipo “p” (CuO, NiO) o “n” (ZnO) superpuestos, decorados con nanopartículas del metal noble Pt. Por ejemplo, se planteó llevar a cabo el estudio de películas delgadas multicapa de ZnO-NiO-Pt desarrolladas anteriormente, con la finalidad de explicar teóricamente el comportamiento de estas ante la presencia de CO_2 .

Una vez obtenidas las películas delgadas, estas fueron caracterizadas microestructuralmente mediante diversas técnicas, donde destacan microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos X, para determinar la composición, morfología, espesor, fases presentes, tamaño de cristalita, rugosidad, etc. Así mismo, por medio de técnicas tales como espectroscopía UV-Vis-NIR, fue posible analizar las propiedades ópticas que los materiales poseen. Finalmente, con ayuda de una cámara Linkam se determinó la capacidad de las muestras para el sensado de un gas de prueba (considerando CO_2 como gas principal).

Las caracterizaciones particulares de cada muestra permitieron analizar de manera detallada las propiedades que tienen los materiales sintetizados, además de ayudar a determinar su(s) futura(s) aplicación(es) en el campo del sensado de gases.

Dentro de las ventajas que presenta el desarrollo de sensores de gas de baja temperatura, se encuentran un ahorro en el consumo energético durante el tiempo de vida del dispositivo, además del bajo riesgo a presentar accidentes por explosión al contacto con el gas sensado y mejoras en la estabilidad y duración del dispositivo.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	3
3. Marco teórico.	7
3.1. Óxidos semiconductores y metal noble.	7
3.1.1. CuO.	7
3.2. NiO.	8
3.3. ZnO.	8
3.4. Pt.	9
3.5. Sensores de gas.	10
3.5.1. Clasificación de los sensores de gas.	10
3.5.2. Sensores de gas resistivos basados en óxidos semiconductores.	11
3.5.3. Gas oxidante y gas reductor.	14
3.5.4. Dióxido de carbono (CO ₂).	14
3.6. Mecanismo de detección en sensores de gas de tipo resistivos.	15
3.6.1. Mecanismo en presencia de oxígeno.	16
3.6.2. Mecanismo sin la presencia de oxígeno.	19
3.6.3. Reacciones químicas entre óxidos semiconductores y CO ₂	19
3.7. Principales parámetros de sensado.	21
3.7.1. Sensibilidad.	21
3.7.2. Selectividad.	21
3.7.3. Velocidad de reacción y tasas de difusión.	21
3.7.4. Tiempos de respuesta y recuperación.	22
3.7.5. Temperatura de operación.	22
3.8. Relación de la resistencia eléctrica en la superficie en presencia del gas objetivo.	22
3.9. Importancia de los electrodos de detección en sensores de gas.	24
3.9.1. Geometría de los electrodos de detección.	24
3.10. Adición de metales nobles en la superficie de sensores de gas basados en óxidos semiconductores.	25

3.11. Influencia de factores externos en la detección de gases.	26
3.11.1. Irradiación de la superficie con luz UV.	26
3.11.2. Humedad en el entorno de sensado.	27
4. Justificación.	28
5. Hipótesis.	30
6. Objetivos.	31
6.1. Objetivo general.	31
6.2. Objetivos particulares.	31
7. Metodología.	32
7.1. Depósito de recubrimientos nanoestructurados por AACVD.	33
7.1.1. Preparación de la solución precursora.	33
7.1.1.1. Selección de precursores.	33
7.1.1.2. Pruebas de solubilidad y obtención de la solución precursora.	34
7.1.2. Corte y lavado de sustratos.	36
7.2. Sistema de síntesis AACVD.	38
7.3. Caracterización microestructural.	41
7.3.1. Microscopía óptica.	42
7.3.2. Microscopía electrónica de barrido.	43
7.3.3. Microscopía de fuerza atómica.	44
7.3.4. Difracción de rayos X.	45
7.4. Determinación de propiedades ópticas.	46
7.5. Fabricación de sensores de gas.	47
7.5.1. Electrodo.	47
7.5.2. Recubrimientos.	49
7.6. Pruebas de detección de CO ₂	50
8. Resultados y discusión.	55
8.1. Descomposición de las sales precursoras.	55
8.2. Diseño y estructura de contactos por microscopía óptica.	56
8.3. Microestructura.	57
8.3.1. Morfología, análisis elemental y espesor por microscopía electrónica de barrido.	57
8.3.2. Rugosidad por medio de microscopía de fuerza atómica.	65
8.3.3. Estructura cristalina por medio de difracción de rayos X.	67
8.4. Determinación de las propiedades ópticas de los recubrimientos por medio de espectrofotometría UV-Vis.	70
8.5. Detección de CO ₂ con diferentes recubrimientos.	72
8.5.1. Resultados de detección de CO ₂ de la primera etapa: diferentes temperaturas.	75
8.5.2. Resultados de detección de CO ₂ de la segunda etapa: ciclos.	80
8.5.3. Resultados de detección de CO ₂ de la tercera etapa: diferentes concentraciones.	84
9. Conclusiones.	94
10.Recomendaciones y trabajos a futuro.	96
Bibliografía	97

A. Congresos.	107
B. Artículos.	111

LISTA DE TABLAS

3.1. Comportamiento de la resistencia para semiconductores ante la presencia de diferentes tipos de gas [41].	14
7.1. Materiales y equipo empleados en el análisis termogravimétrico.	34
7.2. Solutos, solventes y materiales empleados en las pruebas de solubilidad.	35
7.3. Condiciones para las soluciones precursoras.	36
7.4. Materiales y equipo empleados en el corte y lavado de sustratos.	37
7.5. Consumibles, material y equipo empleados en la síntesis de recubrimientos.	39
7.6. Condiciones de síntesis para películas delgadas.	41
7.7. Consumibles, materiales y equipo empleado en el depósito de contactos de Pt.	47
7.8. Configuraciones empleadas para los sensores de gas.	50
7.9. Consumibles, materiales y equipos empleados en la detección de CO ₂	51
8.1. Composición elemental de las diferentes películas delgadas, antes y después de agregar las nanopartículas de Pt.	63
8.2. Espesores medidos y simulados para muestras mono-capas de óxidos semiconductores.	65
8.3. Rugosidades obtenidas para películas delgadas en diferentes zonas.	67
8.4. Tamaños de cristalita obtenidos mediante los patrones de difracción y la ecuación de Scherrer.	69
8.5. Band Gap teóricos y calculados para muestras monocapa de óxidos semiconductores.	70
8.6. Promedios de propiedades ópticas para películas delgadas	72
8.7. Mejores resultados obtenidos para detección de CO ₂ con películas mono-capa a diferentes temperaturas.	77
8.8. Mejores resultados obtenidos para detección de CO ₂ con películas multicapa a diferentes temperaturas.	80
8.9. Promedio de resultados obtenidos ante el monitoreo de CO ₂ con películas mono-capa durante ciclos.	82
8.10. Promedio de resultados obtenidos ante el monitoreo de CO ₂ con películas multicapa durante ciclos	83
8.11. Resultados obtenidos ante el monitoreo de CO ₂ con películas mono-capa a diferentes concentraciones.	86

8.12. Resultados obtenidos ante el monitoreo de CO ₂ con películas multi-capa a diferentes concentraciones.	89
8.13. Variación de la resistencia de las muestras a diferentes concentraciones.	91
8.14. Resultados comparativos de la literatura con los obtenidos en este trabajo.	92

LISTA DE FIGURAS

3.1. Estructura cristalina del CuO en fase tenorita [26].	7
3.2. Estructura cristalina del NiO en fase bunsenita [26].	8
3.3. Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita [26].	9
3.4. Estructura cristalina del Pt metálico [26].	10
3.5. Representación esquemática de los principales componentes de un sensor de gas. . . .	12
3.6. Representación gráfica de la influencia del tamaño de grano en la detección de gas [60].	17
3.7. Modelo unidimensional de la barrera de potencial [22].	18
3.8. Representación de la formación de la barrera de potencial Shottky [22].	18
7.1. Metodología llevada a cabo durante el desarrollo experimental.	32
7.2. Procedimiento para realizar pruebas de solubilidad.	35
7.3. Metodología para corte y lavado de substratos.	37
7.4. Metodología empleada en el depósito de películas delgadas.	39
7.5. Ensamble de nebulizador y piezas alternas, donde: 1) base de nebulizador, 2) cámara de nebulización, 3) probeta graduada, 4) pre-cámara de vidrio, 5) trampa para gotas de mayor tamaño y 6) manguera de conexión con la tobera.	40
7.6. Sistema de depósito AACVD, donde: 1) placa de calentamiento, 2) porta-substratos, 3) sistema móvil, 4) tobera, 5) nebulizador ultrasónico, 6) entrada del gas de arrastre, 7) controlador de flujo de aire, 8) base para nebulizador, 9) gato hidráulico, 10) controlador de temperatura, 11) campana de extracción y 12) sistema de cómputo con interfaz gráfica.	40
7.7. Técnicas de caracterización microestructural.	42
7.8. Esquema representativo de las diferentes zonas donde se realizó el análisis de rugosidad.	45
7.9. Procedimiento para el depósito de contactos de Pt.	47
7.10. a) Diseño, dimensiones y b) resultado final de contactos de Pt	49
7.11. Representación gráfica de las configuraciones empleadas en el desarrollo de sensores, donde a) configuración p-n y b) configuración n-p, ambas adicionadas con nanopartículas de metal	49

7.12. Esquema representativa del sistema de sensado, donde: 1) equipo de cómputo, 2) multímetro de banco para altas resistencias, 3) arduino, 4) controladores de flujo, 5) cámara Linkam, 6) recirculador de agua, 7) lámpara UV, 8) medidor de humedad y temperatura, 9) controlador de temperatura de cámara Linkam.	52
7.13. Montaje de muestras en cámara linkam.	53
7.14. Programa empleado para las mediciones de sensado	53
8.1. Resultados de análisis termogravimétrico para sales de a) acetato de zinc, b) acetilacetato de platino(II), c) nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado) y d) nitrato de níquel (II) hexahidratado.	55
8.2. Resultados de ejemplos obtenidos por microscopía óptica.	57
8.3. Morfología de nanopartículas de Pt sobre sustrato de vidrio BSG.	58
8.4. Morfología para película delgada de: A1) CuO y A2) CuO/Pt; sobre sustrato de vidrio BSG.	59
8.5. Morfología para muestra de: B1) NiO y B2) NiO/Pt; sobre sustrato de sílice fundida.	59
8.6. Morfologías para la muestra de C1) ZnO y C2) ZnO/Pt sobre sustrato de sílice fundida.	60
8.7. Morfología de película delgada de: D1) CuO/ZnO y D2) CuO/ZnO/Pt, sobre sustrato de vidrio BSG.	61
8.8. Morfología de película delgada de: E1)ZnO/CuO y E2) ZnO/CuO/Pt sobre sustratos de sílice fundida.	61
8.9. Morfología para muestra de: F1) ZnO/NiO y F2) ZnO/NiO/Pt sobre sustrato de sílice fundida.	62
8.10. Rugosidades obtenidas para películas delgadas de: A1) CuO, B1) NiO, C1) ZnO, D1) CuO/ZnO, E1) ZnO/CuO y F1) ZnO/NiO.	66
8.11. Patrones de difracción de películas delgadas mono y multicapa.	67
8.12. Espectros de absorción para películas delgadas.	71
8.13. Representación gráfica de los resultados obtenidos durante las mediciones de sensado a diferentes temperaturas para la muestra C2 (ZnO/Pt), donde a) Mediciones sin uso de irradiación, y b) Mediciones realizadas con irradiación UV-A sobre la superficie de detección.	73
8.14. Representación gráfica de resultados obtenidos ante la medición de ciclos para la muestra D1 (CuO/ZnO), donde: a) Medición sin UV-A y b) Medición con irradiación UV-A.	74
8.15. Representación gráfica del comportamiento de la muestra E2 (ZnO/CuO/Pt) al momento de la medición a diferentes concentraciones, donde: a) Mediciones sin irradiación, y b) Mediciones empleando la irradiación UV-A	74
A.1. LXIII Congreso Nacional de Física 2020.	107
A.2. XVI CIASEM 2022.	108
A.3. 9no. Encuentro de jóvenes investigadores del estado de Chihuahua 2023.	109
A.4. 31st. International materials research congress 2023.	110
B.1. Synthesis and microstructural characterization of cupric oxide and cobalt oxide nanostructures for their application as selective solar coatings.	111
B.2. AACVD system and protocol to fabricate CuO and Co ₃ O ₄ nanostructured coatings for application as selective absorbent materials.	112

De acuerdo con estudios recientes realizados por varias instituciones nacionales y mundiales, el aumento de CO₂ en el medio ambiente en hace menos de una década, ha ido incrementando considerablemente [1,2]. Tan solo en noviembre de 2021, el Global Carbon Project concluyó en su Global Carbon Budget 2021 que la concentración mundial de CO₂ en la atmósfera aumentó de 277 ppm a 414 ppm en tan solo un año (de 2020-2021) [2]. Dentro de los principales riesgos a los que conlleva este aumento se encuentran una mayor acumulación de calor en la atmósfera, lo que a su vez, genera un incremento drástico en la temperatura ambiental; además de la aparición de nuevas enfermedades, la fusión de las capas de hielo y el aumento en el nivel del mar. Adicional a lo mencionado previamente, las emisiones de dióxido de carbono ejercen un impacto significativo en los océanos, puesto que estos absorben aproximadamente un 30 % de dichas emisiones, lo que tiene como consecuencia un aumento en su nivel, temperatura y grado de acidez (destruyendo los bancos de coral).

Si bien es cierto, la presencia de gases tales como el dióxido de carbono (CO₂) intervienen de manera positiva en procesos naturales tales como la fotosíntesis, sin embargo, también suelen ser perjudiciales en aspectos como la liberación de oxígeno de los tejidos provocando muertes por asfixia, así mismo, forman parte del conocido calentamiento global, el cual es uno de los factores principales de la destrucción del medio ambiente. En la actualidad no se conoce una norma como tal que determine la cantidad de CO₂ permitida en los diferentes ambientes, sin embargo, se sabe que, para el caso de los océanos, 10,000 ppm son una cantidad suficiente para presentar consecuencias graves, mientras que solo el 10 % de esta cantidad, es decir, 1,000 ppm es un valor considerable para originar los primeros signos de intoxicación en el ser humano.

Debido a lo anterior es que resultan de gran importancia el monitoreo y detección efectiva de diversos gases, tanto para la protección del medio ambiente como para la salud humana, puesto que una fuga de gases inflamables y/o explosivos es capaz de provocar daños severos a la calidad de vida, e incluso la muerte [3]. Es por eso que los investigadores han mostrado un gran interés en el desarrollo de dispositivos capaces de detectar la presencia de estos gases con una mayor eficiencia y a un menor costo [4], lo cual ha llevado a la mejora de estos dispositivos, gracias al empleo de ciencias tales como la nanotecnología, la cual permite la obtención de materiales con diversas estructuras y nuevas propiedades adecuadas para esta aplicación. Gracias a ciencias como esta es que se ha logrado la obtención de sensores de gas basados en óxidos semiconductores, los cuales poseen propiedades y estructuras variadas (nanohilos, películas delgadas, nanopartículas, etc.) que los hacen materiales promisorios en esta área al mejorar las propiedades de detección.

Los sensores de gas basados en óxidos de metal son dispositivos que presentan la peculiaridad de modificar alguna de sus propiedades físicas (principalmente la resistencia eléctrica) ante la presencia de algún gas específico en el entorno. A pesar de las múltiples ventajas que estos dispositivos pueden tener, también cuentan con ciertas desventajas, siendo la temperatura de operación uno de los principales inconvenientes, puesto que al trabajar con altas temperaturas (mayores a los 350 °C) esto genera un mayor riesgo de presentar accidentes como explosiones, además puede crear mediciones erróneas o no reproducibles al momento de la detección, etc., por lo que un gran reto de las nuevas investigaciones enfocadas al área de sensores de gas es disminuir dicha temperatura.

Como resultado de lo anterior, el objetivo principal de este trabajo se centró en desarrollar sensores de gas basados en óxidos semiconductores y nanopartículas metálicas en forma de recubrimientos, lo cual permitió mejorar las propiedades de detección. Así mismo, se planteó como alternativa la activación de la superficie por medio de irradiación UV-A, lo que posibilitó realizar mediciones a temperaturas menores a las habituales, y mejorar en algunos aspectos los principales parámetros de detección.

Antecedentes.

Durante muchos años, los sensores de gas han desempeñado un papel crucial en la vigilancia del riesgo asociado a las emisiones de diversos gases. Dichos dispositivos poseen una gran variedad de aplicaciones, la cuales van desde el ámbito de la salud y la seguridad hasta la eficiencia energética y el control de emisiones en procesos de combustión [5,6]. En las últimas décadas, los investigadores han trabajado en el desarrollo de diversos tipos de materiales que gracias a sus propiedades puedan ser empleados en la detección de ciertos gases presentes en el ambiente, sin embargo, los óxidos semiconductores son uno de los materiales con mayor demanda debido a su superior criterio de sensibilidad aparente, precisión, selectividad, tiempo de respuesta, estabilidad, mantenimiento, costo y portabilidad [7].

A partir de estos materiales semiconductores fue que se logró la creación de los sensores de gas, los cuales se desarrollaron en un inicio por dos grupos de investigadores en Japón. Posteriormente, fueron puestos en el mercado ofrecidos como alarmas de fugas de gas, hasta lograr llegar a ser aplicados en la detección de especies gaseosas en el ambiente [8]. Con el paso de los años se realizaron nuevas investigaciones enfocadas a diversos sensores de gas, logrando así la clasificación de los mismos de acuerdo al principio de operación por el cual se rigen (magnéticos, ópticos, resistivos, electroquímicos, calorimétricos, acústicos, etc.). Dentro de esta clasificación destacan los sensores de tipo resistivo [9] los cuales se caracterizan por modificar su resistencia eléctrica una vez que entran en contacto con los gases para los cuales fueron diseñados [10]. En este tipo de sensores es común emplear óxidos de semiconductores (MOS, por sus siglas en inglés) como material sensor [6] siendo de los más estudiados para este tipo de aplicación. Sin embargo, y a pesar de la gran cantidad de investigación a cerca de estos dispositivos, aún quedan ciertas áreas (mecanismos, desventajas, etc.) por entender y mejorar.

Los sensores de gas son dispositivos diseñados para detectar la presencia de gases en el ambiente y emitir una señal de alarma o realizar otras acciones en respuesta a niveles peligrosos. A pesar de ser herramientas muy valiosas en muchas aplicaciones, también presentan algunas desventajas donde destacan:

- La elevada temperatura de operación: constituye un factor crítico que puede implicar varios aspectos clave en el rendimiento de los sensores. En primer lugar, la sensibilidad del dispositivo se ve comprometida, ya que a temperaturas elevadas la capacidad de detección de algunos sensores tiende a disminuir, dando lugar a lecturas inexactas. Además, es común que los sensores tengan un rango de temperatura de operación limitado, lo que implica que su eficiencia puede verse afectada significativamente en condiciones que impliquen temperaturas bajas o elevadas.

Otro aspecto relevante es la vida útil del dispositivo, la cual tiende a reducirse notablemente cuando opera a temperaturas elevadas, esto se debe a que los componentes internos del sensor experimentan un estrés adicional, lo que puede acortar su tiempo de funcionamiento efectivo. En última estancia, la alta temperatura también puede incidir en el tiempo de respuesta de los sensores, de tal manera que cuando se trabaja con estos dispositivos a altas temperaturas, puede requerirse un periodo de tiempo mayor para que el sensor se estabilice y ofrezca lecturas precisas.

- La sensibilidad cruzada: puesto que algunos sensores de gas pueden ser sensibles no solo a una especie química, si no a otros compuestos presentes en el entorno, mismos que pueden dar lecturas imprecisas.
- El tiempo de respuesta: este es un aspecto muy importante a considerar puesto que la velocidad con la que un dispositivo detecta la presencia del gas en el entorno puede variar y algunos sensores pueden presentar tiempos de respuesta más altos que otros.
- La vida útil: deben emplearse materiales que ofrezcan una larga vida del sensor, puesto que con el tiempo la sensibilidad aparente del mismo puede disminuir, lo que afecta su capacidad para detectar con precisión los niveles de gas peligrosos.

Aspectos como los anteriores hacen que deban tenerse en cuenta las limitaciones y ajustes necesarios para mantener la confiabilidad del monitoreo de gas del dispositivo en cuestión. Gracias a diversos estudios, se sabe que los métodos más aceptados para superar las desventajas que presentan estos dispositivos son basadas en la introducción de dopantes específicos y el control de la morfología de la superficie mediante el desarrollo de estructuras de tipo micro y nano [11].

Aunado a lo anterior, se han comprobado que la incorporación de dos o más óxidos de metal para formar una interfaz de hetero-unión puede tener efectos drásticos en el rendimiento de los sensores de gas, especialmente en su selectividad [5], por ejemplo:

- La formación de la interfaz puede tener propiedades electrónicas y químicas únicas o mejoradas en comparación con las propiedades de los óxidos individuales.
- Se pueden modificar las propiedades de transporte de carga y generar sitios activos específicos para la interacción con el gas.
- La combinación de los óxidos puede modular las bandas de energía en la interfaz, creando niveles de energía adicionales que faciliten la captura de electrones o huecos, influyendo en la respuesta del sensor a diferentes especies gaseosas.
- La hetero-unión puede generar sitios activos en la superficie del material, proporcionando lugares específicos para la adsorción de moléculas gaseosas, lo que a su vez, puede permitir la detección de concentraciones más bajas de gases.
- La interfaz puede aumentar el área superficial efectiva del material proporcionando más sitios activos para la interacción gas-material, mejorando así la capacidad de detección y la respuesta del dispositivo.
- La combinación de óxidos de metal puede mejorar la estabilidad química de la interfaz, contribuyendo a la durabilidad a largo plazo de los sensores, especialmente cuando estos son usados en entornos agresivos o corrosivos.

Además, la adición de partículas metálicas en la superficie del material sensor también resulta adecuada para aumentar las propiedades de detección de estos dispositivos, tales como la sensibilidad. Una pequeña cantidad de metales, tales como Pd, Pt y/o Au, en la superficie de los sensores puede mejorar de manera significativa la calidad de respuesta y velocidad del sensor [12] debido a que:

- Las partículas pueden actuar como centros de captura adicional para los gases, mejorando la interacción gas-material, permitiendo la detección de concentraciones más bajas.
- Pueden mejorar las propiedades de adsorción-desorción y con ello una mayor capacidad de distinguir entre diferentes gases (selectividad).
- En la mayoría de los casos, la adición de partículas metálicas puede facilitar la transferencia de cargas, acelerando la respuesta del sensor, mejorando así los tiempos de respuesta y recuperación.
- Permiten extender el rango de concentraciones de gas detectables con el sensor.
- Mejoran la estabilidad química del material sensor y reducen la interferencia de sustancias no deseadas en la superficie.

No obstante, estructuras de tipo nanométricas han resultado de las mejores opciones para lograr el desarrollo de dispositivos sensores de gas, debido a que estos materiales ofrecen un área superficial mayor en proporción al volumen y respecto al material en bulto [13]. Es por eso que la mayoría de los sensores de gas que hasta el momento se encuentran en el mercado son basados en materiales de tipo micro y nanométrico, donde destacan las nanofibras, nanopartículas y películas delgadas, por mencionar algunos.

La nanotecnología y las películas delgadas juegan un papel crucial en el desarrollo de sensores de gases altamente sensibles y selectivos. Estos materiales ofrecen propiedades únicas que los hacen ideales para la detección de gases debido a su alta relación superficie-volumen, alta porosidad y respuesta rápida a cambios en el entorno químico. La utilización de nanomateriales en sensores de gases permite la detección de concentraciones extremadamente bajas de gases, así como una respuesta selectiva a diferentes especies químicas [14, 15].

Algunos avances importantes en este campo incluyen el uso de nanotubos de carbono, óxidos de metal nanoestructurados y películas delgadas nanoestructuradas. Los nanotubos de carbono, debido a su alta área superficial y capacidad para adsorber gases, han demostrado ser especialmente prometedores en la detección de gases. Los óxidos metálicos nanoestructurados, como el óxido de zinc y el dióxido de titanio, también muestran una excelente sensibilidad a varios gases y son ampliamente utilizados en sensores de gases [15, 16].

Además, las películas delgadas nanoestructuradas, fabricadas mediante técnicas como la deposición química en fase vapor (CVD) o la pulverización catódica, ofrecen una plataforma versátil para la detección de gases debido a su alta superficie específica y control preciso de la composición [17].

El empleo de materiales nanoestructurados como lo son las películas delgadas permite mejoras en la detección de gases, debido a que la relación superficie-volumen de estas nanoestructuras aumenta rápidamente [18].

Gracias a diversas investigaciones, se ha comprobado que las películas delgadas resultan una de las estructuras prometedoras en cuanto a la detección de diversos gases, además, el empleo de heterouniones, mejora las propiedades de detección en comparación con el sensado por medio de mono-capas.

Aunado a esto, las películas delgadas resultan ventajosas puesto que presentan una buena repetitividad al momento de fabricación, así como un mejor control de la microestructura [19].

Materiales como los elaborados a escala nano, presentan también ventajas como el tamaño de grano pequeño, crecimiento controlado de la morfología y el efecto de hetero-uniones, los cuales hacen de estos materiales candidatos altamente potenciales para la generación de sensores de gas de tipo resistivo [20].

Otra ventaja de los materiales nanoestructurados es que se pueden combinar fácilmente, mejorando resultados tales como el aumento de la actividad catalítica, los sitios de adsorción, la formación de capas de agotamiento y las uniones n-p y p-n [21].

En cuanto a películas delgadas, estas pueden ser una combinación de diferentes óxidos, o bien, se les puede adicionar metales nobles, estos mejoran las propiedades de detección debido a su actividad catalítica y bajo nivel de Fermi que puede aumentar la capa de agotamiento en el óxido de metal [21].

Trabajos recientes han sido desarrollados creando sensores de gas basados en óxidos en forma de películas gruesas y delgadas [22]. Dentro de los materiales empleados con mayor frecuencia se encuentran SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Cu_2O , VO_2 , V_2O_5 , entre otros [3]. No obstante, y a pesar de las mejoras que estos materiales presentan respecto a la detección de gases, son pocos los trabajos reportados hasta el momento para la detección de CO_2 , lo cual, muy probablemente se debe a que la obtención de materiales que cumplan con las propiedades de interés no resulta sencilla, además de que se implementan técnicas de altos costos y que el CO_2 es considerado uno de los gases con mayores dificultades para ser detectado.

3.1. Óxidos semiconductores y metal noble.

3.1.1. CuO.

El óxido de cobre (CuO) es un compuesto inorgánico que consiste en un átomo de cobre y un átomo de oxígeno. Es un material versátil que encuentra aplicaciones en diversas áreas debido a sus propiedades únicas. Es un sólido cristalino de color negro o marrón, insoluble en agua, pero soluble en ácidos. Tiene una estructura cristalina monoclinica (Figura 3.1) y es un semiconductor tipo p. Debido a sus propiedades semiconductoras y su capacidad para formar diferentes estructuras, el CuO se utiliza en una variedad de aplicaciones, que incluyen la fabricación de baterías, catalizadores, sensores, dispositivos optoelectrónicos, y en la industria de semiconductores [23, 24].

El CuO es un semiconductor con una banda prohibida de alrededor de 1.2 eV, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en dispositivos electrónicos y sensores [25]. Otras características que posee son su densidad de 6.31 g/cm^3 , así como una masa molar de 79.545 g/mol , sus puntos de fusión y ebullición son de $1201 \text{ }^\circ\text{C}$ y $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente; las cuales hacen de este compuesto un material prometedor para diversas aplicaciones.

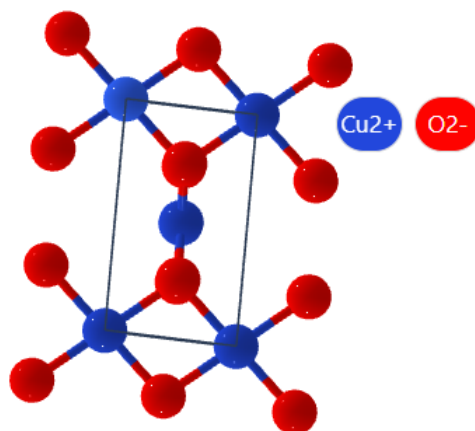


Figura 3.1: Estructura cristalina del CuO en fase tenorita [26].

3.2. NiO.

El óxido de níquel (NiO) es un compuesto inorgánico formado por un átomo de níquel y un átomo de oxígeno. Es un sólido cristalino de color verde a negro, dependiendo de su estructura y tamaño de partícula. Es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y presenta una estructura cristalina de tipo cúbica (Figura 3.2). Es un semiconductor tipo p y exhibe propiedades magnéticas interesantes, como ferromagnetismo a temperaturas bajas. Debido a sus propiedades semiconductoras y magnéticas, el NiO se utiliza en diversas aplicaciones, que incluyen dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, sensores de gases, catalizadores, baterías y dispositivos de almacenamiento de energía, también es empleado como catalizador en una variedad de reacciones químicas, como la oxidación de compuestos orgánicos y la síntesis de productos químicos industriales [27, 28].

Otras de sus propiedades son su densidad de 6.67 g/cm^3 , una masa molar de 74.69 g/mol y su elevado punto de fusión, el cual radica entre los $1955 \text{ }^\circ\text{C}$. Tiene una banda prohibida de 3.5 eV , además de buenas propiedades térmicas, eléctricas y químicas.

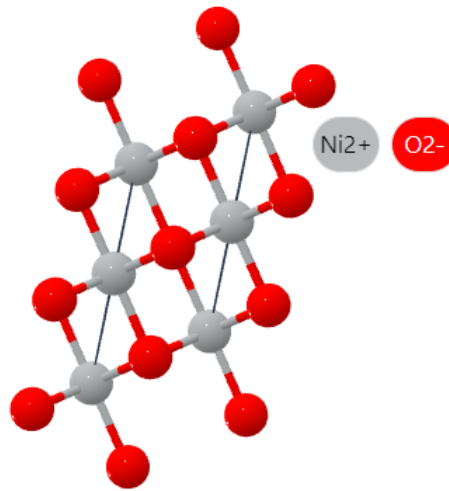


Figura 3.2: Estructura cristalina del NiO en fase bunsenita [26].

3.3. ZnO.

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico que consiste en un átomo de zinc y un átomo de oxígeno. Es un material semiconductor con una amplia gama de aplicaciones debido a sus propiedades únicas. Posee un ancho de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente, es transparente en el rango visible del espectro electromagnético. Su masa molar es de 81.406 g/mol , su densidad se encuentra alrededor de los 5.1 g/cm^3 , y su punto de fusión está en los $1974 \text{ }^\circ\text{C}$ [29].

El ZnO es un sólido cristalino blanco o ligeramente amarillo, insoluble en agua, pero soluble en ácidos. Tiene una estructura cristalina de tipo wurtzita (Figura 3.3) y es un semiconductor tipo n. Debido a sus propiedades semiconductoras, ópticas, y fotoconductoras, el ZnO se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz (LEDs), pantallas OLED y celdas solares, dispositivos electrónicos como transistores de película delgada y sensores, revestimientos protectores, y en la fabricación de pigmentos y cerámicas [30].

Otra de sus características importantes es que se considera un material con propiedades fotoluminiscentes, es decir, que emite luz cuando es excitado por una fuente de energía externa, como la luz ultravioleta. Esta propiedad lo hace útil en aplicaciones como la fabricación de LEDs y pantallas [31].

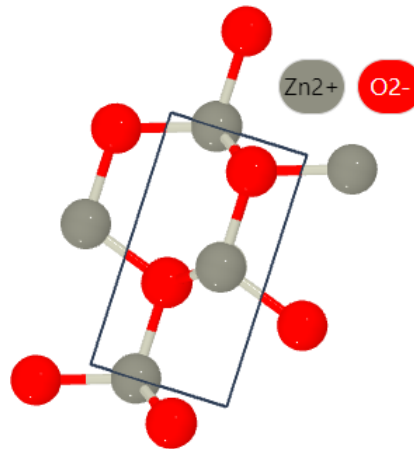


Figura 3.3: Estructura cristalina del ZnO en fase wurtzita [26].

3.4. Pt.

El platino (Pt) es un metal de transición noble conocido por su resistencia a la corrosión, su alta conductividad eléctrica y su capacidad para catalizar una variedad de reacciones químicas. Posee una estructura cristalina de tipo cúbica centrada en las caras (Figura 3.4), una masa atómica de 195.09 g/mol, densidad de 21.4 g/cm³ y sus puntos de ebullición y fusión son de 3825 °C y 1768 °C, respectivamente. Es un metal extremadamente maleable y dúctil, lo que significa que puede ser estirado y conformado en formas finas sin romperse. Esta propiedad lo hace útil en aplicaciones de fabricación de alambres finos y láminas [32].

Al ser un elemento resistente a la corrosión, tiene la ventaja de poder ser aplicado en materiales duraderos y resistentes a la oxidación, como en la fabricación de joyas, dispositivos médicos y equipo de laboratorio. Otra de sus propiedades es que este elemento es un excelente conductor de electricidad y calor, lo que lo hace útil en aplicaciones como la fabricación de electrodos para celdas electroquímicas, termopares y contactos eléctricos. No obstante, el Pt es ampliamente utilizado como catalizador en diversas reacciones químicas, como la hidrogenación, la oxidación y la síntesis de compuestos orgánicos. Su alta actividad catalítica se debe a su capacidad para adsorber y desorber átomos y moléculas en su superficie [4, 33].

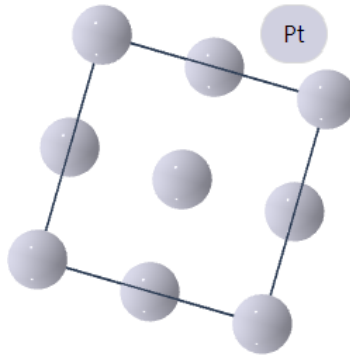


Figura 3.4: Estructura cristalina del Pt metálico [26].

3.5. Sensores de gas.

Un sensor de gas se define como aquel dispositivo capaz de modificar sus propiedades (químicas, magnéticas, eléctricas, ópticas etc.) siempre y cuando el entorno donde se encuentra se vea modificado por la presencia de cierto(s) gas(es) o vapores. Estos dispositivos están diseñados para detectar la presencia y medir la concentración de gases en el aire. Son fundamentales en una variedad de aplicaciones, incluyendo la monitorización de la calidad del aire, la seguridad industrial y la detección de fugas. Como ya se mencionó anteriormente, los sensores pueden emplear una variedad de tecnologías para llevar a cabo la detección, dentro de estas destacan la detección basada en la conductividad eléctrica, la absorción de luz, las reacciones químicas, entre otras [34].

Estos dispositivos tienen una amplia gama de aplicaciones, desde la monitorización de la calidad del aire en interiores hasta la detección de gases tóxicos en entornos industriales. Sin embargo, enfrentan desafíos como la selectividad, la sensibilidad aparente y la estabilidad a largo plazo [35].

De acuerdo con las nuevas investigaciones y las necesidades actuales, las tendencias futuras en sensores de gas incluyen el desarrollo de sensores miniaturizados, portátiles y de bajo costo, así como la integración de tecnologías de inteligencia artificial para mejorar la selectividad y la precisión de detección [36].

3.5.1. Clasificación de los sensores de gas.

Los sensores de gas se clasifican de acuerdo con el mecanismo de detección que emplean, es decir, en la propiedad que está siendo modificada al entrar en contacto con el gas o vapor para el cual fueron diseñados. Algunos autores concluyen en la siguiente clasificación:

1. Sensores ópticos: se caracterizan por detectar cambios en la luz visible u otras ondas electromagnéticas al interactuar con el gas en cuestión, de tal manera que cuando el gas pasa entre el emisor y el receptor se absorbe cierta cantidad de la radiación, entonces una menor intensidad del emisor es detectada por el receptor [16].
2. Sensores electroquímicos: se basan en la detección de especies electro-activas involucradas en los procesos de reconocimiento químico. Cuando el gas penetra en el sensor a través de una membrana y se aplica un voltaje a los electrodos, se produce una reacción de oxidación-reducción que genera una corriente eléctrica directamente proporcional a la concentración de gas [37].

3. Sensores eléctricos: basados en la modulación de la conductividad eléctrica como consecuencia de la presencia o ausencia de algunas especies químicas que entran en contacto con el dispositivo [38] Dentro de estos destacan los sensores conductivos poliméricos, de metales, óxidos o semiconductores, sensores de capacitancia entre otros [39].
4. Sensores calorimétricos: convierten los cambios de temperatura generados por las reacciones químicas en señales eléctricas [39].
5. Sensores magnéticos: utiliza cambios en las propiedades magnéticas de los materiales para detectar la presencia de gases [40].
6. Sensores microcantilever: detectan gases mediante la medición de cambios en la resonancia mecánica de microestructuras sensibles, causados por la adsorción de gases [40].

3.5.2. Sensores de gas resistivos basados en óxidos semiconductores.

Los óxidos de metal desempeñan un papel crucial en la detección de gases, puesto que estos pueden modificar sus propiedades en relación a la adsorción/desorción del gas [41].

Los sensores de gas que emplean óxidos de metal (MOS) como materiales sensores activos son una elección común debido a su rentabilidad, escalabilidad, ligereza y alta sensibilidad aparente a diversos gases [42]. Su funcionamiento se basa principalmente en la modificación de la resistencia del semiconductor al entrar en contacto con el gas a detectar, lo que conlleva a un cambio medible en sus propiedades eléctricas. El cambio en la resistencia es causada por la transferencia de carga (electrones o huecos) entre el material sensor y un gas adsorbido en la superficie con procesos de adsorción/desorción de gases y reacciones redox [43]. Como el mecanismo involucra la transferencia de carga intervienen las propiedades electrónicas del material (densidad de portadores, movilidad), además, esta transferencia debe ocurrir de manera secuencial con los procesos físico-químicos en la superficie los cuales dependen de otros parámetros (cinéticas de adsorción/desorción, potenciales redox). Uno de los procesos anteriores limita el cambio de la propiedad eléctrica para una configuración (materiales, gases, geometrías) particular.

Estos dispositivos presentan ventajas como una construcción sencilla, portabilidad mejorada, alta sensibilidad aparente y costos reducidos, lo que los convierte en opciones viables para diversas aplicaciones [44]. Además, los MOS son menos propensos al envenenamiento de sitios activos, lo que los distingue de los metales nobles en este aspecto [16].

Un sensor de gas típico consta de una capa sensible depositada sobre un sustrato equipado con electrodos para la medición de las propiedades eléctricas. Estos dispositivos se calientan mediante un calentador, que se aísla de la capa de detección y los electrodos mediante una capa aislante (Figura 3.5) [45].

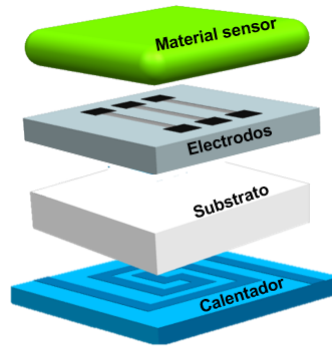


Figura 3.5: Representación esquemática de los principales componentes de un sensor de gas.

Se ha demostrado que los óxidos semiconductores son materiales altamente prometedores en este ámbito, especialmente cuando se busca reducir la temperatura de trabajo de estos [43]. En el caso de los sensores de gas, los óxidos de metales de transición se consideran especialmente beneficiosos debido a sus propiedades superiores en comparación con otros óxidos. Esto se debe a que los metales de transición tienen capas d incompletas, lo que les permite existir en varios estados de oxidación, facilitando la formación de pares con diferentes cargas y posibles reacciones [21].

Los óxidos semiconductores binarios ofrecen ventajas significativas en comparación con los materiales ternarios. Esto se debe a que los óxidos binarios pueden obtenerse con una alta porosidad, una gran área superficial y estructuras defectuosas. Estas características se potencian mediante la construcción de estructuras micro-nano ensambladas, el dopaje y la creación de materiales compuestos. En conjunto, estas estrategias mejoran las propiedades del material para la detección de gases [43].

Los materiales empleados para la detección de gases deben cumplir con parámetros tales como un buen rendimiento a bajas temperatura, reducción del límite de detección (LOD) y evitar la interferencia de varios gases de sensibilización cruzada [43].

A pesar de todas las ventajas que presentan los sensores de gas que hasta el momento se encuentran en el mercado, también tienen ciertas desventajas que deben ser consideradas, algunas de estas son:

- La influencia de la humedad ambiental, que en algunos casos puede inhibir el rendimiento del sensor debido a que las moléculas de agua y los iones superficiales pueden consumir un gran número de iones de oxígeno. No obstante, en algunos casos la humedad ambiente puede influir en la potencialización del sensor.
- El efecto de la concentración de oxígeno en el gas de prueba, este al igual que la humedad, puede afectar de manera positiva o negativa al momento de detección.
- Propiedades del gas a sensar, por ejemplo, en el caso de CO_2 este puede tratarse tanto como gas oxidante o como reductor incluso en el mismo material.

La selectividad, en algunos casos puede surgir lo que se conoce como selectividad cruzada, la cual consiste en detectar la presencia de más de un gas en el entorno [20].

Algunas de las ventajas de emplear ciertos óxidos de metal en el sensado de gases son:

- CuO: puede ser sintetizado en diversas formas nanoestructuradas, lo que proporciona una alta superficie específica y una mayor eficiencia en la detección de gases [46], además, pueden exhibir una buena selectividad para diferentes gases, lo que los hace útiles en una variedad de aplicaciones de detección [47], no obstante, su sensibilidad aparente puede ser ajustada mediante la modificación de parámetros de síntesis como el tamaño de las partículas y la morfología [43].
- NiO: ha demostrado una alta sensibilidad aparente y selectividad para una variedad de gases [48], además al emplearse en sensores de gas, estos pueden exhibir una buena estabilidad a largo plazo, lo que garantiza un rendimiento consistente durante períodos prolongados de uso [49], así mismo, pueden operar a temperaturas relativamente bajas, lo que los hace adecuados para aplicaciones donde se requiere un consumo de energía reducido y una respuesta rápida [50].
- ZnO: puede exhibir una respuesta rápida a cambios en la concentración de gases, lo que los hace adecuados para aplicaciones que requieren detección en tiempo real [28], aunado a esto, sensores de gas basados en ZnO pueden operar eficazmente en una amplia gama de temperaturas, lo que los hace versátiles y adaptables a diferentes entornos de aplicación [51].

Dentro de las alternativas sugeridas para mejorar los dispositivos sensores presentes en el mercado se encuentran:

- Efecto interfaz: el contacto entre dos materiales semiconductores permite un equilibrio entre los niveles de Fermi de ambos materiales, lo cual beneficia la transferencia de carga y la formación de la capa de agotamiento [43]. Este efecto implica que la velocidad de reacción donante aumenta al reducir el nivel de Fermi, mientras que la velocidad de reacción aceptora aumenta a medida que aumenta dicho nivel [21]. En el caso de los óxidos semiconductores, la interfaz formada en la hetero-unión, especialmente la unión p-n, es crucial. Esta unión genera capas de carga espacial asociadas a la unión, lo que estrecha los canales de transporte eléctrico y aumenta la resistencia [20].
- Efecto de dopaje: la incorporación de un nuevo elemento en la red del material base provoca una distorsión que proporciona más sitios de adsorción tanto para el oxígeno como para el gas analito.
- Efecto catalítico: puede surgir como sensibilización química, donde las moléculas de oxígeno se disocian y se adhieren a la superficie del sensor, o como sensibilización electrónica, que implica una interfaz directa entre el promotor y el material huésped.
- Efectos geométricos: estos se centran en optimizar las dimensiones del sensor y mejorar el área superficial mediante el refinamiento de grano, el aumento de la porosidad, entre otros.
- Irradiación superficial: la energía de los fotones con que se irradia el material debe exceder a la energía de la banda prohibida del semiconductor; un electrón de la banda de valencia (BV) puede pasar a la banda de conducción (BC) si gana esa energía, dejando un hueco en la BV. En el caso de que la energía del borde de la BC sea mayor que el potencial requerido se puede promover una reducción del gas adsorbido sobre la superficie.
- En algunos casos, la mejora también puede deberse a efectos sinérgicos de los anteriores [20].

Lo anterior surge debido a que tal como se relata en la bibliografía, la adsorción molecular en los procesos de detección de gases, ocurre en sitios de alta energía, tales como vacancias superficiales, átomos con baja coordinación, interfaces, límites de granos superficial y algunas imperfecciones en la superficie [21].

3.5.3. Gas oxidante y gas reductor.

Los sensores de gas son dispositivos que pueden detectar la presencia de gases oxidantes como reductores, a pesar de que el mecanismo de detección es básicamente el mismo, la respuesta de la superficie suele ser distinta dependiendo el tipo de gas en el entorno.

En el caso de gases oxidantes, se produce un rendimiento óptimo de detección al maximizar la cobertura de la superficie, debido a que el oxígeno es altamente electronegativo, por lo que las moléculas de oxígeno capturan electrones en la superficie del sensor y evitan que estos participen en la conducción. Por su parte, los gases de tipo reductor presentan desventajas tales como la participación en la difusión, la adsorción no reversible y las reacciones secundarias [21].

De acuerdo con estudios sobre reacciones de óxidos semiconductores con gases oxidantes y reductores, se sabe que un material sensor con alta concentración de portadores, por lo general, más selectivo a gases de tipo oxidante, y puede no mostrar respuesta a gases de tipo reductor [21].

Un aspecto importante a considerar al momento de la detección es el comportamiento del material sensor ante la presencia de los diversos gases, este se modifica en la exposición del gas dependiendo del tipo de portadores de carga mayoritarios y el tipo de gas que interactúa con la superficie. La Tabla 3.1 muestra un resumen de dicho comportamiento.

Tabla 3.1: Comportamiento de la resistencia para semiconductores ante la presencia de diferentes tipos de gas [41].

Tipo de gas	Semiconductor tipo n	Semiconductor tipo p	Ejemplo
Oxidante	Crece	Decrece	O ₂ , O ₃ , N _x , CO ₂ , SO ₂
Reductor	Decrece	Crece	H ₂ , H ₂ S, Ethanol, Acetona, CH ₄ , NH ₃

3.5.4. Dióxido de carbono (CO₂).

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases presentes en diversos entornos, con concentraciones que oscilan entre 300 y 400 partes por millón (ppm) [43]. Es un gas natural presente en la atmósfera terrestre como resultado del subproducto de procesos biológicos, como la respiración celular, y actividades humanas, como la quema de combustibles fósiles [52]; se considera el cuarto gas con mayor abundancia en la atmósfera de la Tierra. La mayor parte de las emisiones de CO₂ producidas por actividades humanas proviene de la quema de combustibles fósiles, representando alrededor del 89 %. Por otro lado, aproximadamente el 11 % de las emisiones son resultado de cambios en el uso de la tierra, como la deforestación. De estos porcentajes, cerca del 48 % del CO₂ liberado se absorbe en la atmósfera, mientras que alrededor del 29 % es absorbido por la vegetación y el suelo. Solo alrededor del 26 % restante es absorbido por los océanos [2].

La exposición prolongada a este gas puede provocar una serie de síntomas en los seres humanos, que van desde la incomodidad y la disnea hasta mareos, disfunción sensorial e incluso shock. Además, puede ocasionar problemas de salud más graves, como dificultades respiratorias, pérdida del conocimiento e incluso la muerte [43, 53]. Es importante tomar medidas adecuadas para monitorear y controlar los niveles de CO₂ en diferentes ambientes, especialmente en aquellos donde la concentración de este gas

pueda ser alta.

El dióxido de carbono se clasifica comúnmente como un gas oxidante debido a su propensión a aceptar electrones, atribuida a la alta afinidad electrónica del átomo central de carbono y la energía relativamente baja de su orbital molecular [54], sin embargo, en algunas ocasiones puede ser considerado también como un gas de tipo reductor, dependiendo de la superficie con la cual esta interactuando.

En años recientes, el aumento de las concentraciones de CO_2 en la atmósfera contribuye de manera significativa al calentamiento global y al cambio climático al atrapar el calor en la atmósfera. Altas concentraciones de CO_2 en interiores pueden ser perjudiciales para la salud, causando síntomas como mareos y fatiga [55]. No obstante, el incremento constante en la concentración de CO_2 ha tenido un impacto significativo en la acidificación de los océanos, lo que a su vez ha llevado a la descalcificación de los organismos marinos [19]. Aunque los océanos tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de CO_2 lo que contribuye a mitigar el calentamiento global, esta absorción excesiva genera problemas en las profundidades marinas, poniendo en peligro a numerosas especies de este entorno.

El cambio en la concentración promedio mundial de CO_2 en la atmósfera experimentó un notable incremento en el período de marzo de 2022 a marzo de 2023, pasando de 217.84 a 420.78 ppm. Este aumento significativo refleja una tendencia creciente en la presencia de este gas en nuestro entorno [2].

Como ya se ha mencionado previamente, las altas concentraciones de dióxido de carbono representan un riesgo importante para la salud humana. Con el aumento de la contaminación atmosférica y la presencia de diversos gases en los entornos cotidianos, es por ello que se han desarrollado dispositivos como los sensores de gas, especialmente los sensores de CO_2 . Estos dispositivos se utilizan en una variedad de aplicaciones industriales, como en la industria de bebidas, sistemas de extinción de incendios, monitoreo de la calidad del aire en edificios, entre otros [56], con el fin de detectar niveles peligrosos de este gas y prevenir accidentes.

En la actualidad, la detección de CO_2 se lleva a cabo mediante métodos electroquímicos y ópticos, como la espectroscopia de infrarrojos (IR), los cuales tienen limitaciones tecnológicas y económicas. Entre los diferentes enfoques para la detección de CO_2 , los sistemas basados en semiconductores se destacan por su compactibilidad y bajo costo, lo que los convierte en una opción prometedora para una amplia gama de aplicaciones [57].

3.6. Mecanismo de detección en sensores de gas de tipo resistivos.

El mecanismo de detección de los sensores de gas basados en óxidos semiconductores se basa en el cambio de resistencia eléctrica de la superficie sensora al entrar en contacto con un gas ajeno a su entorno, el cual puede ser tanto de tipo oxidante como reductor. Este cambio en la resistencia se debe principalmente a la transferencia de carga que existe entre el material de detección y el gas que está siendo adsorbido llevando a cabo procesos de adsorción/desorción por medio de reacciones de tipo redox [43], es decir, los cambios en la resistencia de los sensores de gas semiconductores son causados por la adsorción física de un gas en un sitio superficial seguido de una reacción química que modifica la densidad de portadores de carga en las bandas o crea estados (banda prohibida, superficie) en el semiconductor [58, 59].

Concluyendo con el cambio de las propiedades eléctricas, dentro de su mecanismo de funcionamiento, los sensores de gas se basan en 2 funciones, una receptora, que reconoce o identifica la presencia

de una sustancia o gas; y una transductora, que convierte el cambio químico en alguna modificación de las propiedades del material sensor [60].

3.6.1. Mecanismo en presencia de oxígeno.

Básicamente, el proceso de detección implica:

1. Adsorción de oxígeno en la superficie, logrando capturar electrones y formando una capa de agotamiento en el óxido de metal, generando entonces un aumento en la resistencia [21]. Es importante tener en cuenta las especies de oxígeno que se adsorben en la superficie, las cuales dependen de la temperatura a la cual se encuentra el material, de tal manera que:

- 0-180 °C adsorción de O_2^-
- 180-400 °C adsorción de O_2
- Más 400 °C adsorción de O^{2-}

Como el proceso anterior depende de la temperatura, en algunos casos puede surgir el fenómeno de que la resistencia presente saltos notorios al pasar de diversos rangos de temperatura [21].

2. La adsorción del gas objetivo en la superficie sensora.
3. La reacción química y el transporte de portadores de carga entre las partículas. Dependiendo de si dicho gas es oxidante o reductor, este reaccionara con el oxígeno ya sea de manera competitiva (oxidante) o liberando electrones del óxido (reductor), lo que por consiguiente genera una variación en la resistencia del material sensor [21, 43].

Como resultado del proceso anterior, se forma una capa de carga espacial en la superficie y posteriormente, una flexión de las bandas como resultado del cambio de concentración de electrones. Un proceso equivalente ocurre en el caso de hetero-uniones p-n o n-p [19].

La importancia de la adsorción de oxígeno radica en que este es altamente electronegativo, por lo que sus moléculas capturan uno o más electrones en la superficie, lo que evitará que este electrón participe en la conducción electrónica [41].

En el caso de que el proceso de detección se repita varias veces, se pueden producir adsorciones, difusión y otros procesos irreversibles que le dan fin a la vida útil de sensor [21].

Sin duda alguna, el tamaño de grano juega un papel muy importante en la detección de gas, puesto que los contactos que existen entre los límites de grano son quienes comparten la mayor parte de la resistencia eléctrica del material, de tal manera que, al disminuir el tamaño de grano, los cuellos que se forman entre estos son quienes controlan la sensibilidad aparente.

Tal como se muestra en la Figura 3.6, existen tres casos principales para la resistencia en función del tamaño de grano, en el primer caso, el tamaño de grano (D) es mucho mayor que 2 veces la longitud de Debye (L_d) por lo que los canales conductores de electrones a través de los cuellos son demasiado anchos para verse influenciados por el efecto de la superficie, entonces, los contactos de límite de grano comparten la mayor parte de la resistencia de la cadena, por lo que gobiernan la sensibilidad del gas. Por otra parte, cuando el tamaño de grano disminuye al grado de aproximarse a 2 veces la longitud de Debye, los cuellos se convierten en la parte más resistente de la cadena por lo tanto son quienes controlan la sensibilidad. Finalmente, en el caso 3, el tamaño de grano es menor que 2 veces

la longitud de Debye, de tal manera que cada grano carece de electrones de conducción por lo que son estos los que controlan la resistencia y por consecuencia la sensibilidad del dispositivo [60]. En este caso la longitud de Debye es considerada una medida física que permite describir la distancia sobre la cual una perturbación puede propagarse a través de un material, por lo que en el caso de los sensores de gas puede afectar la interacción entre las moléculas de gas y la película (una longitud más larga podría indicar que las vibraciones en el material se propagan a distancias mayores, lo que podría afectar la capacidad de las moléculas de gas para adsorberse en la superficie o penetrar en el material), la difusión de los gases dentro de la muestra (por ejemplo, una longitud más corta podría resultar en una difusión más lenta y, por lo tanto, en tiempos de respuesta más largos del sensor), la sensibilidad del sensor y la reversibilidad de la detección.



Figura 3.6: Representación gráfica de la influencia del tamaño de grano en la detección de gas [60].

La detección del gas puede llevarse a cabo en diferentes regiones de la estructura, dependiendo de la morfología de esta. Por ejemplo, en el caso de:

- Capas compactas: la interacción con el gas solo es en la superficie. El gas no puede penetrar la capa sensible.
- Capas porosas: el volumen del sensor también es accesible al gas, por lo que la superficie activa es mayor que la geométrica. El gas penetra la capa sensible hasta el sustrato por lo que la interacción se puede dar en la superficie de los granos individuales, los límites de grano la interfaz grano-electrodo o granos-sustrato [61].

Expresándolo de manera un tanto más física, el mecanismo de detección se inicia cuando el sensor entra en contacto con el aire circundante durante la fase de calentamiento. En estas condiciones, dependiendo de la temperatura, las moléculas de oxígeno son adsorbidas en la superficie de los granos del material sensor en forma de aniones O^- , mismos que actúan como trampas de electrones, extrayendo a estos últimos de la banda de conducción (BC) del material y atrapándolos en la superficie como iones (Figura 3.7). Este proceso conlleva a la formación de un campo eléctrico, que se extiende desde la parte positiva (semiconductor) hasta la parte negativa (superficie). Este campo eléctrico puede describirse mediante la energía potencial de los electrones $qV(x)$, que está caracterizada por la barrera del potencial de superficie qV_s y la profundidad de agotamiento w [22]. Como consecuencia se provoca una flexión de las bandas de valencia y de conducción, lo que a su vez induce la formación de una capa de agotamiento de electrones dentro de los granos, aumentando así el potencial en la superficie [3].

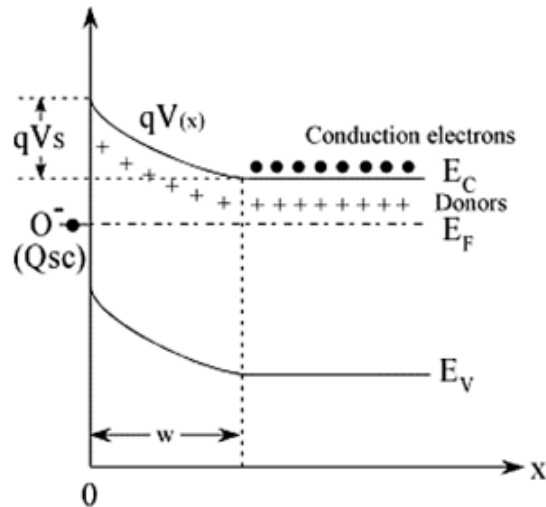


Figura 3.7: Modelo unidimensional de la barrera de potencial [22].

La creación de una barrera de potencial en los límites de grano, del tipo Schottky, es un aspecto crucial del proceso de detección de gases. Esta barrera determina la variación de la resistencia del sensor al controlar el flujo de electrones de un grano a otro (Figura 3.8). La modificación de la barrera Schottky varía según el tipo de gas detectado y el tipo de semiconductor empleado. En el caso de un gas oxidante y un semiconductor tipo n, tanto el gas objetivo como los aniones de oxígeno se adhieren competitivamente a la superficie. Si la adsorción del gas es mayor que la del oxígeno, la barrera de potencial aumenta, lo que resulta en un incremento de la resistencia de la superficie a medida que aumenta la presión parcial del gas. Por otro lado, en el caso de un gas reductor, los adsorbatos de oxígeno son consumidos, lo que reduce la barrera de potencial al inyectarse electrones a la banda de conducción y una disminución de la resistencia eléctrica a medida que aumenta la presión parcial del gas detectado [3].

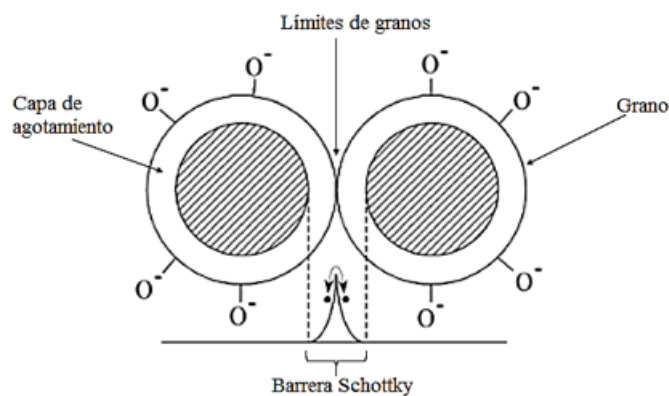


Figura 3.8: Representación de la formación de la barrera de potencial Shottky [22].

El campo eléctrico generado en la región de agotamiento actúa para atraer electrones en una dirección y huecos en la dirección opuesta. Esta separación de los portadores de carga minimiza la recombinación electrón-hueco y, por lo tanto, aumenta la densidad de portadores de carga, lo que hace

que el material sea más sensible [5].

La captura de electrones en las moléculas absorbidas y la flexión de bandas son responsables de un cambio en la conductividad. Las cargas negativas atrapadas en estas especies provocan una flexión hacia arriba de las bandas de valencia y conducción, lo que resulta en una disminución de la conductividad en comparación con la situación en la que las bandas son planas.

La reacción de especies de oxígeno con gases reductores o una adsorción competitiva (en el caso de gases oxidantes), y la sustitución de oxígeno adsorbido por otras moléculas, disminuye y puede revertir la flexión de la banda, lo que resulta en una mayor conductividad [62].

3.6.2. Mecanismo sin la presencia de oxígeno.

El mecanismo de detección de sensores de tipo resistivo sin la presencia de oxígeno es muy similar al descrito anteriormente, sin embargo, este proceso implica una interacción directa entre el gas objetivo y la superficie del semiconductor en ausencia de oxígeno [63].

Bajo condiciones normales, el material de detección presenta una estructura de bandas con una BV ocupada y una BC vacía, separadas por una brecha de energía prohibida. Posteriormente, cuando el sensor se expone al gas objetivo sin adsorción previa de oxígeno, las moléculas del gas interactúan con la superficie del semiconductor [63].

Dependiendo de la naturaleza del gas, pueden ocurrir diferentes interacciones químicas.

- En el caso de gases oxidantes como el ozono (O_3) o el dióxido de azufre (SO_2), estos pueden adsorberse en la superficie del semiconductor y reaccionar con los sitios superficiales.
- Para gases reductores como el monóxido de carbono (CO) o el gas natural, pueden ocurrir reacciones de adsorción y desorción en la superficie del semiconductor.

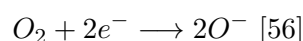
Estas interacciones causan cambios en la densidad de portadores de carga dentro del material, lo que puede aumentar la densidad de electrones en la banda de conducción o reducir la densidad de huecos en la banda de valencia [64].

Lo anterior conduce a un aumento o disminución de la conductividad del semiconductor, respectivamente. En resumen, el sensor detecta estos cambios en la conductividad para inferir la concentración del gas objetivo en el entorno [63, 64].

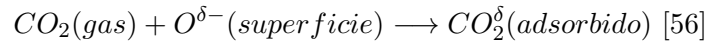
3.6.3. Reacciones químicas entre óxidos semiconductores y CO_2 .

Las reacciones químicas que surgen entre los óxidos semiconductores y el dióxido de carbono en sensores de gas, varían de manera significativa dependiendo del tipo específico de óxido semiconductor que se esté empleando, así mismo, esta interacción depende también de las condiciones bajo las cuales opera el dispositivo. De manera general, las posibles reacciones son:

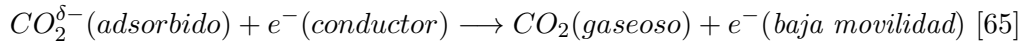
1. Primero se lleva a cabo la adsorción del oxígeno circundante en el medio ambiente de tal manera que:



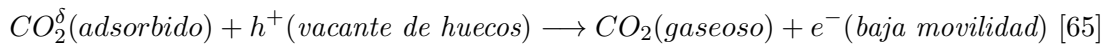
- Posteriormente, cuando el sensor de gas basado en óxido semiconductor está expuesto a un ambiente gaseoso, las moléculas de gas pueden adsorberse en la superficie del semiconductor lo que puede generar la formación de especies químicas adsorbidas tales como carbonatos o bicarbonatos:



- Luego, se dan las interacciones del gas adsorbido con los electrones de la BC del material en cuestión. El CO_2 adsorbido puede interactuar con los portadores de carga (electrones o huecos) en el material semiconductor, alterando su concentración y movilidad.



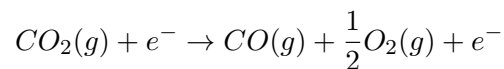
- Después se forman los pares electrón-hueco. La interacción entre el CO_2 y el óxido semiconductor produce cambios en su resistencia eléctrica, ya sea aumentando o disminuyendo, dependiendo de la naturaleza específica de la interacción:



- Finalmente, estas reacciones pueden provocar cambios en las propiedades eléctricas del óxido semiconductor, como la conductividad eléctrica o la resistencia, que pueden ser medidas mediante circuitos eléctricos asociados al sensor de gas, lo que permite la cuantificación de la concentración de CO_2 en el ambiente.
- Después de la detección, el sensor puede regenerarse mediante calentamiento o exposición a un ambiente limpio para eliminar el gas adsorbido de la superficie del semiconductor y restaurar sus propiedades eléctricas originales [35, 49, 56, 66, 67].

Por otra parte, cuando en el entorno no existe la presencia del oxígeno, tal como se describió anteriormente, lo que sucede es que:

- Cuando el CO_2 se acerca a la superficie del óxido semiconductor puede adsorberse en la superficie del material. Dicha adsorción puede ocurrir debido a la interacción entre las moléculas de CO_2 y los sitios activos en la superficie del material.
- Posteriormente, el CO_2 adsorbido en la superficie puede reaccionar con los electrones libres presentes en el semiconductor. En ausencia de oxígeno, una posible reacción podría ser la reducción de CO_2 para producir monóxido de carbono (CO) y oxígeno molecular (O_2). Sin embargo, es importante tener en cuenta que la cinética y la selectividad de esta reacción dependerán tanto de la temperatura como de la estructura de la superficie del semiconductor.
- La reacción química global, simplificada, podría expresarse de la siguiente manera:



En la ecuación anterior se representa la reducción del dióxido de carbono (CO_2) adsorbido en la superficie del óxido semiconductor, donde e^- representa un electrón libre presente en el semiconductor que participa en la reacción. Como resultado de esta reducción, se produce monóxido de carbono (CO) y oxígeno molecular (O_2). Es importante tener en cuenta que la cinética y la selectividad de esta reacción pueden variar dependiendo de factores como la temperatura y la estructura de la superficie del semiconductor [63].

3.7. Principales parámetros de sensado.

3.7.1. Sensibilidad.

La sensibilidad de un sensor de gas se define como el grado en que la respuesta cambia debido al aumento en la concentración de ese gas analito, y queda definida por medio de la siguiente ecuación [41]:

$$S(\%) = \frac{R_{aire} - R_{gas}}{R_{aire}} \cdot 100 \quad [56]$$

Donde $S(\%)$ se refiere al porcentaje de variación de la resistencia del material sensor, R_{aire} es la resistencia del material en presencia del gas de referencia (generalmente aire) y R_{gas} es la resistencia del mismo una vez que entra en contacto con el gas de prueba.

La sensibilidad puede generarse de dos maneras distintas en donde esta depende de las características del sensor, materiales, configuración y dimensiones:

- Sensibilización electrónica: se da cuando la concentración del portador de carga se altera, lo que en consecuencia cambia la posición del nivel de Fermi. Por lo general, este tipo de sensibilización se le atribuye a los metales nobles oxidados y materiales hetero-estructurados de óxidos de metales de transición.
- Sensibilización química: mejora la adsorción y desorción de especies en la superficie. Surge el efecto de soporte, donde se describe la interacción entre los gases y la estructura base del óxido de metal. Estas interacciones pueden determinar la longitud de migración superficial de las moléculas adsorbidas [21].

No obstante, para el caso del monitoreo de la resistencia como parámetro de detección, la respuesta del sensor se define como la relación entre la resistencia eléctrica en presencia del gas de referencia y la resistencia en presencia del gas de prueba [41].

3.7.2. Selectividad.

Este parámetro indica la capacidad del sensor para detectar la presencia de un gas en específico, aun cuando este se encuentre involucrado en alguna mezcla de gases.

La selectividad del sensor se puede mejorar al modificar parámetros tales como la estructura cristalina, morfología, adicionar algún dopante, emplear diversas geometrías de contactos, modificar la temperatura de operación o modo de operación [61].

3.7.3. Velocidad de reacción y tasas de difusión.

El rendimiento del sensor, la sensibilidad aparente y la velocidad de respuesta son aspectos que dependen de las tasas de difusión del gas objetivo y su reacción con la superficie [68]. Además, la influencia de la difusión del gas depende en gran medida del espesor y la porosidad del material sensor, en donde para el caso de recubrimientos compactos y delgados, la respuesta depende en gran medida de las velocidades de reacción.

La velocidad de difusión del gas está limitada por la microestructura de la capa de detección y el tamaño de las moléculas del gas objetivo, mientras que la velocidad de reacción de la superficie depende de la actividad catalítica de la capa de detección y la temperatura de funcionamiento [68]. Se sabe que las velocidades de reacción en la superficie de un sensor deben ser lo suficientemente lentas

como para permitir la máxima difusión de la especie analito, y lograr la máxima señal de respuesta [21].

Existen casos en los cuales la resistencia de la superficie se ve afectada de manera gradual, es decir, sin cambios abruptos, esto se considera un efecto de la temperatura, la cual provoca que la velocidad de reacción superficial sea mayor en comparación con la velocidad de difusión del gas en cuestión. Por otra parte, si la resistencia no se ve afectada al hacer cambios periódicos de gases (ciclos) esto se debe a que la morfología de la superficie está beneficiando la difusión de los gases que entran en contacto con ella [68].

Una vez que termina el ciclo de sensado, o la medición de la variación de la resistencia al estar en contacto con el gas de prueba, y esta no regresa a su comportamiento inicial (antes del gas de prueba) se puede adjudicar este proceso a que la velocidad de desorción del gas de prueba es más lenta que la absorción del oxígeno en la superficie, lo cual impide la recuperación de la resistencia [68].

3.7.4. Tiempos de respuesta y recuperación.

Otros de los parámetros importantes a considerar en los sensores de gas son los tiempos de respuesta y recuperación, los cuales determinan en gran medida la eficiencia del dispositivo [54].

Los tiempos de respuestas y recuperación se definen como el tiempo requerido para que la resistencia alcance un 90 % de su valor de estado estacionario después de la interacción y eliminación del gas analito, respectivamente [41]. Estos se ven afectados por los procesos de adsorción y desorción, en donde la desorción de las especies gaseosas en la superficie suele ser un proceso más lento en comparación con la adsorción, por lo cual, el tiempo de recuperación resulta ser mayor que el tiempo de respuesta [54].

3.7.5. Temperatura de operación.

La temperatura de operación también juega un papel importante en los sensores de gas, debido a que esta modifica el valor de la resistencia, de tal manera que al aumentar la temperatura la resistencia disminuye, lo cual es un fenómeno típico en materiales semiconductores y se debe a que, a mayores temperaturas, más electrones (portadores de carga) son arrancados de los átomos, y posteriormente, adquieren movilidad [19]. No obstante, un aumento en la temperatura también resulta, de cierta manera, beneficiosa puesto que esta ayuda en todos los procesos activados térmicamente, como en la desorción de las especies que se localizan en la superficie [54]. Temperaturas muy bajas pueden generar que la velocidad de reacción entre el gas y el óxido preadsorbido sean más lentas [18].

Cada gas posee una cierta temperatura a la que se maximiza la variación de la resistencia con respecto a la resistencia medida en el gas de referencia (aire, nitrógeno) [18].

3.8. Relación de la resistencia eléctrica en la superficie en presencia del gas objetivo.

La relación entre la resistencia del detector y la presión parcial del gas objetivo se puede describir inicialmente mediante la Ley de Potencia. Esta ley establece una relación funcional entre dos cantidades. En el caso de los sensores de gas, esta ley combina la adsorción o reacción del gas con los granos del óxido y el cambio del potencial que se presenta bajo la exposición a cierto gas [22]. La expresión

general de esta ley para sensores de gas queda expresada como:

$$R = a \cdot P^n$$

Donde R es la resistencia eléctrica de la superficie, a es una constante, P es la presión parcial del gas y n es un parámetro que depende del tipo de gas que se está sensando. Para una superficie tipo n y un gas reductor, $n = -1/2$, mientras que, para un gas oxidante, $n = 1/2$, y para el oxígeno $n = 1$.

Así mismo, como anteriormente se mencionó, la resistencia de la superficie del material sensor puede describirse en términos de la barrera de potencial que se crea entre los granos del material. Esta relación se puede expresar utilizando la ecuación de Poisson, que relaciona el potencial de la superficie $V(x)$ con la densidad de carga en la zona de agotamiento $\rho(x)$.

$$\nabla^2 V = \frac{-\rho}{\epsilon_o}$$

Para un material semiconductor de tipo n:

$$\rho(x) = q [N_d(x) - n(x)]$$

Donde N_d y n son la densidad de donantes ionizados y la densidad de electrones de conducción, respectivamente. A partir de esta idea, se llega a la siguiente expresión para el potencial en la superficie:

$$qV(x) = q^2 \frac{N_d}{2\epsilon} (x - \omega)^2$$

Donde q es la carga elemental, x es la profundidad desde la superficie, ω es el espesor de la capa de agotamiento y ϵ es la permitividad del óxido. Se establece además una nueva relación para el potencial en la superficie, dada por:

$$V_s = \frac{(\omega/L_d)^2}{2\beta}$$

Donde V_s es el potencial en la superficie, L_d es la longitud de Debye representada por $L_d = (\frac{\epsilon kT}{q^2 N_e})^{1/2}$ y $\beta = \frac{q}{kT}$; T es la temperatura y k la constante de Boltzman. Se determina también una relación para la densidad de electrones de conducción en la superficie $[e]$ en función del potencial de la superficie:

$$[e] = N_d \cdot \exp \left[-\frac{(\omega/L_d)^2}{2} \right] = N_d \cdot \exp \left(-\frac{m^2}{2} \right)$$

Donde m es la profundidad de agotamiento reducida, dependiente de ω y L_d , y por lo tanto del tipo de gas que se esté sensando.

Asumiendo el modelo de la Barrera Schottky, la conductancia en cada límite de grano es proporcional a $[e]$, lo que lleva a establecer que la resistencia del cuerpo sensor R es inversamente proporcional a él:

$$\frac{R_a}{R_g} = \exp \left(\frac{m^2}{2} \right)$$

Donde R_a es la resistencia del material en un ambiente estable (aire) y R_g es la resistencia del dispositivo una vez que entra en contacto con el gas sensor. Finalmente se puede establecer la relación con la ley de potencia de tal manera que [22]:

$$\frac{R_a}{R_g} = \frac{(K_a \cdot P_a)^{1/2}}{\omega}$$

Siendo K_a y P_a la constante de equilibrio y presión parcial del aire, respectivamente.

Para los semiconductores de tipo p, la conductividad aumenta con la presión del oxígeno y adsorben más oxígeno al ser calentados, mientras que para los semiconductores de tipo n ocurre lo contrario [16].

3.9. Importancia de los electrodos de detección en sensores de gas.

Los electrodos utilizados en un sensor de gas permiten hacer contacto eléctrico con el material de detección para medir la variación de la resistencia eléctrica modificada ante la presencia del gas [69], es por eso que resulta de suma importancia considerar tanto la geometría, espaciado y espesor de los electrodos, así como el espesor del material de detección, esto permitirá mejorar la sensibilidad y selectividad del sensor [70].

Aspectos importantes a considerar al momento de elegir los electrodos son: elementos que posean una buena estabilidad mecánica y química con el sustrato, así como una geometría óptima para detectar la respuesta de los sensores a los gases [69].

Es importante hacer una buena elección del material del cual serán los electrodos debido a que el contacto óhmico (unión metal-semiconductor con una resistencia de unión despreciable en relación al resto del semiconductor) puede reducir la resistencia entre el electrodo y el material de detección, esto se debe a que cuando un metal se pone en contacto con un semiconductor, el nivel de Fermi del semiconductor se ajusta y alinea con el nivel de Fermi del metal dominante en una cantidad igual a la diferencia entre dos funciones de trabajo de los dos materiales [69].

El material más común para los electrodos suele ser el platino, aunque en ocasiones también se emplea el oro y la plata, es decir, se emplean con mayor frecuencia metales en lugar de óxidos, debido a que estos últimos tienen desventajas como pérdida de estabilidad y confiabilidad al usarse por periodos de tiempo prolongados [69].

3.9.1. Geometría de los electrodos de detección.

Un dispositivo práctico es aquel donde el material de detección se suele presentar como una película delgada o gruesa sobre un sustrato, donde invariablemente los electrodos tienen una geometría interdigitada. Las ventajas de esto es que se tiene una mayor área de contacto entre el electrodo y la película dentro de un espacio pequeño. Bajo estas condiciones, los electrodos se depositan antes de depositar la película delgada [69].

Los anchos y espacios intermedios entre electrodos también pueden afectar el rendimiento del dispositivo. Si el espacio es pequeño, la corriente que fluye entre ellos solo tomara muestras de la región de la película inmediatamente superior a ellos, si el espacio es grande la corriente tenderá a extenderse verticalmente a lo largo de la película y muestreará mayor proporción de esta [69]. De acuerdo con trabajos previos, sobre todo cuando los electrodos se colocan en la parte inferior, es recomendable emplear un electrodo más ancho para lograr un mejor rendimiento [70]. Así mismo, una selección adecuada de la separación de electrodos podría garantizar que dicho espacio permita la activación del material a una concentración de gas en particular y, por lo tanto, proporcione un nivel de alarma que sea menos propenso a la desviación [71].

El efecto puramente geométrico surge porque la conductancia del material de detección no cambia instantánea o uniformemente cuando cambia el ambiente del gas, sino que, el gas debe difundirse a través del material, reaccionando con las superficies de las partículas al hacerlo [69].

El caso más sencillo de geometrías empleadas en electrodos para sensores de gas es el planteado por Garden, el cual consiste en una capa macroscópicamente homogénea intercalada entre 2 electrodos de metal, en donde para esta configuración de tipo sandwich, el campo eléctrico está relacionado con el voltaje aplicado y la separación de los electrodos, de tal manera que el cambio en las propiedades físicas (resistencia, conductancia) será proporcional a la concentración del gas y/o a la movilidad de los electrones, así mismo, será activado por medio de la generación de portadores que a su vez, dependerá de las reacciones químicas, la conectividad entre granos y las consideraciones geométricas [58].

3.10. Adición de metales nobles en la superficie de sensores de gas basados en óxidos semiconductores.

Dentro de las principales alternativas que son consideradas para mejorar las propiedades de detección de los sensores de gas se encuentran la adición de metales nobles en la superficie. Varios metales como Pd, Pt y Au suelen ser incorporados en la capa activa debido a sus propiedades catalíticas las cuales pueden generar una mayor cantidad de sitios activos mejorando así la sensibilidad aparente y selectividad de dicha superficie [18, 72].

Otra ventaja de agregar metales en la superficie, se da debido a que estos permiten separar los portadores de carga electrón/hueco, aumentando su tiempo de vida y propiciando su participación en el proceso de sensado. Así mismo, la adición de metales nobles en la capa de detección puede beneficiar el proceso de detección de gas en diferentes aspectos tales como:

1. Aumento de la sensibilidad aparente: las partículas de metal pueden servir como sitios activos para la adsorción y la reacción de los gases, lo que resulta en una mayor respuesta del sensor a bajas concentraciones de gas [73].
2. Mejora de la selectividad: pueden permitir la detección específica incluso en presencia de interferencias de otros gases. Esto se logra mediante la modificación de la afinidad química de la superficie del sensor hacia el gas de interés [74].
3. Estabilidad a largo plazo: la presencia de partículas de metal puede contribuir a la estabilidad a largo plazo del sensor al mejorar la adherencia y estabilidad de las capas activas del sensor. Esto puede reducir la degradación del sensor con el tiempo y mejorar su vida útil [75].
4. Mejora de la respuesta y tiempos de recuperación: pueden acelerar los tiempos de respuesta y recuperación del sensor, lo que resulta en una detección más rápida y precisa de los cambios en la concentración de gas [76].

Al adicionar metales nobles en la superficie del material de detección se puede mejorar el rendimiento de este debido a mecanismos de tipo electrónico o procesos químicos tales como:

1. El mecanismo electrónico considera que las zonas de agotamiento se forman alrededor de las partículas modificadas. La modulación de la barrera nano-Schottky se atribuye a los estados de oxidación del metal noble presente, que se activan durante la adsorción y desorción del oxígeno. Esta interacción oxígeno-metal es fundamental para mejorar la detección. Sin embargo, este enfoque no logra explicar completamente la cinética de la reacción y la variación en la actividad

catalítica relacionada con la temperatura inducida por la funcionalización del metal. Además, las nanopartículas metálicas tienen la capacidad de atrapar electrones de conducción, lo que reduce su recombinación con los huecos. Estos electrones atrapados también están disponibles para procesos químicos con los gases presentes, lo que puede influir en la detección y el rendimiento de los sensores.

2. En el proceso químico, el metal noble actúa como un catalizador más eficiente en la desorción del oxígeno en comparación con el óxido de metal, lo que activa catalíticamente la desorción del oxígeno molecular. Bajo esta premisa, los productos atómicos se dispersan hacia el soporte del semiconductor, dando lugar al *efecto de desbordamiento*. Este fenómeno implica que las moléculas de oxígeno pueden residir brevemente en un soporte de óxido y luego difundirse hacia una partícula del catalizador, incluso antes de que haya tenido la oportunidad de desorber [62].

3.11. Influencia de factores externos en la detección de gases.

3.11.1. Irradiación de la superficie con luz UV.

La irradiación de las superficies de detección juega un papel importante en la detección de gases oxidantes y/o reductores. Uno de los principales aspectos a considerar es la longitud de onda que se empleará, debido a que esta debe ser la suficiente para lograr los saltos de energía de los electrones y poder generar una cantidad adecuada de foto-electrones. Además, es conveniente evitar intensidades de luz muy altas, puesto que esto podría modificar la estructura del material [43].

Dentro de las ventajas que presenta el irradiar la superficie se encuentra el aumento de los portadores de carga, lo cual puede mejorar la tasa de quimisorción y las propiedades de detección [43]. Al irradiar la superficie, los sitios activos aumentan debido a que la tasa de oxígeno pre-adsorbido es mayor, en comparación con la no irradiación en donde los sitios activos se encuentran ocupados por las especies de oxígeno [54].

El proceso de detección se ve afectado una vez que se forma la barrera de potencial, la cual al ser expuesta a irradiación disminuye junto con el ancho de la capa de agotamiento, debido a la generación de los pares electrón-hueco, lo que por consiguiente disminuyen la resistencia del material. Posteriormente, los huecos foto-generados reaccionan con el oxígeno pre-adsorbido conduciendo así a la desorción de este en la superficie y dando lugar a la adsorción del gas de prueba en cuestión [54].

La irradiación en la superficie también afecta a los tiempos de respuesta y recuperación, puesto que al aumentar la intensidad de irradiación generalmente, el tiempo de recuperación disminuye probablemente debido a que se tiene una mayor densidad de huecos, los cuales facilitan la desorción del gas, sin embargo, cuando existe una saturación en la superficie, esto puede generar que no exista ninguna interacción entre la superficie y la irradiación, por lo que los parámetros no se ven modificados ante esta situación [54].

La irradiación es la causante de proporcionar la energía necesaria para desorber las especies de gas adsorbidas en la superficie, lo que por consecuencia hace que la resistencia se recupere, alcanzando entonces la línea base después de la salida del gas [54].

Cuando los sensores están expuestos a la luz, la energía de los fotones, que debe ser igual o mayor que la banda prohibida (band gap) del material sensor, provoca la rápida excitación de los electrones

de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando así una gran cantidad de electrones foto-inducidos. Debido al campo eléctrico integrado, estos electrones se desplazan hacia el interior de la capa sensora, mientras que los huecos foto-inducidos migran hacia la superficie y reaccionan con las especies de oxígeno adsorbidas químicamente, provocando la desorción del oxígeno en la superficie del semiconductor. Además, los foto-electrones activos permanecen en la superficie del óxido semiconductor unidos débilmente en comparación con las especies de oxígeno quimisorbidas. Como resultado, los electrones desapareados permanecen en el canal de conducción, lo que causa la disminución de la capa de agotamiento y un rápido aumento de la corriente [4].

Debido a estos efectos, la exposición continua a la luz puede reemplazar el calentamiento convencional de un dispositivo sensor, y también puede promover la separación de cargas y la reacción catalítica de los gases en la superficie del sensor [77].

3.11.2. Humedad en el entorno de sensado.

Como el mecanismo de los sensores de gas surge con la adsorción de oxígeno, la presencia de este aumenta de manera significativa el proceso de detección por lo que las reacciones entre el oxígeno y el agua son importantes. En presencia de vapor de agua hay menos oxígeno adsorbido, la capa de acumulación tiende a disminuirse, y por consecuencia el rendimiento del sensor es menor [21]. Cuando el sensor se encuentra en presencia de agua, los radicales OH⁻ pueden competir por el oxígeno y los sitios de adsorción con el gas analito, lo cual perjudica la sensibilidad aparente y selectividad [21]. En los óxidos de metal, por ejemplo, la interacción del CO₂ con la humedad y el metal logran en la mayoría de los casos la formación de especies de carbonato e hidroxocarbonato, los cuales se describen como M_x(OH) y (CO₃)_z, siendo M el metal [53].

Una manera de evitar esto es agregar al material de detección otro material higroscópico, con la finalidad de que este último sea quien interactúe con el vapor de agua en la superficie. Sin embargo, debe tenerse en cuenta la formación de nuevas especies que también puedan interferir en la selectividad y sensibilidad aparente del dispositivo [21].

Justificación.

Hoy en día, y debido a las múltiples actividades de desarrollo del ser humano, tales como lo son el transporte y la industria; los niveles de contaminación han aumentado considerablemente, generando cada vez mayores cantidades de contaminantes de diferentes especies, debido a este creciente aumento, la presencia de diversos gases peligrosos en los entornos es cada vez mayor, puesto que estos representan un continuo riesgo para quienes se encuentran bajo estos entornos.

Si bien es cierto, en la actualidad existen dispositivos sensores de gas en el mercado, sin embargo, y a pesar de la gran variedad de estos, la mayoría presentan algunas desventajas, dentro de las que destacan la elevada temperatura de operación, misma que radica en un rango de 350-500 °C, lo que tiene como consecuencia un aumento en el costo de operación de los sensores de gas, además de que los riesgos al momento de que el dispositivo se encuentre en funcionamiento crecen notablemente, puesto que al exponerlos a entornos con presencia de gases inflamables y/o explosivos, las probabilidades de generar algún tipo de accidente son mayores. No obstante, las altas temperaturas también pueden generar mediciones imprecisas o incorrectas, e inestabilidad del sensor debido a cambios microestructurales generados térmicamente, además, otra de las desventajas al momento de la detección es la energía que requieren los sensores para alcanzar su temperatura óptima de funcionamiento, la cual influye directamente en el costo de consumo energético, haciendo de estos dispositivos sensores menos accesibles en algunas ocasiones.

Por otra parte, la mayor cantidad de este tipo de dispositivos presentes en el mercado son obtenidos a partir de materiales cerámicos, o nanomateriales tales como nanorods, nanofibras etc., pero son muy pocos los sensores basados en películas delgadas y casi nulos los dispositivos fabricados a partir de recubrimientos multi-capa. Esto se debe en gran medida a que la manera de obtención del material activo (sensor) resulta tediosa y de alto costo, es por eso que en el presente trabajo se plantea la idea de obtener películas delgadas multicapa por medio de la técnica de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD). La cual resulta sencilla, rápida y de menor costo comparada con otras técnicas donde se requiere de equipos sofisticados tales como sistemas de vacío; además, los materiales obtenidos por medio de AACVD resultan ser de igual calidad y es posible obtener una variedad de nanomateriales puros, dopados, compuestos, o multicapas en diferentes morfologías; tales como nanorods, nanopartículas y recubrimientos en forma de películas delgadas.

Otro aspecto a considerar dentro del ámbito de los sensores de gas son los electrodos con los que estos dispositivos cuentan, mismos que sirven para monitorear la variación de la propiedad física en cuestión, bajo estas circunstancias, la mayoría de los sensores actuales poseen estos electrodos en la

parte superior del material sensor y son obtenidos a partir de hilos de algún metal (comúnmente oro). La desventaja de esto es que permite únicamente medir el parámetro físico en la superficie, dejando de lado lo que pueda ocurrir dentro del material, otra desventaja de estos es que corren el riesgo de desprenderse con mayor facilidad del área donde son colocados.

Es así que el desarrollo de sensores de gas multi-capa empleando óxidos semiconductores, en conjunto con nanopartículas metálicas, resulta ventajoso al momento de monitorear gases (oxidantes y reductores) además, el irradiar el(los) material(es) activo(s) con luz UV-A de longitud de onda de 360 nm o luz visible, permite excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción, generando mayor cantidad de sitios activos en los cuales se pueda llevar a cabo el monitoreo del gas de prueba, y por consecuencia operar a temperaturas menores o igual a los 200 °C, lo que permite obtener mediciones con mayor precisión, sistemas más estables y duraderos, además de reducir el riesgo de explosión ante gases inflamables o explosivos.

Hipótesis.

El empleo de nanomateriales en forma de recubrimientos multi-capas de óxidos semiconductores (ZnO, CuO, NiO) y nanopartículas metálicas (Pt), en conjunto con nuevas alternativas de medición y activación (radiación) del nanomaterial, harán posible el desarrollo de sensores de gas resistivos con temperatura de operación menor o igual a 200 °C.

6.1. Objetivo general.

Desarrollar un sistema óxido-metal nanoestructurado para su uso como sensor de gas CO₂ de baja temperatura (≤ 200 °C).

6.2. Objetivos particulares.

- Depositar películas delgadas base óxidos de metal puros (ZnO, CuO, y NiO) y nanopartículas de Pt sobre sustratos de vidrio de boro-silicato (BSG) y sílice fundida por medio de la técnica de AACVD; variando los parámetros de síntesis (flujo de gas de arrastre, velocidad de depósito, temperatura, solución precursora, entre otros).
- Caracterizar microestructuralmente las nanoestructuras por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, y microscopía de fuerza atómica.
- Determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas por espectroscopia UV-Vis-NIR.
- Estudiar la evolución de la resistencia eléctrica, como medida de la sensibilidad aparente de sensado, tiempo de activación y recuperación, bajo diferentes condiciones (concentración del gas, temperatura de operación, etc.) de las películas delgadas base óxidos metálicos mediante una cámara Linkam.
- Estudiar la influencia de la radiación UV-A en las características de sensado.
- Determinar un sistema óxido-metal óptimo para el monitoreo de CO₂ a una temperatura de operación menor o igual a los 200 °C.

Metodología.

La metodología llevada a cabo durante la parte experimental de este trabajo de investigación queda brevemente descrita mediante la Figura 7.1.

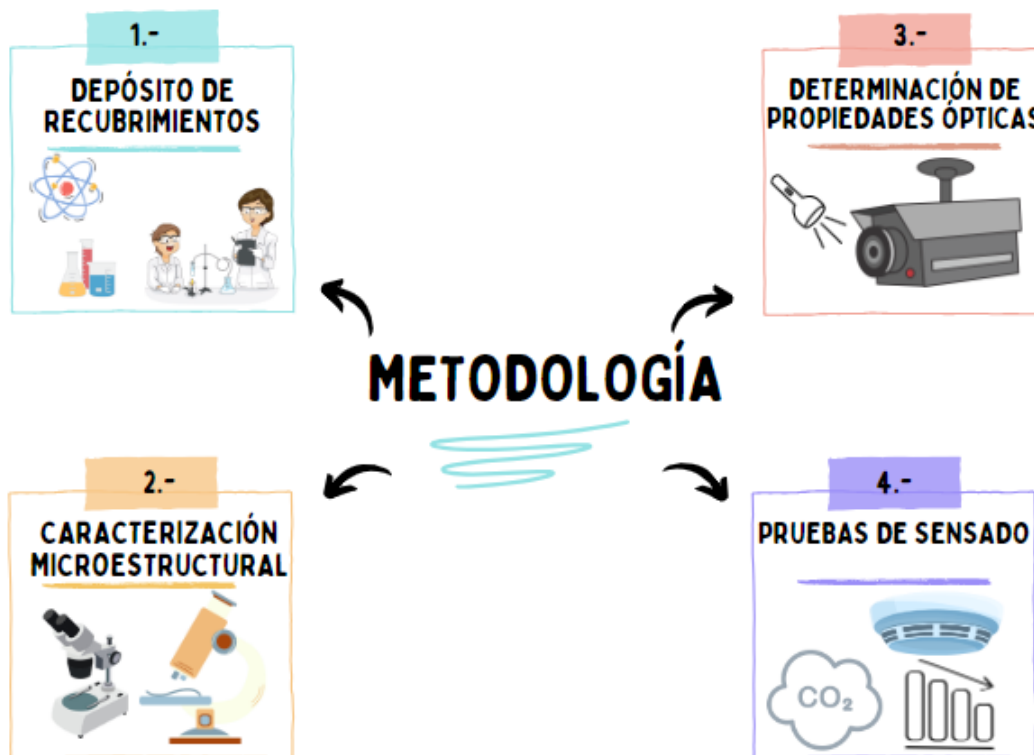


Figura 7.1: Metodología llevada a cabo durante el desarrollo experimental.

En los siguientes apartados se describe de manera detallada cada uno de los materiales y procedimientos requeridos para el desarrollo del presente trabajo.

7.1. Depósito de recubrimientos nanoestructurados por AACVD.

Dentro de los objetivos principales de este trabajo de investigación, el principal es el depósito de recubrimientos en forma de películas delgadas de diferentes óxidos semiconductores, así como de nanopartículas de metal. Dicho proceso incluye varios pasos intermedios, los cuales abarcan desde la preparación de las soluciones precursoras hasta la obtención del material final.

Para esta parte de la experimentación, se realizaron depósitos previos de los materiales para optimizar las condiciones de obtención y la caracterización detallada de los recubrimientos; posteriormente se realizaron los depósitos finales para la fabricación de los sensores de gas.

En apartados posteriores se describen detalladamente cada uno de los pasos que implicó el depósito de los diversos recubrimientos por medio de la técnica de AACVD.

7.1.1. Preparación de la solución precursora.

7.1.1.1. Selección de precursores.

Este apartado se compone principalmente de la selección y el análisis térmico de las sales empleadas, así como de las pruebas de solubilidad de los elementos (solute y solvente) para cada uno de los diferentes casos.

Los precursores seleccionados para esta parte fueron aquellos con los que se contaba en el laboratorio y de los que en algunos casos se tenía conocimiento previo en cuanto a su solubilidad, etc., así mismo, los solventes fueron seleccionados a partir de compuestos órgano-metálicos.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que se utiliza para estudiar los cambios de masa de una muestra en función de la temperatura. En el contexto de la determinación de fases de oxidación de una sal, el TGA puede ser empleado para identificar los procesos de descomposición térmica y oxidación que experimenta la sal a medida que se calienta [78].

Esta técnica puede revelar los puntos de descomposición térmica de la sal, es decir, las temperaturas a las que la sal pierde componentes volátiles, como el agua o los grupos funcionales orgánicos. La pérdida de estos puede indicar la presencia de fases de hidratación en la sal. Además, también puede detectar la oxidación de la sal, especialmente si contiene iones metálicos susceptibles a la oxidación. Durante el análisis, se observa un cambio en la masa de la muestra a temperaturas elevadas, lo que indica la liberación de oxígeno o la formación de óxidos metálicos [79].

Al correlacionar los cambios de masa observados en el TGA con las temperaturas a las que ocurren y las curvas derivadas, es posible identificar las diferentes fases presentes en la sal y sus reacciones térmicas asociadas. Es así como el análisis de los datos de TGA puede proporcionar información sobre la cinética de las reacciones de descomposición térmica y oxidación, como la velocidad de descomposición y la energía de activación [78, 80].

El TGA, es el punto de partida para esta investigación, pues por medio de este fue posible conocer la temperatura a la cual se descompone la sal en cuestión y se obtiene la fase de óxido deseada (para el caso de los óxidos de metal), además de conocer el comportamiento de las mismas al ser sometidas a temperaturas elevadas (mayores a los 100 °C). Dicho análisis se desarrolló empleando los materiales descritos en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Materiales y equipo empleados en el análisis termogravimétrico.

	Nombre	Descripción
Sal	Acetato de zinc	Sigma-Aldrich 557-34-36
	Acetilacetato de platino (II)	Sigma-Aldrich 15170-57-7
	Nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado)	Sigma-Aldrich 19004-19-4
	Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Sigma-Aldrich 13478-00-7
Equipo	Bandeja de platino	—
	Analizador termogravimétrico	TGA-DTA-2960
	Termopar	—

Posteriormente, el procedimiento a seguir con cada una de las sales para realizar el análisis fue el siguiente:

1. Se colocaron entre 50-100 mg de la sal precursora en el crisol de Pt y se introdujeron en el horno.
2. Una vez colocada la muestra en el horno, se establecieron las condiciones de medición, las cuales fueron: una temperatura mínima ambiente y máxima de 800 °C bajo una rampa de 20 °C/min en atmósfera de aire.
3. Para garantizar que la temperatura experimental fuera la indicada, se colocó un termopar cerca de la muestra, el cual permitió verificar la información respecto a la temperatura aplicada.

Una vez obtenidos los datos de este análisis se procedió a su interpretación partiendo de las condiciones iniciales de la muestra y las obtenidas al final de la prueba.

7.1.1.2. Pruebas de solubilidad y obtención de la solución precursora.

La preparación de la solución precursora comprendió dos etapas. En la primera etapa, se determinó el tipo de solvente a utilizar en la síntesis de los recubrimientos mediante pruebas de solubilidad, para ello, se sometieron distintos solventes, y se seleccionó el más adecuado. Una vez completado este proceso, se procedió a la obtención de la solución precursora con la que se llevaría a cabo la síntesis. Para este análisis se emplearon los solutos, solventes y materiales presentes en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Solutos, solventes y materiales empleados en las pruebas de solubilidad.

	Nombre	Descripción
Solutos	Acetato de zinc	Sigma-Aldrich 557-34-6
	Acetilacetato de platino (II)	Sigma-Aldrich 15170-57-7
	Nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado)	Sigma-Aldrich 19004-19-4
	Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Sigma-Aldrich 13478-00-7
Solvente	Acetona	J.T Baker 67-64-1
	Agua tridestilada	J.T Baker 61-80-20
	Metanol	J.T Baker 67-56-1
Material y equipo	Balanza analítica	Mettler Toledo
	Baño ultrasónico	Cole-Palmer
	Espátula metálica	—
	Frascos de vidrio con tapa	Pyrex 250 mL
	Papel para pesar	—
	Probeta graduada	Pyrex 100 mL

Para llevar a cabo cada una de las pruebas de solubilidad fue necesario realizar el procedimiento que se presenta en la Figura 7.2, aunado a ello, se describen los pasos de manera detallada.

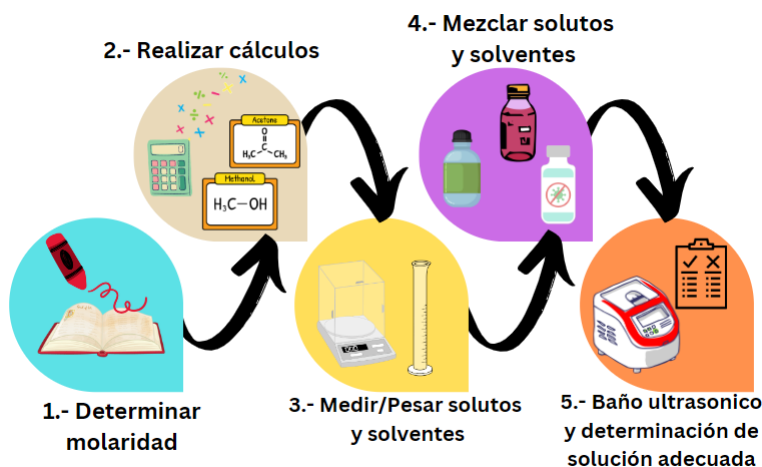


Figura 7.2: Procedimiento para realizar pruebas de solubilidad.

1. Se determinó la molaridad (M) a la cual se realizaría la disolución.
2. Posteriormente, con ayuda de la balanza analítica, la espátula y el papel para pesar, se pesó la cantidad de sal deseada, empleando la siguiente ecuación:

$$C_s = M \cdot V \cdot P \cdot M_m$$

Siendo C_s los gramos de sal a pesar, M se refiere a la molaridad o concentración de la sal que se usaría [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$], V el volumen de solvente que sería empleado [L], P es el porcentaje de la sal (100 % para el caso de sales sin dopar), y M_m es la masa molar del soluto [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$].

3. Por otra parte, empleando la probeta graduada, se midió el volumen de los solventes (agua, metanol o acetona).

4. Se mezclaron en frascos distintos, los solutos y solventes correspondientes.
5. En caso de que fuera necesario, se sometió la mezcla al equipo ultrasónico, para lograr una solución homogénea.
6. Se observó la solubilidad de cada sal en los diferentes solventes y se eligió la que presentara mejores condiciones.

No obstante, en el caso de que alguna de las sales presentara una buena solubilidad en más de un solvente, fue necesario considerar aquel que mejores ventajas presentara durante los procesos siguientes, tales como la síntesis.

Posterior a la determinación de la solubilidad de las sales, se eligió el solvente en el que mayor disolución se diera y bajo este se obtuvo la solución precursora.

El procedimiento a seguir para esta etapa fue el mismo que el de las pruebas de solubilidad iniciando del paso número 2 hasta el 5.

La Tabla 7.3 que a continuación se presenta, indica las condiciones bajo las cuales se obtuvieron las diferentes soluciones precursoras.

Tabla 7.3: Condiciones para las soluciones precursoras.

Sal precursora	Acetato de zinc (CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	Acetilacetonato de platino (II) Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Nitrato de cobre hemi- (pentahidratado) Cu(NO ₂) ₂ ·2.5H ₂ O	Nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Peso molecular [g/mol]	183.48	393.29	232.59	290.79
Molaridad [mol/L]	0.1	0.0001	0.025	0.1
Solvente	Metanol	Acetona	Acetona	Acetona
Cantidad de solvente [mL]	100	100	100	100
Porcentaje de sal [%]	100	100	100	100
Sal pesada [g]	1.8348	0.0039	0.5814	2.9079

7.1.2. Corte y lavado de substratos.

Por su parte, el corte y lavado de los substratos sobre los cuales se realizó el depósito de las películas delgadas, requirió de los materiales que se describen en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4: Materiales y equipo empleados en el corte y lavado de substratos.

	Nombre	Descripción
Consumible	Acetona	J.T.Baker 67-64-1
	Agua tridestilada	J.T.Baker 61-80-20
	Jabón libre de fosfatos	Extran MA 05
	Substratos de boro-silicato (BSG)	—
	Substratos de sílice fundida	—
	Toallas Kimtech	Kimwipes KIMTECH
Equipo	Baño ultrasónico	Cole-Palmer
Material	Caja petri	—
	Cortador de vidrio (punta diamante)	—
	Espónja de lavado	—
	Pinzas	—
	Regla	—
	Soporte de teflón para substratos	—
	Vaso de precipitado	Pyrex 100 mL

El procedimiento realizado para obtener los substratos del tamaño adecuado y limpios fue el convencional, el cual se ilustra en la Figura 7.3.

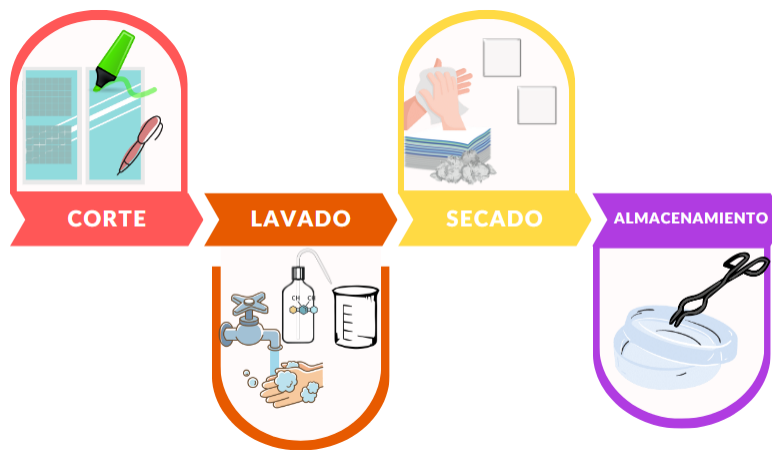


Figura 7.3: Metodología para corte y lavado de substratos.

De acuerdo con la figura anterior, los pasos principales, así como los intermedios entre estos para obtener los substratos a emplear durante la síntesis fueron los siguientes.

NOTA: Cabe mencionar que en el caso de los substratos de BSG el procedimiento seguido fue del paso 1 al 8 sin embargo, para el caso de los substratos de sílice fundida se inició con el lavado de los mismos (pasos 3-8) debido a que estos ya se encontraban de las dimensiones necesarias cuando fueron adquiridos.

1. En primer lugar, se cuadrícularon las hojas de vidrio de BSG con las dimensiones deseadas (2.5 x 2.5 cm).

2. Se realizó el corte de los sustratos.
3. Con la finalidad de retirar de las superficies algún tipo de residuo (grasa, contaminación, etc.), se realizó un primer lavado de estos, el cual inició con una limpieza por ambos lados del sustrato con la esponja, agua y jabón.
4. Después se colocaron en el soporte de teflón dentro del vaso de precipitado.
5. Se añadió acetona en el vaso de precipitado hasta cubrir los sustratos por completo y se llevaron a baño ultrasónico por un tiempo de 20 min.
6. Luego, se retiró la acetona y se agregó metanol siguiendo el mismo procedimiento del paso anterior.
7. Una vez terminado el proceso de lavado, se sujetaron y secaron los sustratos por medio de las toallas Kimtech.
8. Conforme se obtuvieron los sustratos limpios, fueron almacenados en cajas Petri para conservarlas hasta su próximo uso.

7.2. Sistema de síntesis AACVD.

El depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés) es un proceso híbrido físico-químico utilizado para producir recubrimientos, nanopartículas, nanotubos, entre otros [81]. Consiste en generar una nube de gotas finas a partir de una solución precursora mediante un nebulizador, la cual se transporta mediante un gas de arrastre hacia un horno donde se encuentra el sustrato. Este último se mueve sobre un equipo móvil para controlar el espesor del depósito. Los parámetros como velocidad del equipo, flujo de gas, y temperatura se controlan a través de una interfaz gráfica. Todo el sistema está contenido en una campana de extracción para evitar la presencia de gases no deseados [82].

La temperatura del horno y del sustrato son fundamentales para el proceso, ya que afectan tanto las condiciones termodinámicas como cinéticas del depósito. El método AACVD presenta ventajas como simplicidad, bajo costo y adaptabilidad a procesos industriales, ofreciendo resultados de alta calidad en diversos materiales nanoestructurados como nanopartículas, nanorods, películas delgadas compuestas, y más. Los materiales obtenidos por AACVD son comparables en calidad a los producidos por métodos más costosos y sofisticados [83, 84].

Una vez obtenida la solución precursora, así como cortados y lavados los sustratos a emplear durante la síntesis, se procedió a realizar los depósitos bajo los pasos principales mostrados en la Figura 7.4.



Figura 7.4: Metodología empleada en el depósito de películas delgadas.

Para poder llevar a cabo la síntesis de las diferentes películas delgadas de óxidos semiconductores y nanopartículas metálicas, fue necesario contar con los materiales, consumibles y equipo que se presenta en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5: Consumibles, material y equipo empleados en la síntesis de recubrimientos.

	Nombre	Descripción
Consumibles	Caja Petri	—
	Cinta teflón	—
	Guantes de nitrilo	Ambiderm
	Substratos de sílice fundida y boro-silicato	—
	Toallas Kimtech	Kimwipes KIMTECH
Material y equipo	Frascos de vidrio con tapa	Pyrex, 125 mL
	Horno plano con montaje AACVD	—
	Nebulizador ultrasónico	—
	Pinzas	—
	Porta sustrato de metal	—
	Probeta graduada	Pyrex, 100 mL

Después de reunir los materiales necesarios, se procedió con el depósito de óxidos semiconductores sobre sustratos limpios o con contactos de Pt previamente depositados como se indica en la sección 7.5.1 para lo cual fue necesario realizar los siguientes pasos:

- Como ya se mencionó anteriormente, las películas delgadas fueron depositadas por medio de la técnica AACVD, por lo que la primera parte consistió en el armado de las piezas extraíbles del sistema, para eso:
 - Se armó la parte del nebulizador ultrasónico, agregando a este las piezas de teflón y vidrio necesarias para realizar la conversión de solución líquida a nube de gotas.
 - Con ayuda de cinta teflón se ajustaron las piezas evitando así la fuga de gas y/o solución durante el proceso de síntesis.

- Una vez colocadas las piezas correctas sobre la base del nebulizador, se obtuvo como resultado el ensamble de la Figura 7.5.

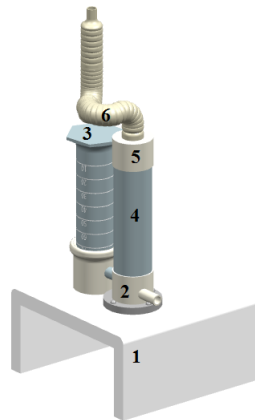


Figura 7.5: Ensamble de nebulizador y piezas alternas, donde: 1) base de nebulizador, 2) cámara de nebulización, 3) probeta graduada, 4) pre-cámara de vidrio, 5) trampa para gotas de mayor tamaño y 6) manguera de conexión con la tobera.

- Se colocaron los componentes anteriores sobre la base montada (8) a un gato hidráulico (9) para poder ajustar el nebulizador (5) y tobera (4) a la altura deseada; dentro de la campana de extracción (9), hasta obtener un panorama similar al de la Figura 7.6

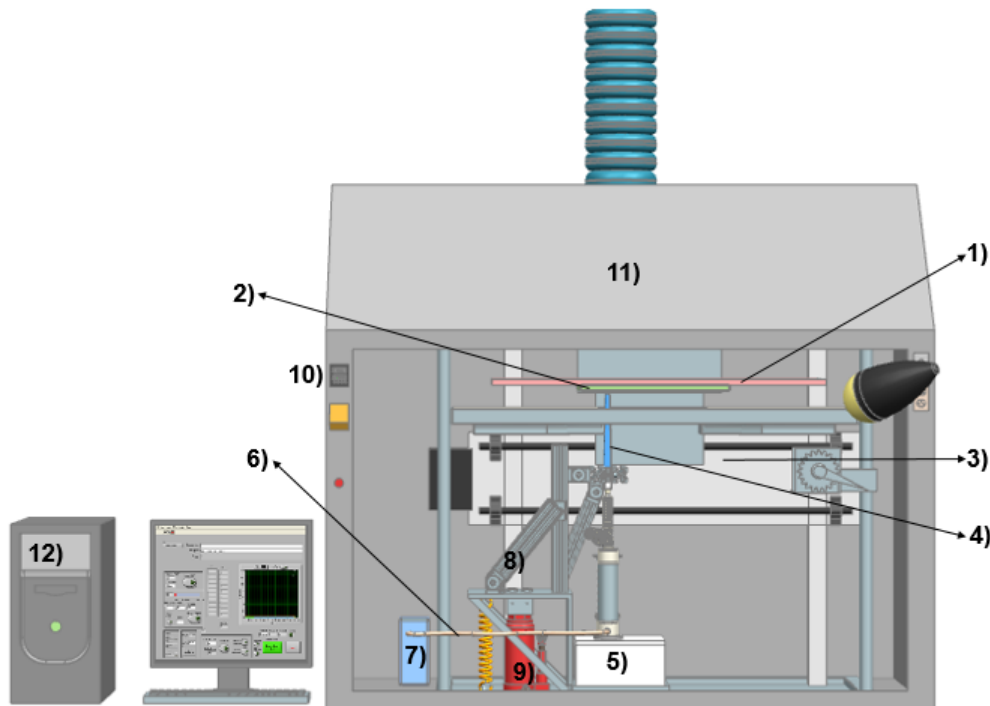


Figura 7.6: Sistema de depósito AACVD, donde: 1) placa de calentamiento, 2) porta-substratos, 3) sistema móvil, 4) tobera, 5) nebulizador ultrasónico, 6) entrada del gas de arrastre, 7) controlador de flujo de aire, 8) base para nebulizador, 9) gato hidráulico, 10) controlador de temperatura, 11) campana de extracción y 12) sistema de cómputo con interfaz gráfica.

2. Seguimiento del armado del sistema, se procedió a fijar las condiciones de síntesis para cada uno de los casos:
 - Mediante la interfaz gráfica (12) se fijaron los parámetros para cada una de las muestras; mismos que regulan la temperatura de depósito de la placa de calentamiento (1), el flujo del gas de arrastre (7), la velocidad de depósito, el número de pasadas y la distancia sobre la cual se realizó el depósito de los materiales de interés.
3. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se colocó el sustrato sobre la placa porta-sustrato (2) y se posicionó cerca (≈ 2 mm) de la placa de calentamiento (1).
 - Se ajustó la altura de la tobera (4), de manera que su extremo estuviera a ≈ 1 mm de la superficie del sustrato.
 - Se inició el encendido del nebulizador (5), así como el ciclo de depósito.
4. Una vez terminado el depósito del material, se retiró el porta-sustrato y posteriormente el sustrato del porta-muestras.
5. La muestra fue identificada según la nomenclatura del laboratorio y se colocó sobre una toalla Kimtech hasta lograr que se enfriara por completo.
6. Después se colocó dentro de una caja Petri para evitar que se contaminara o dañara y poder trasladarla a los análisis posteriores.

Las condiciones de síntesis empleadas durante esta investigación se presentan en la Tabla 7.6. Cabe mencionar que solo se presentan las condiciones de las mono-capas, puesto que las correspondientes multi-capas fueron obtenidas bajo las mismas condiciones de las primeras.

Tabla 7.6: Condiciones de síntesis para películas delgadas.

Óxido semiconductor/metal	CuO	NiO	Pt	ZnO
Separación sustrato-tobera [mm]	1			
Gas de arrastre	Aire			
Flujo del gas de arrastre [L/min]	5			
Temperatura de síntesis [°C]	400	400	350	350
Velocidad de depósito [cm/min]	0.1	0.05	0.1	0.1
Número de capas	1	1	1	2

7.3. Caracterización microestructural.

La caracterización de películas delgadas depende en gran medida de las aplicaciones en que estas se vayan a emplear. Para el caso de las películas delgadas aplicadas en el campo de los sensores de gas, la caracterización consta de varias técnicas que permiten conocer a detalle las características y/o propiedades con que los recubrimientos cuentan, de tal manera que permitan determinar si bajo las características encontradas son o no aptas para la aplicación deseada.

Para este caso en particular, el proceso de caracterización de películas delgadas comienza con el análisis de las sales precursoras utilizadas durante la síntesis y se extiende hasta el estudio de las

propiedades de las películas delgadas obtenidas, incluida su capacidad de detección de CO₂. Las técnicas empleadas para esta caracterización incluyen: Análisis termogravimétrico (TGA), microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis-NIR y análisis de detección de gas.

En las secciones posteriores, se proporciona una descripción detallada de cada una de estas técnicas, así como las ventajas y los resultados que ofrecen para los nuevos materiales, en particular para las películas delgadas. En la Figura 7.7 se pueden apreciar las técnicas bajo las cuales se analizaron dichas muestras.



Figura 7.7: Técnicas de caracterización microestructural.

Posteriormente, se describen de manera detallada cada una de las técnicas empleadas y la información obtenida de cada una de estas.

Cabe mencionar que, en la mayoría de los casos, los parámetros empleados para los análisis fueron seleccionados de acuerdo con los requerimientos.

7.3.1. Microscopía óptica.

La microscopía óptica fue utilizada especialmente en el análisis de los contactos de metal (Pt). Esta técnica permitió examinar detalladamente los componentes a una escala microscópica para verificar su conformidad con el diseño previsto.

Bajo esta técnica fue posible: 1) verificar que los contactos de metal estuvieran alineados correctamente según el diseño planeado, 2) asegurar una conexión eléctrica adecuada, 3) confirmar que el diseño coincidiera con las especificaciones previstas, y finalmente 4) identificar y confirmar los contactos que estaban cumpliendo su propósito de manera efectiva.

En este caso, se utilizó un microscopio OLYMPUS GX51 en conjunto con una cámara CANON, la cual se conectó a un sistema de cómputo para la captura de las imágenes deseadas. El procedimiento para llevar a cabo este análisis fue el siguiente:

1. Se encendió el equipo y se colocó un adaptador en uno de los oculares del microscopio, donde posteriormente se instaló el lente de la cámara.

2. Se procedió a conectar la cámara al sistema de cómputo y se verificó la conexión de esta, mediante la aplicación EOS Utility.
3. Se limpió el soporte destinado para los sustratos con los electrodos, así como cada uno de los sustratos. Luego, estos últimos se colocaron uno a uno en el soporte del microscopio.
4. Una vez que el sustrato estuvo en posición en el microscopio, se realizaron ajustes en parámetros como brillo, intensidad de la lámpara, aumento, entre otros; con el objetivo de obtener una imagen nítida de la zona visualizada.
5. Después de realizar todos los ajustes necesarios, se procedió a analizar cada uno de los pares de contactos presentes en el sustrato.
6. Se marcaron, en la parte trasera, los contactos que eran adecuados para el posterior monitoreo de resistencia, así como aquellos que no lo eran.
7. Concluido el análisis, se retiraron cuidadosamente las muestras y se almacenaron para su uso futuro.

7.3.2. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, o MEB por sus siglas en español) se utiliza ampliamente en la caracterización de películas delgadas. Esta técnica proporciona información detallada sobre la morfología superficial, la estructura y la composición de las muestras, lo que es crucial para comprender su desempeño en la detección de gases.

Por medio del análisis superficial se permite visualizar la morfología de la superficie de las películas delgadas, incluyendo la presencia de poros, grietas, rugosidades y otras características superficiales. Estas características pueden influir en la interacción entre la película y los gases objetivo, afectando la sensibilidad aparente y la selectividad del sensor [85].

La microscopía electrónica de barrido equipada con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) permite la caracterización de la composición química de los recubrimientos. Esto es crucial para identificar los elementos presentes y su distribución en la película, lo que puede afectar la interacción con los gases objetivo [86].

Además, el empleo de técnicas como MEB puede revelar detalles sobre la interfaz entre la película delgada y el sustrato, incluyendo la adherencia, la uniformidad y posibles defectos en la interfaz. Estas características son importantes para garantizar una respuesta de detección de gases confiable y reproducible [87].

En este caso, el objetivo principal de esta técnica fue examinar la morfología superficial de las muestras y obtener información detallada sobre la topografía y la composición elemental, así como facilitar la identificación de posibles irregularidades o contaminantes.

Para llevar a cabo este análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F y en algunas ocasiones de manera complementaria se empleó un microscopio HITACHI SU3500.

Los primeros resultados de este análisis se centraron en la morfología de los diferentes materiales, así como en las dimensiones de las nanopartículas de Pt. La utilización de esta técnica, en colaboración con el software Digital Micrograph, permitió el conteo preciso de las nanopartículas, así como la determinación del tamaño promedio que poseen.

Posteriormente, con los resultados del análisis elemental, se pudo conocer los porcentajes atómicos de los elementos que componen tanto el sustrato como los recubrimientos de interés. Además, mediante los espectros de EDS de cada una de las muestras y con la ayuda del software NIST-DTS [88], se logró estimar el espesor aproximado de cada una de las monocapas. Este enfoque resultó de gran utilidad, especialmente considerando que las muestras de los sensores no podían ser cortadas para realizar un análisis de sección transversal.

7.3.3. Microscopía de fuerza atómica.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización de superficies que proporciona información detallada sobre la topografía, morfología y propiedades mecánicas de películas delgadas utilizadas en sensores de gas. Dentro de los múltiples análisis que se pueden realizar por medio de esta técnica, está la obtención de imágenes de alta resolución de la topografía superficial de las películas delgadas, lo que proporciona información detallada sobre la rugosidad, textura y porosidad de la superficie [89].

No obstante, bajo esta técnica se puede caracterizar la estructura a escala nanométrica de las películas delgadas, incluyendo la distribución de tamaño de grano, la densidad de defectos y la presencia de nanoestructuras relevantes para la detección de gases [90].

La caracterización de la rugosidad mediante AFM añade un componente importante al entendimiento de las propiedades superficiales de las muestras ya que permite determinar la rugosidad de la superficie de las muestras misma que es crucial en aplicaciones de sensado, especialmente en la difusión de gases puesto que este parámetro puede influir en la capacidad de adsorción y desorción de gases, lo cual es crucial en la detección de los mismos.

En este caso los análisis fueron realizados empleando un microscopio de fuerza atómica MFP-3D Infinity-Asylum Research Oxford Instruments. Así mismo, este análisis consistió en monitorear la rugosidad de 3 zonas diferentes de las muestras provistas de contactos:

- La zona 1: se refiere a la región de película delgada ubicada lejos de los contactos.
- La zona 2: hace referencia al recubrimiento justo entre los peines de los contactos.
- La zona 3: corresponde a una región de película sobre los contactos de Pt.

Estas zonas se representan de manera esquemática en la Figura 7.8.

Cabe mencionar que en este caso, la estimación de la rugosidad correspondiente a la muestra se estimó con un promedio de las zonas 1 y 2.

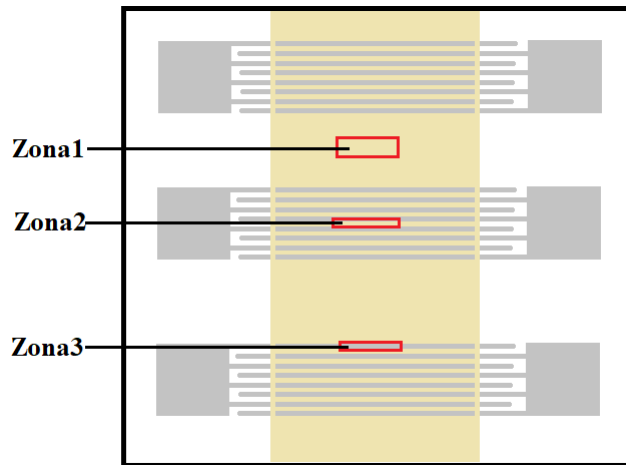


Figura 7.8: Esquema representativo de las diferentes zonas donde se realizó el análisis de rugosidad.

7.3.4. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de películas delgadas para sensores de gas, ya que proporciona información valiosa sobre la estructura cristalina, la orientación preferencial, el tamaño de cristalito y la fase de los materiales. Por medio de técnicas como esta es posible identificar las fases cristalinas presentes en las películas delgadas, lo que es crucial para comprender su estructura y propiedades [91].

Además, esta técnica de caracterización revela la orientación preferencial de los cristales en las películas delgadas, lo que puede afectar las propiedades de detección de gas, como la sensibilidad aparente y la selectividad [92]. Aunado a eso, a través del análisis de los picos de difracción, es posible estimar el tamaño de los cristalitos en las películas delgadas, lo que proporciona información sobre la nanoestructura y la estabilidad de la película [93].

Finalmente, este análisis puede utilizarse para investigar los efectos de la deposición y el tratamiento térmico en la estructura cristalina de las películas delgadas, lo que ayuda a optimizar los procesos de fabricación [94].

Para llevar a cabo este análisis de difracción de rayos X se empleó un difractómetro Panalytical X Pert-Pro. El objetivo de este estudio fue obtener información valiosa sobre la estructura cristalina ya que la difracción de rayos X se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en las películas depositadas, así como determinar la orientación preferencial de los cristales en las películas. Algunas de las condiciones empleadas para este análisis fueron un rango de medición en 2θ de 20 a 80 °, además un paso de 0.03 y un tiempo aproximado de 8 horas para cada muestra y bajo la configuración de haz rasante.

Posteriormente, al procesar los difractogramas obtenidos; por medio del software Match se correlacionaron los picos obtenidos con los de las cartas cristalográficas, permitiendo así relacionarlas con las fases de óxidos y metal correspondientes.

Aunado a eso, se empleó de la ecuación de Scherrer, misma que se presenta a continuación y que

proporcionó información sobre el tamaño promedio de cristalita en las películas a partir de los patrones de difracción.

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \text{Cos}(\theta)}$$

Donde τ corresponde al tamaño promedio de cristalita, k es un factor de forma (0.94 para este caso), λ representa la longitud de onda de los rayos X correspondientes a la radiación $\text{CuK}\alpha$, β se refiere al ensanchamiento del pico hasta la mitad de la intensidad máxima (FMHW) después de restar el ensanchamiento instrumental, es decir, $\beta = \beta_{(experimental)} - \beta_{(instrumental)}$, y finalmente, θ corresponde al ángulo de Bragg.

7.4. Determinación de propiedades ópticas.

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica comúnmente empleada en la caracterización de películas delgadas para sensores de gas debido a su capacidad para proporcionar información sobre las propiedades ópticas de los materiales. Esta técnica permite identificar las bandas de absorción de las películas delgadas, lo que proporciona información sobre los niveles de energía de los electrones en el material y la presencia de impurezas [95].

Además, puede utilizarse para medir la transmitancia y reflectancia de las películas delgadas en diferentes longitudes de onda, lo que ayuda a entender su comportamiento óptico y su interacción con la radiación electromagnética [96]. Partiendo este análisis y mediante diversos cálculos es posible determinar la cantidad de luz absorbida por el material a determinadas longitudes de onda. Aunado a esto, las propiedades ópticas antes mencionadas (transmitancia, reflectancia y absorción) permiten conocer el valor del band Gap del material en cuestión empleando métodos tales como el de Tauc.

Las propiedades ópticas de las diferentes muestras fueron obtenidas por medio de un espectrofotómetro Carry 5000, el cual permitió medir la transmitancia y reflectancia de las muestras a diferentes longitudes de onda, estas mediciones proporcionan información crucial sobre cómo interactúan las capas con la luz incidente, permitiendo evaluar la capacidad de las muestras para transmitir o reflejar luz en función de la longitud de onda.

Las propiedades ópticas (reflectancia total (R) y transmitancia total (T)) se obtuvieron en el rango UV-Vis-NIR (200-800 nm) utilizando un espectrofotómetro equipado con un accesorio de esfera integradora. El espectro de absorción de cada muestra se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$$

Donde $A(\lambda)$ corresponde a la absorción, $R(\lambda)$ es la reflectancia total y $T(\lambda)$ es la transmitancia total.

Aunado a esto, se utilizó el método de Tauc para determinar el ancho de la banda prohibida de cada capa a partir de los datos anteriores; esta propiedad es fundamental porque indica la energía mínima requerida para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción. Dichos cálculos fueron obtenidos por medio de la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde $n=2$ ó $1/2$ para transiciones indirectas o directas, respectivamente, α es el coeficiente de absorción, A es un parámetro independiente de la energía, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es el valor de la brecha.

7.5. Fabricación de sensores de gas.

7.5.1. Electrodo.

Una vez cortados y lavados los substratos de BSG y sílice fundida, se procedió a colocar sobre estos los electrodos de Pt, los cuales permitieron monitorear la variación de la resistencia eléctrica al momento de sensado. En la Tabla 7.7 se describen los materiales empleados durante esta etapa.

Tabla 7.7: Consumibles, materiales y equipo empleado en el depósito de contactos de Pt.

	Nombre	Descripción
Consumibles	Acetona	J.T. Baker 67-64-1
	Agua tridestilada	J.T. Baker 61-80-20
	Resina fotoresistente	Fotore Resist Allresist AR-P 3740
	Solución reveladora	Allresist AR 300-47
	Substratos de BSG y sílice fundida	—
	Equipo de litografía	ML3 Durham
Materiales y equipos	Equipo de sputtering	ATC Orion 3
	Horno programable	Neytech Qex
	Parrilla eléctrica	Corning
	Vasos de precipitado	Pyrex, 50 mL

La metodología empleada en el proceso de litografía mediante el que se realizó el depósito de contactos metálicos se ilustra en la Figura 7.9, además se describen detalladamente los pasos llevados a cabo.



Figura 7.9: Procedimiento para el depósito de contactos de Pt.

1. Se estableció el diseño de los contactos en el programa CleWin 5 Layout Editor 5.2.5.0 empleado en litografía (Figura 7.10a).
2. Posteriormente, se colocó el substrato en el equipo de spin coating para agregarle la resina fotoresistente, la cual se depositó empleando una atmósfera de aire y rotándola a 4000 rpm, por

60 s mientras se vertía la resina.

3. Una vez obtenida la capa de resina sobre el sustrato (de sílice fundida o vidrio BSG), estos fueron calentados mediante el proceso de softbake, en donde se establecieron temperaturas de 90-100 °C por 1 min en la parrilla eléctrica.
4. Concluido el paso anterior, se procedió a realizar la alineación de la máscara y su exposición mediante el equipo de litografía estableciendo la sección donde serían depositados los contactos, así como el diseño de los mismos.
5. Se establecieron las condiciones de depósito (potencia, haz, diámetro etc.) del diseño para los contactos y se depositó la máscara.
6. Finalizado el proceso de colocado de máscara, el sustrato se colocó dentro de un vaso de precipitado y se le agregó solución reveladora hasta cubrirlo por completo, durante un tiempo aproximado de 2 min.
7. Cumplidos los 2 min, se retiró el sustrato y se lavó con agua tridestilada por 20 s.
8. Se secó el sustrato con aire comprimido.
9. El sustrato se calentó por 1 min en una parrilla eléctrica a 115 °C para evaporar probables residuos de los pasos anteriores.
10. Después de lograr el depósito de la máscara con el diseño de contactos deseado, se procedió a depositar una capa de Pt en todo el sustrato, el cual fue realizado por medio de la técnica de sputtering.
11. Posteriormente, fue necesario retirar el material de las zonas no deseadas, para esto los sustratos fueron calentados en una parrilla eléctrica a 115 °C por aproximadamente 1 min.
12. Al salir de la parrilla se introdujeron los sustratos en un vaso de precipitado y se le agregó acetona para dejarlos reposar ahí por 15 min.
13. En caso de que con el paso anterior no se removiera el material de las zonas deseadas, estos se llevaron a baño ultrasónico (con acetona limpia) por ≈ 2 min, hasta que se desprendió solo el material innecesario.
14. Finalmente, los contactos fueron sometidos a tratamiento térmico en un horno por 4 horas a 600 °C, garantizando así la adherencia y continuidad del contacto, obteniendo contactos como los que se ilustran en la Figur 7.10b.

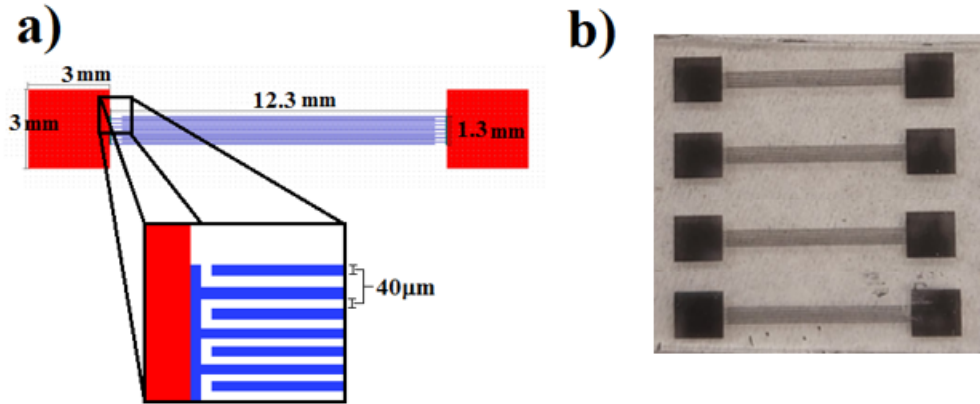


Figura 7.10: a) Diseño, dimensiones y b) resultado final de contactos de Pt

Cabe mencionar que en cada sustrato fueron colocados 3 o 4 pares de contactos, con la finalidad de tener más opciones para realizar la medición en caso de que algún contacto presentara inconvenientes (mal depósito, ralladuras, etc.)

7.5.2. Recubrimientos.

Para el depósito de los materiales sensores se tomaron en cuenta películas mono y multi-capa obtenidas a partir de los óxidos semiconductores de CuO, NiO y ZnO; empleando el método de síntesis de AACVD descrito con anterioridad (sección 7.2).

En el caso particular de las muestras multi-capa se consideraron principalmente dos configuraciones, con la finalidad de obtener heterouniones de tipo p-n y n-p, dichas combinaciones se realizaron únicamente con las multi-capas de CuO y ZnO, mientras que en el caso de NiO y ZnO únicamente se consideró la configuración p-n, puesto que en trabajos anteriores se desarrollaron ambas configuraciones donde resultó poco favorable la configuración n-p (Figura 7.11).

Además de las configuraciones antes mencionadas, las muestras fueron adicionadas con nanopartículas de Pt, con la finalidad de mejorar la detección del gas de prueba.

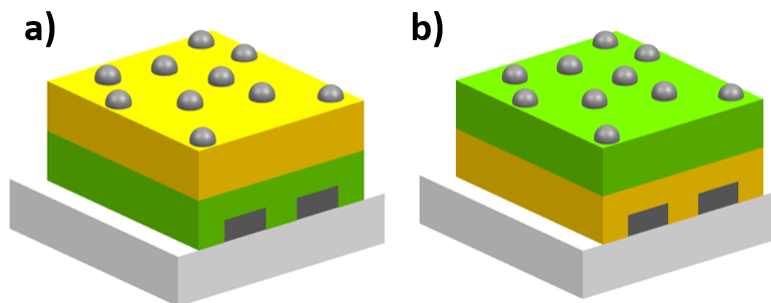


Figura 7.11: Representación gráfica de las configuraciones empleadas en el desarrollo de sensores, donde a) configuración p-n y b) configuración n-p, ambas adicionadas con nanopartículas de metal

En la Tabla 7.8 se enlistan las muestras consideradas durante este trabajo bajo el nombre que se les asignó y los materiales que la conforman.

Tabla 7.8: Configuraciones empleadas para los sensores de gas.

Muestra	Capas		
	1era.	2da.	3ra.
A	CuO	Pt	—
B	NiO	Pt	—
C	ZnO	Pt	—
D	CuO	ZnO	Pt
E	ZnO	CuO	Pt
F	ZnO	NiO	Pt

En secciones posteriores, el nombre de las muestras se presenta de acuerdo con el orden de las capas que las conforman, quedando descritas de la siguiente manera: para las monocapas 1er.capa/nanopartículas, mientras que las multi-capas son descritas como 1er.capa/2da.capa/nanopartículas.

7.6. Pruebas de detección de CO₂.

El sistema de medición de la cámara Linkam se basa en tecnología de control de temperatura, utilizando etapas de calentamiento y enfriamiento para garantizar una amplia gama de aplicaciones, especialmente en componentes electrónicos.

Este dispositivo consta de varios componentes, como contactos de tungsteno para realizar mediciones eléctricas de la muestra y un calefactor para mantener la muestra a una temperatura específica durante el análisis.

Para realizar este análisis, la muestra se coloca en el elemento calefactor y se posicionan los contactos de tungsteno sobre ella. El análisis se lleva a cabo rápidamente, calentando la muestra a unos pocos grados de la temperatura requerida a una velocidad de hasta 150 °C/min. Todos los datos del experimento pueden exportarse a una aplicación de hoja de cálculo, registrando los cambios de la muestra en relación con la temperatura.

Las condiciones de medición se controlan mediante un software que permite especificar el número de ciclos, la temperatura de análisis, los tiempos de exposición de la muestra a diferentes atmósferas (aire, gas, etc.), entre otros parámetros.

Una ventaja adicional de este sistema es su capacidad para suministrar diferentes tipos de gas (aire, argón, CO₂, etc.) durante el análisis, lo que permite estudiar el comportamiento de la muestra en diversas condiciones atmosféricas.

Las características distintivas de este equipo incluyen altas velocidades de calentamiento/enfriamiento, así como precisión y estabilidad, lo que la convierte en un excelente candidato para diversos análisis tales como el estudio de materiales sensoriales avanzados (nanomateriales, óxidos de metal, polímeros conductores, etc.) para aplicaciones de detección de gases, evaluación de sensibilidad aparente y selectividad de materiales sensoriales frente a diversos gases (contaminantes, de combustión, inertes, ente

otros), optimización del diseño de sensores de gas mediante el ajuste de parámetros como la composición del material, la estructura o condiciones de operación; y finalmente el desarrollo de nuevos métodos de caracterización para el estudio de la respuesta de materiales sensoriales a nivel nano y microscópico.

Como última etapa se realizaron las pruebas de detección por parte de las diferentes muestras ante la presencia de CO₂. En este caso los consumibles y equipos utilizados se describen en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9: Consumibles, materiales y equipos empleados en la detección de CO₂.

	Nombre	Descripción
Consumibles	Nitrogeno UAP	INFRA, 99.999 %, 7727-37-9
	Mezcla dióxido de carbono + nitrógeno	INFRA, CO ₂ (3 %) 124-38-9, N ₂ (97 %) 7727-37-9
Materiales y equipos	Cámara de sensado	Linkam, HFS600E-PB4
	Controladores de flujo (2) para N ₂ y CO ₂	MKS 1179A
	Sistema de cómputo	DELL
	Lámpara UV	Modelo UVP-21
	Multímetro de altas resistencias	Agilent 4339B
	Arduino	—
	Controlador de temperatura	—
	Chiller	—

En la Figura 7.12 se presenta un esquema representativo del sistema utilizado durante las mediciones de sensado, el cual incluye:

- Sistema de cómputo: utilizado para programar las condiciones deseadas, como la temperatura de medición, los tiempos de exposición de la muestra a los gases de prueba y referencia, la permanencia de los gases en la cámara y el número de ciclos a realizar.
- Multímetro de banco: encargado de monitorizar la resistencia en la superficie donde se colocan los contactos de tungsteno en la cámara.
- Arduino: facilita la comunicación entre el multímetro, la Linkam, el controlador y el equipo de cómputo para el monitoreo de la resistencia en cada una de las muestras.
- Controladores de flujo: Permiten regular la cantidad de gas de prueba y de referencia que ingresaron a la cámara durante las mediciones.
- Cámara Linkam: Utilizada para llevar a cabo las mediciones y monitorizar el comportamiento eléctrico (resistencia) de cada muestra al entrar en contacto con diferentes tipos de gas.
- Lámpara UV: empleada para irradiar la superficie de las muestras a través de la ventana de cuarzo de la Linkam.
- Medidor de humedad: colocado en la salida de los gases de la cámara para monitorear la humedad de estos y verificar su influencia en los procesos de detección.
- Controlador de temperatura: utilizado para supervisar la temperatura en la que se encontraba el calentador dentro de la cámara al momento de las mediciones.

- Recirculador de agua: agregado al sistema para mantener las partes laterales de la cámara frías, concentrando la temperatura únicamente en el centro donde se encuentra el calentador.

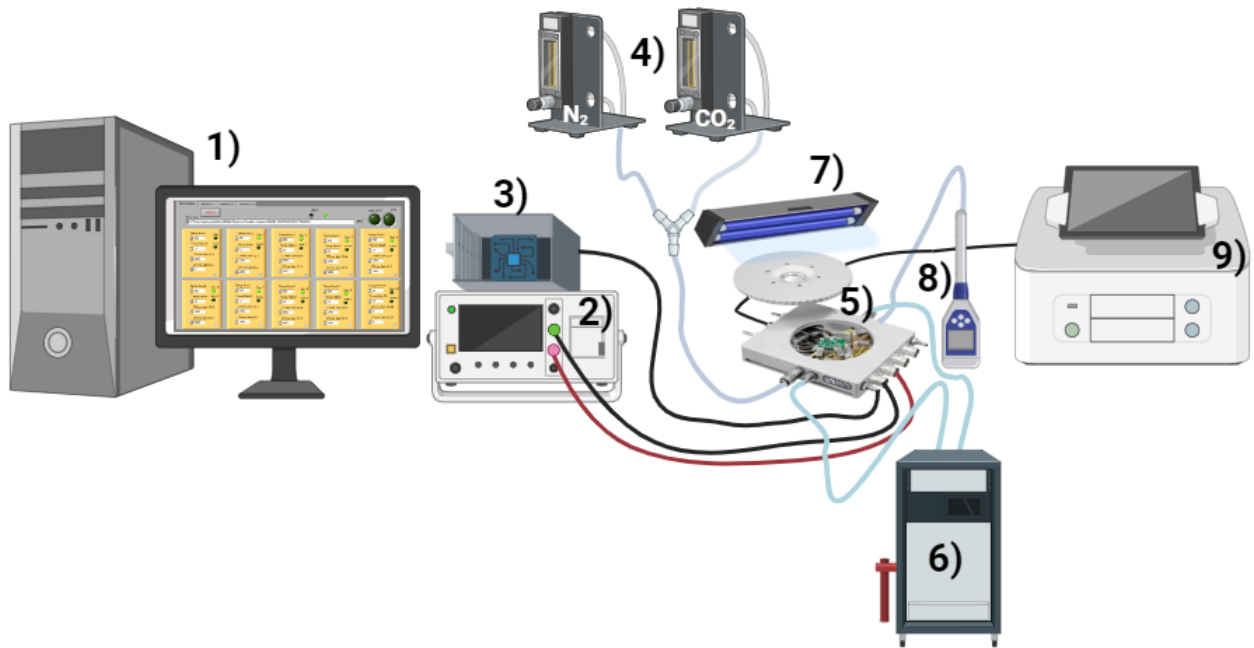


Figura 7.12: Esquema representativa del sistema de sensado, donde: 1) equipo de cómputo, 2) multímetro de banco para altas resistencias, 3) arduino, 4) controladores de flujo, 5) cámara Linkam, 6) recirculador de agua, 7) lámpara UV, 8) medidor de humedad y temperatura, 9) controlador de temperatura de cámara Linkam.

Gracias a cada uno de los componentes descritos anteriormente, fue posible realizar las mediciones de las diferentes muestras llevando a cabo los siguientes pasos:

1. Antes de cada medición, se llevó a cabo una limpieza con acetona tanto del calentador como de los electrodos en la cámara. Así mismo, se limpiaron las muestras a medir para eliminar cualquier material externo.
2. Una vez que los componentes y las muestras estuvieron limpios, estas últimas se colocaron sobre el calentador de la cámara y se sujetaron con el par de contactos de tungsteno, como se muestra en la Figura 7.13.

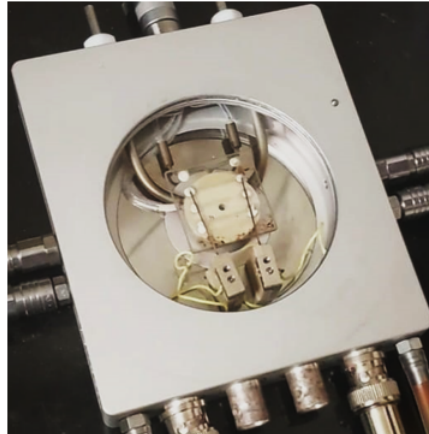


Figura 7.13: Montaje de muestras en cámara linkam.

3. A continuación, se colocó la tapa sobre la cámara, asegurándose de que los contactos permanecieran en la zona deseada.
4. En caso de realizar mediciones con la lámpara UV, esta se posicionó sobre un soporte encima de la cámara, ajustando la distancia entre la lámpara y la ventana de cuarzo de la Linkam a aproximadamente 1 cm de separación.
5. Posteriormente, se establecieron las condiciones para las mediciones utilizando el programa de la Figura 7.14, donde se fijaron las temperaturas, el tiempo de contacto del gas de referencia y/o prueba con la muestra, y el número de ciclos.

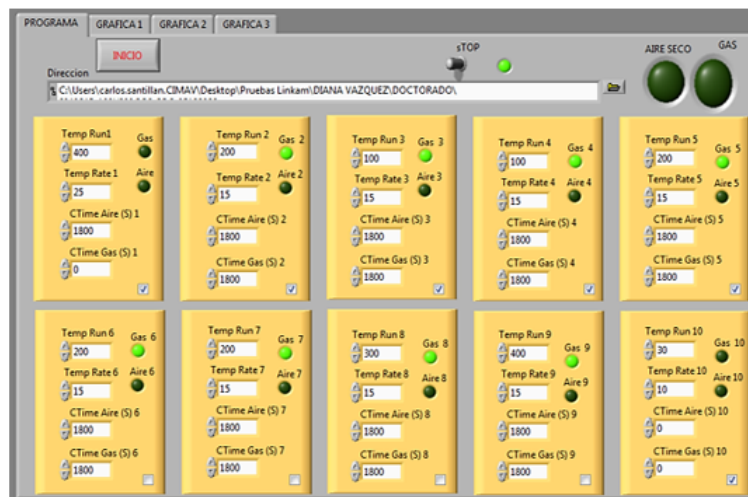


Figura 7.14: Programa empleado para las mediciones de sensor

6. Una vez que todos los demás componentes (recirculador de agua, controlador de temperatura, flujómetros, etc.) estuvieron encendidos, se verificó la detección de la resistencia para asegurar que el multímetro mostrara valores reales, y se ajustaron los flujos de N_2 y CO_2 .

7. Finalmente, se inició el programa para comenzar cada una de las mediciones. Es importante destacar que en todas las mediciones se registraron, además de la resistencia, la temperatura, los flujos, etc., el valor de la humedad relativa de los gases al salir de la cámara.

Otros aspectos importantes a considerar durante cada una de las mediciones fueron los siguientes:

- Configuración del sensado: se realizaron mediciones divididas en ciclos, cada uno compuesto por 30 minutos de gas de referencia (N_2), seguidos de 30 minutos de gas de prueba (mezcla de $N_2 + CO_2$ al 3%), y finalmente, 30 minutos adicionales de gas de referencia.
- Irradiación superficial: se llevaron a cabo mediciones tanto con irradiación en la superficie como sin ella, manteniendo las demás condiciones de medición iguales. En el primero de los casos, la superficie se irradió con una longitud de onda de 365 nm.

La inclusión de ciclos repetitivos con gas de referencia y gas de prueba, así como la variación de la presencia de irradiación, proporciona información valiosa sobre la respuesta de las muestras a la presencia de CO_2 en condiciones controladas. La longitud de onda de 365 nm también se seleccionó estratégicamente para mejorar la eficiencia del proceso de sensado.

Aunado a esto, las mediciones se realizaron en 3 etapas diferentes con la finalidad de conocer el comportamiento de las muestras ante dichas condiciones. A continuación, se describen cada una de estas:

- Etapa 1.- Diferentes temperaturas: en esta medición se modificó la temperatura de medición desde 100 °C hasta los 400 °C con intervalo de 100 °C, además se mantuvieron los flujos de ambos gases constantes (30 mL/min), la concentración del gas de prueba fue de 3 %. El objetivo de esta medición fue determinar la temperatura más baja a la cual la muestra presentaba mejores parámetros de sensado (sensibilidad aparente, tiempos de respuesta y recuperación).
- Etapa 2.- Ciclos: una vez obtenida la temperatura óptima de la etapa 1, se realizó la medición por ciclos, en la cual se mantuvieron constantes la temperatura y concentración del gas de prueba y referencia. Esta medición se llevó a cabo con la finalidad de determinar la repetitividad del comportamiento de las muestras al someterse por varios ciclos a las mismas condiciones. En este caso se midieron 3 ciclos para cada condición, es decir, 3 ciclos con UV-A y 3 ciclos son ella, manteniendo los demás parámetros fijos.
- Etapa 3.- Diferentes concentraciones: en este caso, se mantuvo fija la temperatura seleccionada en la etapa 1, y únicamente se variaron los flujos de los gases, con la finalidad de modificar la concentración del gas de prueba. Las mediciones realizadas fueron con concentraciones de 3, 1, 0.5 y 0.1 % para cada caso. El objetivo principal de esta medición fue determinar la menor concentración de CO_2 detectable en cada uno de los casos.

8.1. Descomposición de las sales precursoras.

Las diferentes sales precursoras fueron sometidas a un análisis termogravimétrico para estudiar su descomposición, permitiendo así la observación de las transformaciones que experimentan al ser expuestas a diferentes temperaturas y atmósferas (en este caso aire). El propósito fundamental de este análisis fue identificar la temperatura crítica para obtener las fases de interés, ya sea la fase de óxido o metal, como en el caso del Pt. Los resultados obtenidos para dichas sales se presentan en la Figura 8.1.

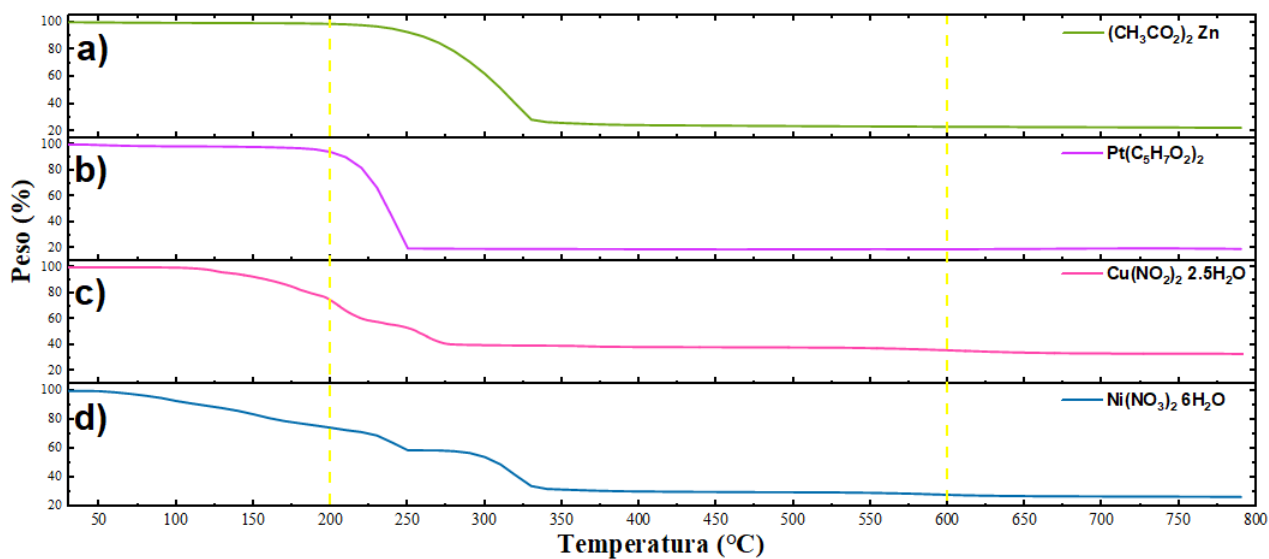


Figura 8.1: Resultados de análisis termogravimétrico para sales de a) acetato de zinc, b) acetilacetionato de platino(II), c) nitrato de cobre (II) hemipentahidratado y d) nitrato de níquel (II) hexahidratado.

Utilizando los criterios aplicados en el análisis termogravimétrico (TGA), donde se observa una evolución del peso de la sal analizada a medida que la temperatura aumenta. Se identificaron patrones específicos: así en el rango de 0 a 200 °C, se eliminaron los componentes volátiles, seguido por la descomposición de compuestos orgánicos entre 200 y 400 °C, y finalmente, la eliminación de componentes inorgánicos ocurrió de 400 a 600 °C. Este enfoque permitió determinar el comportamiento de las sales

en cuestión y, establecer la temperatura necesaria para obtener la fase de interés.

En el caso del acetato de zinc, se observó un proceso de descomposición gradual hasta los 190 °C, seguido de una marcada disminución del peso entre los 190 °C y los 350 °C. A partir de los 350 °C, se mantuvo constante el peso de la muestra. Según los datos recopilados, durante el intervalo de temperatura desde el ambiente hasta los 350 °C, la sal experimentó una reducción del 71 % de su peso inicial. En este punto, quedaron como componentes el oxígeno y el zinc, por lo que, se estimó que la temperatura óptima de síntesis para esta sal debería ser igual o superior a los 350 °C.

Por su parte, la sal de acetilacetato de platino al igual que la de acetato de zinc, presenta una descomposición simple, en donde de temperatura ambiente a los aprox. 180 °C su peso inicial no varía, sin embargo, una vez sobrepasados los 180 °C y hasta llegar a los 250 °C se observa una caída drástica del peso, alcanzando tan solo el 27 % de su peso original, mismo que se mantiene constante hasta el final del análisis. Es por eso que se determinó que la sal de Pt debía sintetizarse a temperaturas mayores a los 250 °C.

En lo que respecta a la sal de nitrato de cobre, se observa un proceso de descomposición con múltiples etapas. En el rango de la temperatura inicial hasta los 125 °C, el peso de la sal se mantiene constante. Sin embargo, entre los 125 °C y los 220 °C, se evidencia una disminución en el peso de la sal, posiblemente relacionada con la eliminación del H₂O ligado al nitrato. A partir de los 220 °C hasta aproximadamente los 250 °C, la reducción del peso se mantiene relativamente constante. Luego, se observa un descenso adicional del peso desde los 250 °C hasta los 275 °C. A partir de esta temperatura, se obtienen como productos finales de la descomposición el cobre y oxígeno lo que permite concluir que la temperatura de síntesis debe ser superior a los 275 °C.

Finalmente, el análisis de la sal de nitrato de níquel, al igual que en el caso anterior, presentó una descomposición multietapa en la cual los productos inmediatos no resultan ser estables, en este caso, la primera etapa desde el inicio del análisis, y hasta alcanzar los 250 °C donde se puede apreciar que el porcentaje en peso descendió considerablemente, como en el caso anterior posiblemente relacionada con la eliminación del H₂O. Posteriormente, viene una etapa donde el peso es un tanto constante (de 250 a 300 °C), pero al pasar a temperatura mayores a los 300 °C el descenso del peso de la sal vuelve a ocurrir, hasta que alcanza finalmente un peso constante a una temperatura aproximada de 340 °C. De acuerdo con este comportamiento se estimó una pérdida de peso de alrededor del 71 % hasta obtener únicamente el peso de los elementos de interés (Ni y O).

8.2. Diseño y estructura de contactos por microscopía óptica.

Luego de examinar las sales destinadas a ser utilizadas, se procedió al análisis de los contactos tipo peine mediante microscopía óptica. Este paso se llevó a cabo con el propósito de confirmar la correcta adherencia de los contactos al sustrato y de identificar posibles defectos en su estructura, tales como contaminaciones o ralladuras. En la Figura 8.2 se presenta un ejemplo representativo de los resultados obtenidos mediante esta técnica. Es relevante señalar que todos los sustratos con contactos fueron sometidos al mismo proceso de análisis, utilizando un microscopio óptico Olympus GX51 con ampliaciones de x10. Sin embargo, por razones prácticas, solo se muestran dos de los resultados obtenidos.

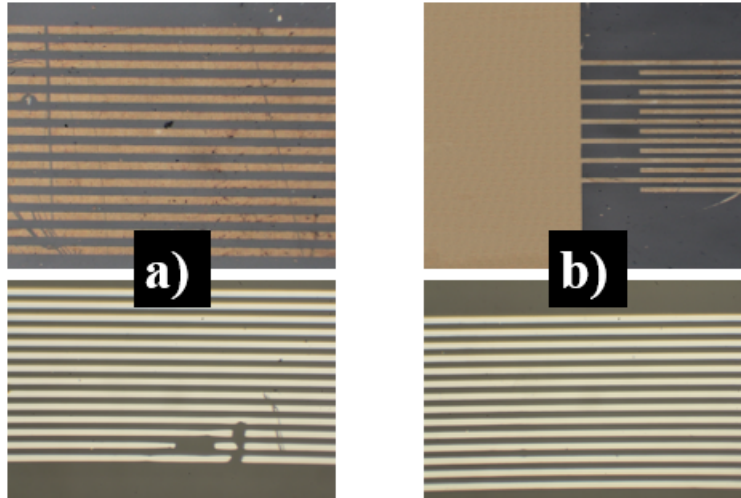


Figura 8.2: Resultados de ejemplos obtenidos por microscopía óptica.

En la figura anterior, los resultados etiquetados como a) representan ejemplos de contactos afectados por fallas estructurales, como ralladuras o desprendimiento de platino en la parte que constituía la configuración tipo peine. Estos contactos fueron identificados y excluidos de la medición de detección de CO_2 debido a dichas imperfecciones. Las causas de estos problemas pueden atribuirse a la manipulación inadvertida de los sustratos, ocasionalmente rayados, o a la falta de una adhesión adecuada del material durante el lavado posterior, lo que resulta en un desprendimiento excesivo al introducirlo en acetona.

Por otro lado, la imagen correspondiente al inciso b) ilustra la forma ideal de los electrodos, donde no se observa material adicional entre las líneas ni defectos como ralladuras. Estos contactos fueron identificados con el propósito de utilizarlos como puntos de referencia para monitorear la resistencia eléctrica de las capas subsiguientes durante el proceso de detección de CO_2 .

8.3. Microestructura.

8.3.1. Morfología, análisis elemental y espesor por microscopía electrónica de barrido.

Dentro del proceso de caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, se incluyen el análisis superficial (morfología) y el análisis elemental (EDS). Además, con la ayuda de los resultados obtenidos en el análisis elemental para las mono-capas, se logró estimar el espesor de estas mediante la simulación de los espectros utilizando el software NIST DTSA-II [88].

Las figuras siguientes presentan los resultados obtenidos para cada una de las capas; en el caso de los óxidos tanto antes (izquierda) como después (derecha) de la incorporación de las nanopartículas (NP's) de Pt en la superficie. Es importante señalar que las imágenes fueron capturadas en la región intermedia entre las estructuras tipo peine de los contactos de Pt dispuestos en los sustratos.

Iniciando con las nanopartículas de Pt en la Figura 8.3 se exhibe la morfología obtenida para las nanopartículas, evidenciando partículas de tamaño homogéneo con una forma globular bien definida,

distribuidas de manera uniforme en toda la superficie. Al realizar un análisis de las NP's, se registró un conteo aproximado de 1935, es decir, una densidad de 427 NP's/ μm^2 , con un tamaño promedio de diámetro de 19 ± 8 nm. Estos valores, tanto en cantidad como en tamaño de partículas, resultan beneficiosos para el propósito deseado. De acuerdo con la literatura, las nanopartículas demuestran un rendimiento superior cuando tienen dimensiones reducidas y están presentes en gran cantidad en la superficie. Esto se debe a que actúan como catalizadores, acelerando los procesos de adsorción, desorción y reacción de gases en la superficie del material, generando cambios más significativos en las propiedades eléctricas.

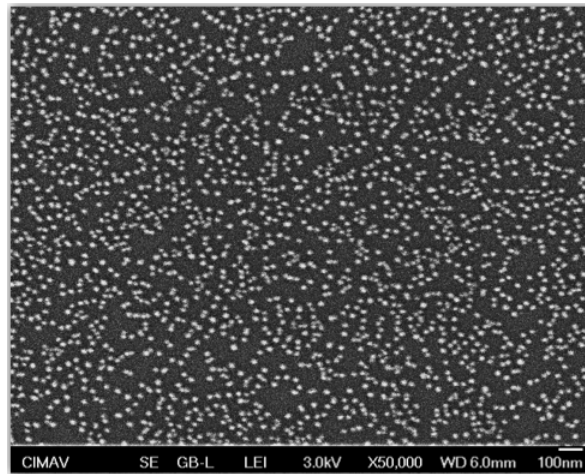


Figura 8.3: Morfología de nanopartículas de Pt sobre substrato de vidrio BSG.

En el caso de la muestra de CuO, la primera capa consistió en nanopartículas de dicho material, cuyos resultados se muestran en la Figura 8.4. En la imagen A1, se observan granos de tamaño promedio de 116 ± 19 nm con formas irregulares faceteadas, distribuidos de manera dispersa en toda el área analizada, mismos que presentan cierta homogeneidad y buena adherencia a la superficie sobre la que fueron depositados (vidrio BSG). Posteriormente, en la imagen A2, que corresponde a la misma muestra después de la adición de las nanopartículas de Pt, la morfología de la capa de CuO se mantiene intacta, es decir, aún se aprecian los granos de mayor tamaño atribuibles al CuO. Así mismo, en las zonas del sustrato que no fueron cubiertas por este material, se depositaron las nanopartículas de Pt, que se distinguen por ser de menor tamaño, con una forma globular. Al igual que el CuO, estas nanopartículas se dispersan por toda la zona. Además, se observa una mayor cantidad de nanopartículas de Pt en comparación con las partículas de CuO, lo cual resulta ventajoso para el proceso de detección. El tamaño de diámetro promedio de las NP's de Pt en este caso fue de 22 ± 6 nm.

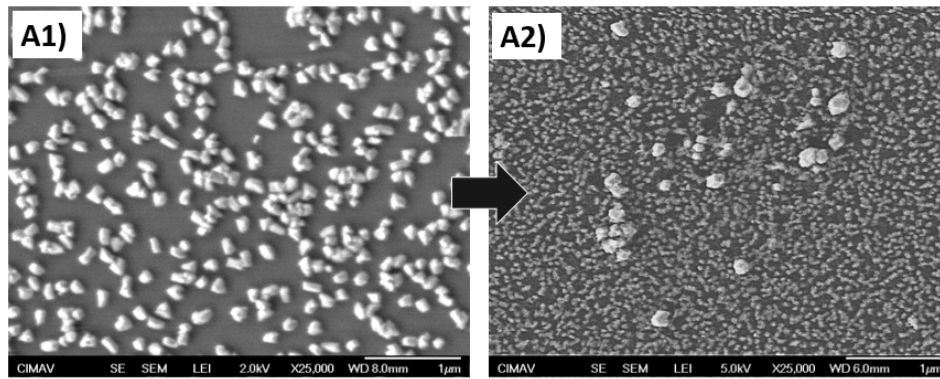


Figura 8.4: Morfología para película delgada de: A1) CuO y A2) CuO/Pt; sobre sustrato de vidrio BSG.

La Figura 8.5 representa la muestra de NiO como capa base depositada sobre un sustrato de sílice fundida. En el inciso B1, se observa la única capa de NiO con una distribución homogénea, compuesta por granos de tamaño pequeño, cuyos límites y forma no son claramente distinguibles. No obstante, se aprecian áreas con granos de mayor tamaño, posiblemente debido a variaciones locales de temperatura en el sustrato, promoviendo un crecimiento diferencial de los granos.

En la micrografía B2, se muestra la misma muestra de NiO después de la adición de nanopartículas de Pt. Se distingue una capa inferior donde es difícil determinar la forma y tamaño de los granos (correspondientes al NiO). En la superficie, se aprecian las nanopartículas de Pt, notables por su tono más brillante. Estas tienen una forma esférica y un diámetro aproximadamente 29 ± 5 nm. En esta zona analizada, se encontraron alrededor de 472 nanopartículas, lo que representa una cantidad menor en comparación con los casos anteriores.

La menor cantidad de nanopartículas puede ser desventajosa, ya que un mayor número de estas en la superficie generalmente conlleva ventajas, como la reducción de los tiempos de respuesta y recuperación, así como una mayor sensibilidad aparente. Una posible explicación para la menor cantidad de nanopartículas en esta muestra podría ser que el NiO no favorezca el crecimiento rápido de las nanopartículas de Pt, en comparación con otros materiales como el vidrio, esto debido a que pueden surgir interacciones específicas entre las NP's de Pt y el NiO que limitan el crecimiento de las primeras, dichas interacciones pueden ser influenciadas por las propiedades químicas de ambos materiales.

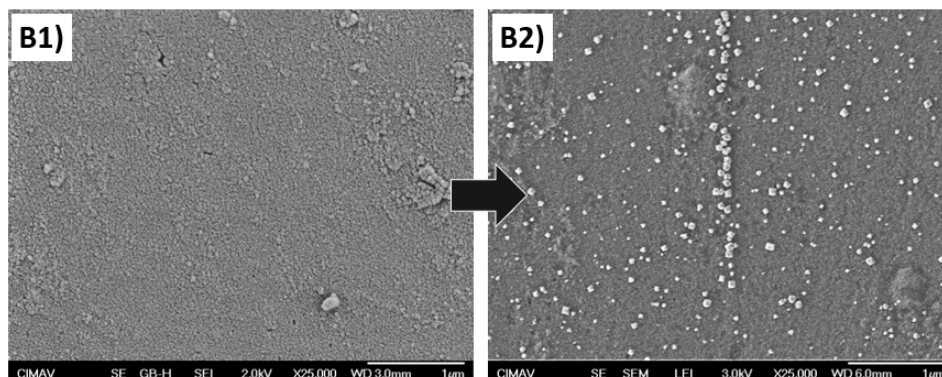


Figura 8.5: Morfología para muestra de: B1) NiO y B2) NiO/Pt; sobre sustrato de sílice fundida.

En la muestra C1 (Figura 8.6), correspondiente a la película delgada de ZnO, se observa una superficie con una morfología compuesta por granos de tamaño variable, donde los granos más pequeños presentan límites indistinguibles debido a su proximidad, a diferencia de los granos más grandes, cuyos límites son claramente visibles. Además, se aprecia una capa bien adherida y homogénea sobre la superficie del sustrato de sílice fundida. Una vez que se añaden las NP's de Pt a esta superficie, la micrografía C2 muestra los resultados obtenidos, en donde se observa la capa de ZnO de manera homogénea en el fondo, sin poder distinguir claramente el tamaño y la forma de sus granos, sin embargo, esta capa refleja ciertas zonas (pequeñas) sin cubrir, esto se atribuye a la temperatura de la capa superior, la cual favorece el crecimiento de granos de la capa interna, puesto que el ZnO se depositó a temperaturas menores que el Pt. En cuanto a las nanopartículas de Pt, se aprecian en tonos más claros, presentando una estructura esférica y distribuidas de manera aleatoria sobre la superficie. El diámetro promedio de las nanopartículas en este caso fue de 29 ± 11 nm, y se contaron un total de 305 nanopartículas en el área analizada. Nuevamente, la cantidad de nanopartículas fue menor que en el caso donde se depositaron las nanopartículas sin tener una capa inferior, lo cual podría deberse a que la capa inferior de ZnO no favorece el crecimiento de nanopartículas metálicas.

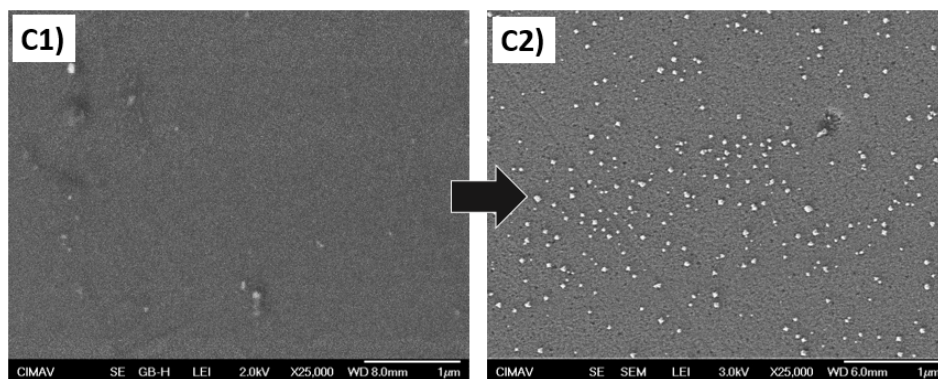


Figura 8.6: Morfologías para la muestra de C1) ZnO y C2) ZnO/Pt sobre sustrato de sílice fundida.

En la muestra multi-capas de CuO/ZnO (Figura 8.7, inciso D1), se presenta una morfología distinta a las anteriores. Se depositó inicialmente una capa de CuO en forma de nanopartículas, claramente visibles en la parte inferior de la imagen. Posteriormente, se encuentra la capa de ZnO, que recubre las nanopartículas de CuO. En esta muestra, se observa una capa bien adherida al sustrato de BSG, con capas uniformes. En la primera capa, las nanopartículas se distribuyen de manera aleatoria por toda la superficie, mostrando una alta densidad de nanopartículas en la zona analizada. En la capa de CuO, se pueden apreciar los límites de los granos, mientras que en la capa de ZnO, al ser continua, no es posible distinguir los límites de los granos que la conforman.

En la micrografía D2, se presenta la misma muestra después de la adición de las nanopartículas de Pt. Se observa una mayor variación en la morfología antes y después de la incorporación de las nanopartículas de Pt. Estas se distinguen del resto de las capas por ser más brillantes, lo cual es atribuible al mayor peso atómico del metal. Las nanopartículas tienen un diámetro promedio de 29 ± 6 nm, y se cuentan alrededor de 595 en el área analizada. El cambio en las morfologías de las capas internas puede deberse a que el Pt actúa como catalizador, facilitando la reducción de los precursores de ZnO y CuO, lo que puede influir en la morfología y el crecimiento de los granos de las capas inferiores.

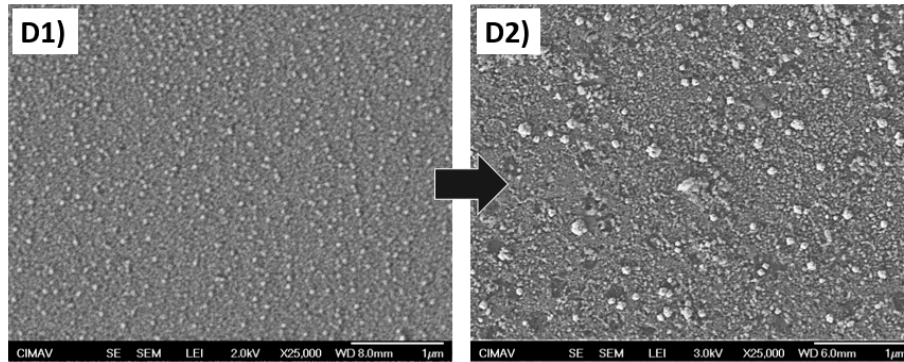


Figura 8.7: Morfología de película delgada de: D1) CuO/ZnO y D2) CuO/ZnO/Pt, sobre sustrato de vidrio BSG.

La Figura 8.8, inciso E1, presenta la muestra multicapa de ZnO/CuO depositada sobre sílice fundida, en la cual se depositaron capas continuas de ambos materiales. En la micrografía, se observan capas completamente continuas, bien adheridas al sustrato. Además, en la zona analizada, se pueden notar algunos granos de mayor tamaño en ciertas regiones. Es crucial resaltar que, a pesar de que las muestras D y E fueron obtenidas bajo las mismas condiciones de síntesis, presentan morfologías distintas debido al sustrato sobre el cual fueron depositadas. Mientras que las muestras D se depositaron sobre vidrio de BSG, en este caso (E) el depósito se realizó sobre sílice fundida. Esta diferencia de sustratos demuestra la influencia significativa del mismo en ambos depósitos, ya que los sustratos diferentes pueden inducir diferentes orientaciones cristalinas en las películas delgadas. Asimismo, la interacción entre el sustrato y los precursores puede influir en la cinética de reacción y, por lo tanto, en la eficiencia del proceso de deposición.

La morfología de la muestra E2 corresponde a la película ZnO/CuO/Pt. En este caso, se observa que las capas inferiores (ZnO y CuO) permanecen intactas, sin evidencia de deformación o cambios significativos. Se aprecian las nanopartículas de Pt en gran cantidad (2333 en la región analizada) con un tamaño promedio de diámetro de 21 ± 10 nm. Además, las nanopartículas cubren la mayor parte de la zona analizada, distribuyéndose de manera aleatoria. En algunas áreas, se observa un crecimiento evidente de estas partículas, posiblemente debido a aglomeraciones resultantes de su proximidad cercana.

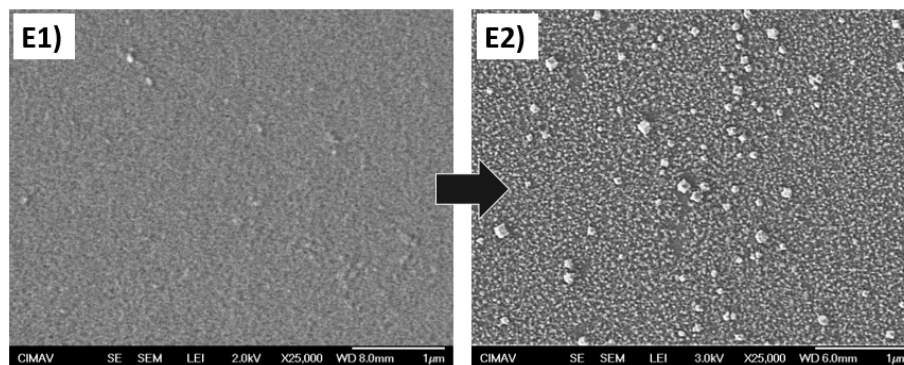


Figura 8.8: Morfología de película delgada de: E1) ZnO/CuO y E2) ZnO/CuO/Pt sobre sustratos de sílice fundida.

La Figura 8.9, inciso F1, presenta la morfología para la muestra de ZnO/NiO, donde se observan capas uniformes en la región analizada. Además, en el centro de la región analizada se aprecia un recuadro de menor tamaño y tonalidad más oscura, la cual corresponde a un área donde penetró el haz de electrones al analizar la muestra a mayores escalas. En este caso, no es posible determinar ni la forma ni el tamaño de los granos que las componen. Las capas muestran una buena adherencia al sustrato y presentan una textura ligeramente rugosa según lo que se aprecia en la morfología.

Después de agregar las nanopartículas de Pt en F2, se observa que la morfología de las capas inferiores se vuelve un tanto más poroso. Sin embargo, las nanopartículas de Pt se localizan fácilmente en toda la región, con un tamaño aparentemente esférico de 19 ± 4 nm de diámetro. Estas nanopartículas están distribuidas de manera aleatoria en toda la región, similar a los casos anteriores. Según el análisis de las nanopartículas, se estimó la presencia de alrededor de 528 partículas en el área mostrada. El cambio en la morfología de las capas inferiores podría atribuirse a los factores mencionados anteriormente en otras muestras.

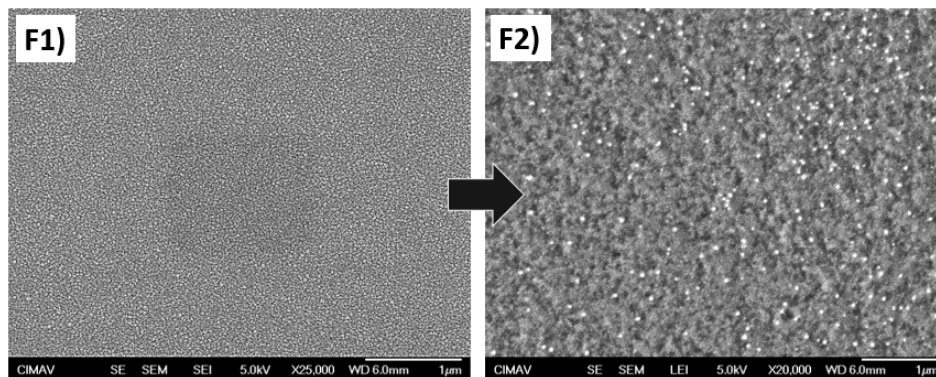


Figura 8.9: Morfología para muestra de: F1) ZnO/NiO y F2) ZnO/NiO/Pt sobre sustrato de sílice fundida.

Después de realizar el análisis superficial, se procedió al análisis elemental con el objetivo de identificar los elementos presentes en cada una de las muestras, tanto antes como después de la adición de las nanopartículas. En la Tabla 8.1 se presentan los resultados obtenidos, mostrando los porcentajes atómicos para cada elemento encontrado en las diversas muestras.

Nota: Las muestras enumeradas con 1 hacen referencia a las películas delgadas antes de agregar las NP's de Pt y las marcadas con 2 corresponden a las mismas muestras, pero una vez que se depositaron sobre estas las nanopartículas de Pt.

Tabla 8.1: Composición elemental de las diferentes películas delgadas, antes y después de agregar las nanopartículas de Pt.

Muestra	% Atómico										
	O	Si	Na	K	Ti	Al	Zn	Cu	Ni	Pt	
A1 CuO	60.8 ±	24.7 ±	4.7 ±	3.3 ±	1.2 ±	1.9 ±	1.8 ±	1.6 ±	—	—	
	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	—	—	
A2 CuO/Pt	60.1 ±	24.2 ±	4.3 ±	3.1 ±	1.3 ±	1.7 ±	1.9 ±	1.8 ±	—	0.7 ±	
	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	—	0.1	
B1 NiO	62.7 ±	34.6 ±	—	—	—	—	—	—	1.8 ±	—	
	2.6	1.8	—	—	—	—	—	—	0.7	—	
B2 NiO/Pt	63.5 ±	32.6 ±	—	—	—	—	—	—	2.4 ±	1.1 ±	
	0.9	1.5	—	—	—	—	—	—	1.1	0.2	
C1 ZnO	62.3 ±	34.6 ±	—	—	—	—	1.8 ±	—	—	—	
	0.1	0.1	—	—	—	—	0.1	—	—	—	
C2 ZnO/Pt	61.3 ±	34.5 ±	—	—	—	—	2.3 ±	—	—	0.9 ±	
	0.2	0.1	—	—	—	—	0.1	—	—	0.1	
D1 CuO/ZnO	59.6 ±	24.4 ±	5.2 ±	3.3 ±	1.9 ±	1.2 ±	1.9 ±	1.3 ±	—	—	
	1.1	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	—	—	
D2 CuO/ZnO/Pt	59.9 ±	24.6 ±	4.3 ±	3.1 ±	1.4 ±	1.5 ±	2.1 ±	1.4 ±	—	0.9 ±	
	0.4	0.3	0.2	0.5	0.3	0.6	0.1	0.1	—	0.1	
E1 ZnO/CuO	62.4 ±	34.8 ±	—	—	—	—	1.2 ±	1.4 ±	—	—	
	1.4	0.6	—	—	—	—	0.1	0.9	—	—	
E2 CuO/ZnO/Pt	63.5 ±	32.1 ±	—	—	—	—	1.9 ±	1.7 ±	—	0.8 ±	
	0.9	1.2	—	—	—	—	0.2	0.1	—	0.1	
F1 ZnO/NiO	61.6 ±	34.5 ±	—	—	—	—	1.7 ±	—	1.7 ±	—	
	0.6	0.5	—	—	—	—	0.2	—	0.7	—	
F2 ZnO/NiO/Pt	62.3 ±	32.5 ±	—	—	—	—	2.1 ±	—	2.2 ±	0.7 ±	
	1.2	1.1	—	—	—	—	0.3	—	0.4	0.1	

De acuerdo con los datos de la tabla anterior donde se muestran los resultados del análisis elemental para las diferentes muestras, se puede corroborar la presencia de los elementos de interés en cada caso, así como otros elementos que se encuentran debido a que son propios del sustrato sobre el cual se realizó el depósito.

Como se aprecia en la Tabla 8.1 los valores obtenidos para cada uno de los elementos que conforman las diferentes muestras, son muy similares entre las muestras sin las nanopartículas y entre las mismas muestras una vez que se le agregaron las NP's, no obstante, esta variación puede deberse a que el análisis no se realizó en la misma zona las dos veces, entonces, esto puede generar una distribución distinta de elementos en la superficie, además al agregar el Pt los porcentajes debieron haberse modificado aunque con valores mínimos puesto que la presencia de Pt en todos los casos es menor al 1.5 %, dicho porcentaje se debe a la poca concentración bajo la cual fueron depositado las NP's de Pt. Sin embargo, y a pesar de las pequeñas variaciones, en todos los casos, los elementos con mayor porcentaje atómico son el oxígeno con alrededor del 60 % y el Si que posee valores entre los 25 y 35 %, esto se debe a que estos elementos conforman la base de los sustratos, además en las muestras que fueron depositadas sobre BSG se aprecia la presencia de elementos tales como el Na, Ti, K, Al, Zn mismos que son elementos propios del sustrato.

En el caso especial del porcentaje atómico del Zn en las muestras depositadas sobre BSG, el valor que se muestra en la tabla corresponde únicamente al Zn presente en la muestra, es decir, se rebajó el porcentaje perteneciente al sustrato.

Aunado a lo anterior, al apreciar la cantidad de Pt en porcentaje atómico obtenido para cada una de las muestras, es posible estimar valores muy similares entre cada una, lo cual permite corroborar que la técnica de depósito resulta adecuada para reproducir resultados al sintetizar capas bajo las mismas condiciones. No obstante, lo mismo pasa en el caso de los porcentajes de Cu y Zn los cuales sin importar el orden en el que se encuentren las capas en la muestra, resultan similares entre sí, esto se debe a que durante la deposición secuencial de capas, puede haber interacciones entre las capas depositadas previamente y las que se están depositando. Estas interacciones podrían influir en la composición final de las capas depositadas. Sin embargo, en este caso, como únicamente se invierte el orden de las capas pero se mantienen las mismas condiciones de deposición, es probable que las interacciones entre dichas capas sean similares en ambas muestras. Además, como es bien sabido a nivel microscópico, la deposición de películas delgadas está influenciada por el equilibrio termodinámico y la cinética de los procesos de reacción, entonces, si las condiciones de deposición se mantienen constantes, es posible que las películas depositadas alcancen un equilibrio similar, independientemente del orden de deposición, por lo que su composición final será muy parecida aun sin importar el orden en que las capas sean depositadas sobre el sustrato.

Después del análisis elemental, y utilizando los espectros obtenidos a partir de este estudio, se pudo estimar el espesor de las monocapas utilizando el software NIST DTSA-II [88]. Los resultados se presentan en la Tabla 8.2.

Es importante señalar que los cálculos se realizaron con muestras depositadas directamente sobre los sustratos, considerando que las condiciones de síntesis fueron las mismas para las muestras multi-capas correspondientes. Además del espesor simulado, se proporcionan los datos obtenidos para muestras medidas mediante microscopía electrónica de barrido en la modalidad de sección transversal, que permite obtener micrografías claras donde es posible realizar mediciones del espesor de las capas. Sin embargo, a pesar de las ventajas que ofrece este análisis, se llevó a cabo en muestras que no se emplearon para sensores, aunque fueron obtenidas bajo las mismas condiciones que las muestras empleadas

en los sensores. Esto se debe a que para realizar este análisis es necesario cortar las muestras, lo que impediría realizar análisis posteriores en las muestras de sensores.

Tabla 8.2: Espesores medidos y simulados para muestras mono-capas de óxidos semiconductores.

Muestra	Espesor (nm)	
	Medido	Simulado
CuO	96±2	95
NiO	38±1	40
ZnO	71±2	70

De acuerdo con la tabla anterior, se observa que en general, los espesores de las muestras no sobrepasan los 100 nm, lo que, de acuerdo con la literatura, favorece el proceso de difusión del gas analito. Tal como se puede observar, los valores obtenidos directamente de la medición de sección transversal son muy similares a los obtenidos por medio de la simulación lo cual resulta ventajoso, puesto que el programa empleado calcula con gran exactitud los valores correspondientes.

El que los espesores de las capas sean pequeños permite a las capas tener una mejor relación superficie-volumen, es decir, una mayor cantidad de dicha capa puede estar en contacto directo con el gas al momento de la detección de algún gas, como consecuencia esto permite mejorar la sensibilidad aparente, llevando a cabo mediciones con concentraciones de gas menores a las estimadas. Otra ventaja de emplear capas delgadas en la detección de gases es que se pueden reducir los tiempos de respuesta y recuperación, puesto que la difusión del gas en las capas será más rápida al poseer menores espesores. También, su influencia en la estructura electrónica del óxido es importante puesto que puede controlar la conductividad eléctrica y la formación de nano-heteroestructuras. Así mismo, las capas delgadas pueden tener una menor masa térmica, lo que les permite poseer una temperatura de funcionamiento más rápido en comparación con capas que son más gruesas.

8.3.2. Rugosidad por medio de microscopía de fuerza atómica.

Otra de las propiedades a considerar para las muestras que fueron sometidas a detección de CO₂ fue la rugosidad, la cual juega un papel importante al momento de la adsorción y difusión de los gases, además, puede interferir en el depósito y adherencia de la película al sustrato o a las diferentes capas. De acuerdo con la literatura, la rugosidad favorece los procesos de sensado, debido a que puede influir en la sensibilidad aparente y estabilidad del dispositivo, es por ello que se busca obtener una rugosidad superficial que sea media y uniforme, puesto que rugosidades muy elevadas podrían conducir a una respuesta no deseada al momento de sensar, debido a la adsorción de gases no específicos [97–99].

En este caso, para determinar la rugosidad de las muestras, se tomaron en cuenta las 3 zonas descritas en la sección 7.3.3, siendo:

- Zona 1: película lejos de los contactos.
- Zona 2: película entre líneas de contactos.
- Zona 3: película sobre los contactos de Pt.

Posterior a las mediciones, se estimó el promedio de la rugosidad en cada muestra, es importante mencionar que las mediciones de rugosidad superficial se llevaron a cabo en las muestras únicamente antes de agregarles las NP's de Pt. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

En la Figura 8.10 se muestran las rugosidades obtenidas para cada muestra en la región correspondiente a la zona 2. En la mayoría de los casos se puede observar que las muestras son mayormente uniformes en toda la región analizada, sin embargo, también se pueden observar en algunos casos la presencia de variaciones en la altura de la superficie en comparación con los niveles de referencia, que mayormente son una superficie lisa. De acuerdo con las escalas mostradas al lado izquierdo de cada imagen, se puede apreciar que la altura medida en dichas zonas es del orden o menor a los 100 nm.

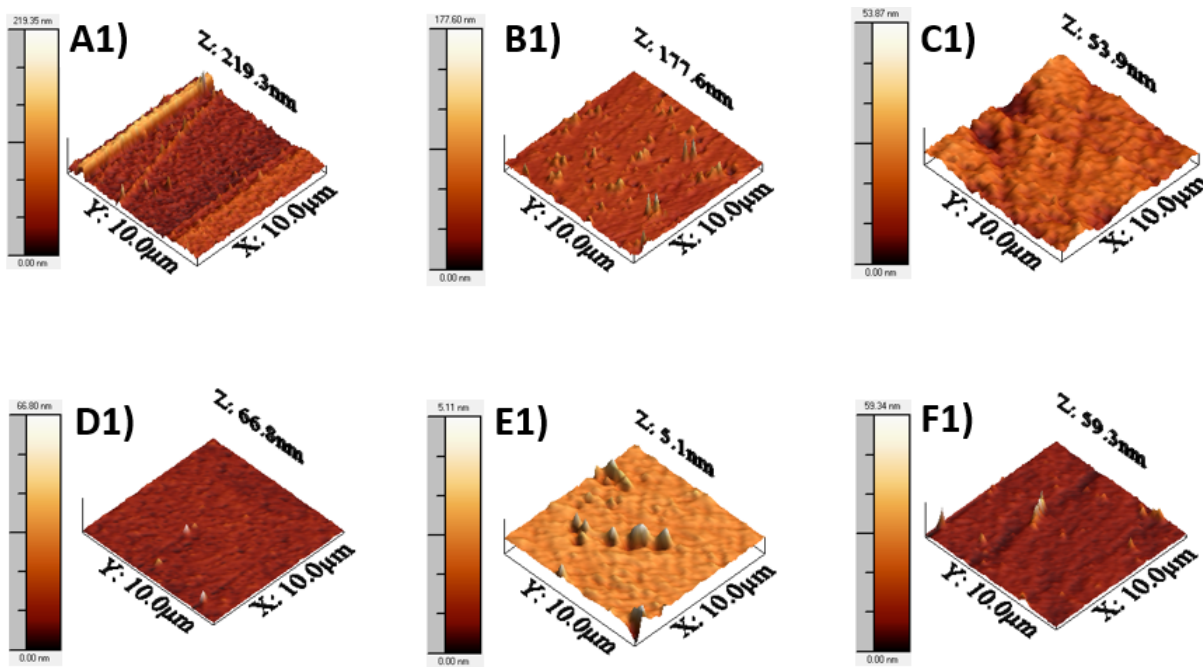


Figura 8.10: Rugosidades obtenidas para películas delgadas de: A1) CuO, B1) NiO, C1) ZnO, D1) CuO/ZnO, E1) ZnO/CuO y F1) ZnO/NiO.

Posteriormente, se muestran los valores de rugosidad obtenidos en las diferentes zonas, cabe destacar que dichos valores son el promedio de varios puntos en la misma región. En la Tabla 8.3 se puede apreciar que para todos los casos la rugosidad fue mayor en la zona 3, la cual corresponde a los recubrimientos depositados sobre los contactos de Pt. En cambio, en las zonas 1 y 2 los valores obtenidos para cada muestra son muy similares puesto que se refieren a las zonas únicamente con los recubrimientos. La diferencia entre las rugosidades de las Zonas 1 y 3 se debe a que los materiales metálicos (como el Pt de los contactos) tienden a formar superficies más rugosas debido a la estructura cristalina y morfología de crecimiento durante la deposición, en comparación con los óxidos semiconductores, los cuales pueden tener una estructura cristalina más ordenada y una morfología de crecimiento un tanto más plana, lo que genera superficies menos rugosas, entonces, en la Zona 3 se consideran la rugosidad de los contactos más la de las capas que se encuentran sobre estos.

La muestra A1 es la que mayor rugosidad presenta lo que se debe a que esta muestra está conformada por nanopartículas de CuO lo que aumenta la variación de altura entre la superficie del sustrato y

las partículas; este valor debe corresponder a la altura media de las nanopartículas. Del mismo modo sucede con la muestra D1, la cual en su primera capa también está conformada por partículas de CuO. Esto se puede corroborar al analizar el resto de las muestras, las cuales tienen valores muy similares entre sí puesto que están formadas por recubrimientos continuos en lugar de las partículas.

Tabla 8.3: Rugosidades obtenidas para películas delgadas en diferentes zonas.

Muestra	Rugosidad (nm)			
	Zona 1	Zona2	Zona3	Promedio
A1) CuO	15±2	16±3	42±6	24±11
B1) NiO	3±1	5±2	16±6	8±6
C1) ZnO	3±1	4±2	9±1	5±3
D1) CuO/ZnO	15±2	15±1	23±2	18±5
E1) ZnO/CuO	2±1	2±1	18±3	7±4
F1) ZnO/NiO	2±1	2±1	11±3	5±3

8.3.3. Estructura cristalina por medio de difracción de rayos X.

Para corroborar la presencia de las fases de los diferentes óxidos de metal, se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos X en la configuración de haz rasante, en el cual además de obtener las fases cristalinas, fue posible determinar el tamaño de cristallita presente en cada muestra empleando la ecuación de Scherrer. Los resultados obtenidos durante este estudio se presentan a continuación.

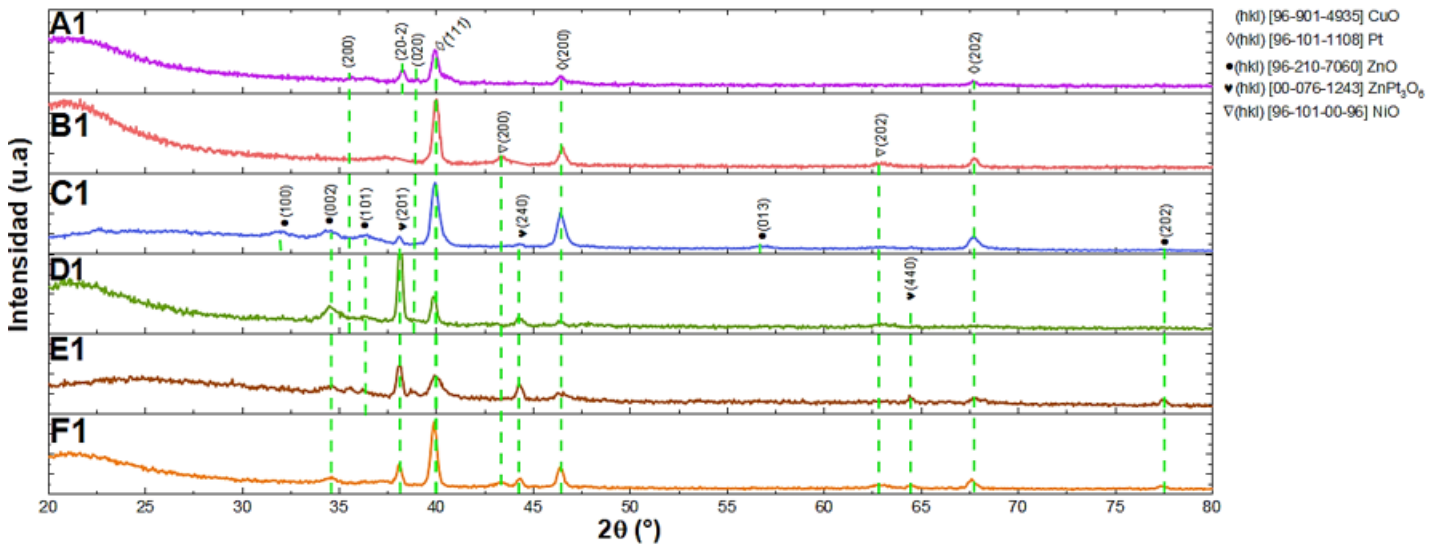


Figura 8.11: Patrones de difracción de películas delgadas mono y multicapa.

La fase de Pt metálico, representada por la carta cristalográfica [96-101-1108], fue localizada en todas las muestras, lo cual se debe a la presencia de los contactos metálicos que fueron depositados debajo de cada recubrimiento. Esta fase cristalina se caracteriza por su estructura altamente ordenada y su disposición atómica precisa. Dicha fase se encuentra con una estructura cristalina de tipo cubica con grupo espacial Fm-3m (225) además de parámetro de red $a = 3.911 \text{ \AA}$.

En la muestra A1 se encontró la presencia de la fase de CuO, la cual se identificó por la carta cristalográfica [96-901-4935]. Esta fase cristalina se distingue por su estructura monoclinica con un grupo espacial $C12/c1$ (15), caracterizada por una organización atómica altamente ordenada. Los parámetros de red de esta estructura, con dimensiones de $a = 4.673 \text{ \AA}$, $b = 3.477 \text{ \AA}$, y $c = 5.119 \text{ \AA}$, junto con un ángulo $\beta = 98.563^\circ$, proporcionan una estructura estable y confiable para diversas aplicaciones.

En la muestra B1, junto con la fase de Pt, se identificaron picos atribuidos a la presencia de la fase de NiO, la cual exhibe una estructura cúbica relacionada con la carta cristalográfica [96-101-0096]. Esta fase cristalina comparte un grupo espacial igual al del platino, con la diferencia de un parámetro de red $a = 4.180 \text{ \AA}$.

Por consiguiente, en la muestra C1 se encontraron picos correspondientes a la fase de ZnO representada por la carta cristalográfica [96-210-0096] que corresponde a la fase hexagonal con grupo espacial $P63mc$ (186) con parámetros de red $a=3.241 \text{ \AA}$ y $c=5.187 \text{ \AA}$. Aunado a esto, se encontró también la fase $ZnPt_3O_6$ que es representada por la carta [00-076-1243] de celda ortorrómbica y grupo espacial $Cmmm$ (65) con parámetros de red $a=7.13 \text{ \AA}$, $b=9.95 \text{ \AA}$ y $c=3.13 \text{ \AA}$. La formación de esta última fase puede ser el resultado de la interacción entre los materiales y las condiciones de procesamiento. La presencia de oxígeno en el ambiente durante el proceso de depósito y tratamiento térmico puede llevar a la oxidación de ciertas especies metálicas presentes en la interfaz, como Zn y el Pt, dando lugar a la formación de óxidos mixtos como el $ZnPt_3O_6$. Este proceso puede ser facilitado por la alta temperatura durante tratamientos térmicos posteriores, así como por la presencia de defectos en la estructura cristalina del ZnO y los contactos de Pt, que actúan como sitios preferenciales para la difusión y reacción de los átomos de oxígeno [100].

Para la muestra D1 únicamente se encontraron presentes las fases de ZnO, Pt y $ZnPt_3O_6$ con las mismas cartas cristalográficas que la muestra C1. Sin embargo, en este caso no fue posible detectar la presencia de la fase correspondiente al CuO, lo que probablemente se deba a que esta capa esta formada por nanopartículas de tamaño pequeño además de que estas quedan recubiertas por la capa de ZnO que se depositó sobre ellas. El tamaño tan delgado de la capa de CuO puede generar que sus picos característicos no se encuentran en el patrón de difracción.

En la muestra E1 al igual que en la C1 se encontraron presentes las fases de ZnO, Pt y $ZnPt_3O_6$ con las mismas cartas cristalográficas antes mencionadas. Sin embargo, para esta muestra si se detecto la fase de CuO descrita por la carta cristalográfica [96-901-4935] que corresponde a la misma fase localizada en la muestra A1.

Respecto a la muestra F1, esta presentó un difractograma que se identifico por las cartas cristalográficas encontradas en la muestra C1, correspondientes a las fases de ZnO, Pt y $ZnPt_3O_6$, además de la fase de NiO identificada en la muestra B1.

La difracción de rayos X permitió en principio corroborar la presencia de las fases de óxidos semiconductores, y metal en el caso de los contactos de Pt, así mismo, el obtener los materiales en fase de diversos óxidos, aun cuando se trata de películas multicapa permite combinar estos de manera eficiente para lograr mejorar las propiedades de los mismos, por ejemplo, la formación de heteroestructuras formadas a partir de los óxidos ofrece una mejora en la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos o la fabricación de sensores selectivos y altamente sensibles.

Además con los patrones de difracción fue posible estimar el tamaño de cristalita presente en cada una de las muestras, tomando en cuenta el ensanchamiento de los picos, los cuales de acuerdo con la teoría indican que en el caso de picos muy angostos el tamaño de cristalita es grande, mientras que picos muy anchos pertenecen a cristalita de tamaño pequeño; sin embargo, para corroborar lo antes mencionado se llevaron a cabo estimaciones de dichos tamaños empleando la ecuación de Scherrer. Es importante destacar que los cálculos se realizaron para las capas de cada película, dejando de lado los cálculos de los picos correspondientes a la fase de Pt de los contactos y la fase ZnPt_3O_6 presente en algunas de las muestras.

En la Tabla 8.4 se presentan los resultados obtenidos para el tamaño de cristalita presente en cada una de las muestras analizadas.

Tabla 8.4: Tamaños de cristalita obtenidos mediante los patrones de difracción y la ecuación de Scherrer.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	
A1) CuO	21.7±1.5	
B1) NiO	12.7±0.7	
C1) ZnO	7.1±1.4	
D1) CuO/ZnO	—	10.8±1.3
E1) ZnO/CuO	10.8±0.9	20.4±0.7
F1) ZnO/NiO	13.1±1.4	12.8±0.6

En la tabla anterior se puede apreciar que para el caso de la muestra de CuO (A1) posee un tamaño de cristalita aproximado de 22 nm, mientras que la monocapa de NiO (B1) tiene un valor de 13 nm. Por su parte, la película delgada de ZnO (C1) tiene un tamaño de cristalita menor, el cual ronda alrededor de los 7 nm, además, en la bicapa D1 no se pudo calcular el tamaño de cristalita de la capa de CuO debido a que esta no aparece en el patrón de difracción, sin embargo, para la segunda capa de esta muestra, correspondiente a ZnO se calculó un tamaño aproximado de 11 nm. En cuanto a la muestra E1, los cálculos arrojaron tamaños de cristalita de 20 y 11 nm correspondientes a las capas de CuO y ZnO, respectivamente. Finalmente, la bicapa F1 posee un tamaño de cristalita aproximado de 13 nm para ambas capas.

De acuerdo con los datos obtenidos para los tamaños de cristalita, se puede observar que en el caso de la capa de ZnO tanto en monocapa como en bicapa, el tamaño varío en aproximadamente un 4.5 %, mientras que en el caso de las capas de CuO y NiO la variación es mínima, alrededor del 1 %, lo cual pueda deberse a que el crecimiento de dichos materiales es distinto dependiendo de la capa anterior sobre la cual son depositados, de tal manera que en algunos casos, ya sea la capa inferior o el sustrato ayuden al crecimiento del material, mientras que en otros lo detienen.

Otros aspectos a considerar son que en recubrimientos multi-capas las interfaces entre dichas capas pueden introducir algún defecto en la estructura cristalina, lo que afecta el crecimiento y la coalescencia de los cristales influyendo así en el tamaño de cristalita de multicapas, en comparación con las monocapas donde no se tienen interfaces que puedan generar este tipo de modificaciones.

8.4. Determinación de las propiedades ópticas de los recubrimientos por medio de espectrofotometría UV-Vis.

Debido a que una parte importante del sensado de CO₂ en este trabajo de investigación consiste en irradiar la superficie con luz UV o visible, fue necesario conocer las propiedades ópticas de las muestras, las cuales consisten en obtener los espectros de reflectancia total (%R) y transmitancia total (%T), para posteriormente, a partir de estas, y con ayuda de cálculos determinar en primer lugar, el band gap de las monocapas, el cual permitiría elegir la longitud de onda adecuada para irradiar la superficie, puesto que mediante el band gap se analiza la energía necesaria para que los electrones puedan excitarse y pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

Como anteriormente se mencionó, el análisis de band gap de las muestras monocapas; se llevó a cabo mediante el método de Tauc, los valores obtenidos se presentan en la Tabla 8.5 donde se puede comparar el valor obtenido con el reportado en diversas fuentes [101–103].

Tabla 8.5: Band Gap teóricos y calculados para muestras monocapa de óxidos semiconductores.

Muestra	Band Gap (eV)	
	Teórico	Calculado
A1) CuO	1.2-1.9	1.3
B1) NiO	3.4-4.3	3.5
C1) ZnO	3.3	3.3

De acuerdo con los resultados de la tabla anterior, el valor del band gap de NiO, y ZnO pertenece a bandas prohibidas directas, mientras que para el caso del CuO se trata de bandas indirectas. Además, se puede observar que los valores obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura, lo que indica que el método de Tauc es adecuado para este tipo de cálculos.

Gracias a estos valores calculados fue posible estimar la longitud de onda con la cual serían irradiada las diferentes superficies, la cual debía poseer una energía mayor a 3.5 eV, para de esta manera poder generar pares electrón-hueco que cumplieran con el objetivo de proporcionar mayor cantidad de sitios activos en la superficie, y así mejorar las propiedades de sensado, así como disminuir la temperatura de operación debido a que la irradiación con luz UV puede modificar las propiedades de la superficie tales como la energía de esta y la reactividad química, lo que a su vez mejora la adsorción y reacción de los gases en dicha superficie permitiendo una mejor detección a temperaturas menores de las habituales.

Posteriormente, con ayuda de los espectros de %R y %T, se obtuvieron los parámetros de absorbancia, los cuales indican la capacidad de la muestra para absorber fotones y generar pares electrón-hueco, mismos que mejorarían la resistencia de la capa sensora. Los resultados obtenidos para este análisis se presentan en la Figura 8.12.

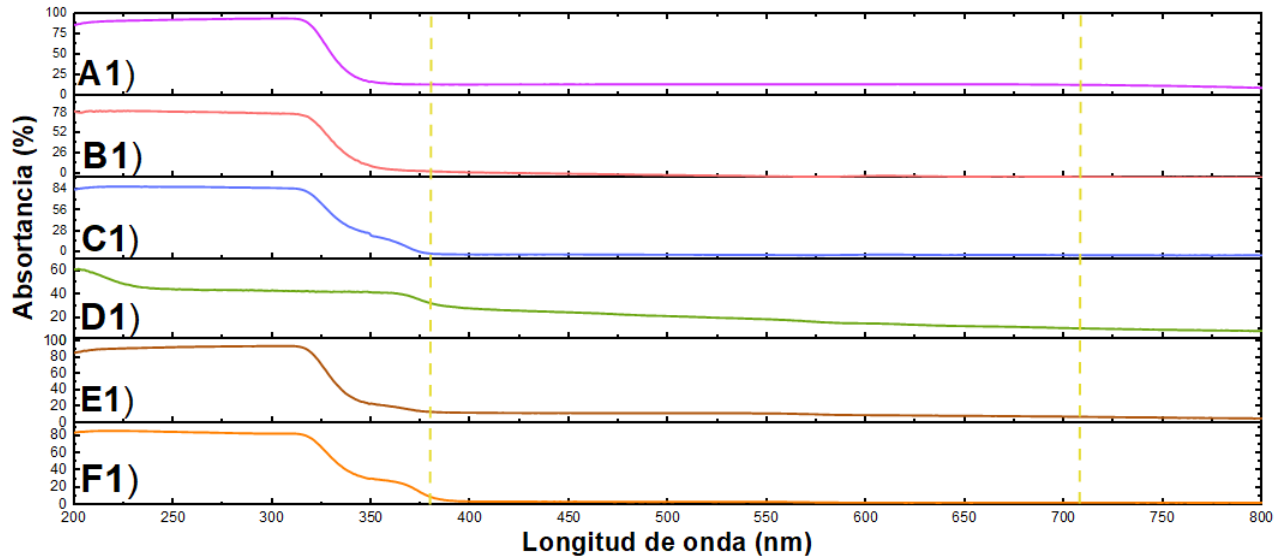


Figura 8.12: Espectros de absorción para películas delgadas.

En la figura anterior se puede apreciar como para el caso de la muestra A1 esta posee un valor muy elevado de absorción en la región UV, sin embargo, conforme aumenta la longitud de onda pasa de la parte UV a la visible, la absorción disminuye en casi un 60 % manteniéndose en esta última región con un valor aproximado promedio de 20 % de absorción.

En cuanto a la muestra B1 esta presenta un porcentaje un tanto menor de absorción en la región UV en comparación con la muestra anterior, sin embargo, el porcentaje promedio está por encima del 70 %, disminuyendo también en la región visible.

Por su parte, la muestra C1 tiene un porcentaje promedio de aproximadamente 84 % en la región de los 200 a 320 nm, mientras que a partir de esta última longitud el espectro comienza a disminuir hasta los 380 nm en donde se mantiene un tanto constante con un valor promedio muy por debajo del 10 %, lo cual indica que en la región visible la absorción de este material es baja.

Para el caso de la muestra D1, esta presenta una caída notoria al inicio del espectro, sin embargo, de los 230 - 370 nm, el valor de la absorción se mantiene constante, en aproximadamente un 43 %, no obstante, una vez que el espectro comienza el análisis en la región visible, la absorción disminuye notoriamente a medida que aumenta la longitud de onda.

En cuanto a la muestra E1, esta tiene una mayor absorción en el rango UV, presentando un valor aproximado de 90 % en esta región, al igual que en las muestras anteriores, una vez que se llega al rango visible, la absorción desciende hasta alcanzar menos del 20 %.

Finalmente, la muestra F mostró un porcentaje alto de absorción en el rango UV, donde se obtuvieron valores de aproximadamente 90 %, mismo porcentaje que comienza a decaer una vez que el espectro es analizado en el rango visible.

Algunos de los aspectos que pueden favorecer la variación de la absorción en las regiones antes descritas pueden ser que los anchos de banda de absorción en ambas regiones difieren debido a

las transiciones de electrones permitidas en cada caso, es decir, en algunos materiales, las bandas de absorción pueden ser más amplias en la región UV, mientras que para otros casos pueden presentar mayor absorción en la región visible. Otro aspecto que puede influir en estas propiedades es la composición y estructura de los materiales, los cuales pueden afectar la capacidad para absorber luz a diferentes longitudes de onda, así mismo, el espesor de las muestras también puede afectar esta propiedad, por ejemplo, recubrimientos de menor espesor pueden transmitir mayor cantidad de luz, modificando la absorción, mientras que películas más gruesas pueden absorber mayor cantidad de esta.

Aunado a los espectros anteriores, en la Tabla 8.6 se presenta un resumen de los promedios obtenidos para cada una de las propiedades ópticas obtenidas en los diferentes rangos analizados.

Tabla 8.6: Promedios de propiedades ópticas para películas delgadas

Muestra	Transmitancia (%)		Reflectancia (%)		Absortancia (%)	
	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis
A1) CuO	2±1	82±6	10±3	9±4	89±7	9±5
B1) NiO	32±13	71±15	7±2	9±2	83±16	21±2
C1) ZnO	34±6	66±12	11±2	12±1	80±15	25±2
D1) CuO/ZnO	46±6	75±6	10±1	8±1	45±6	17±6
E1) ZnO/CuO	22±4	84±2	6±1	7±1	72±14	10±2
F1) ZnO/NiO	17±3	82±4	16±3	15±3	68±12	3±1

En general, las muestras anteriores presentaron buenos valores de absortancia dentro del rango UV, mientras que sus valores fueron decayendo en el espectro visible, lo cual indica que es conveniente emplear radiación UV puesto que la absorción es mayor en dicha región. La variación de la absortancia en las regiones UV y visible puede ser el resultado de otras propiedades en la superficie, tales como la rugosidad e incluso la presencia de capas adicionales en el caso de las multi-capas. La mejor absortancia obtenida en la región UV fue la de la muestra de ZnO mientras que la muestra que presentó menor porcentaje de absorción en este rango fue la multicapa CuO/ZnO.

8.5. Detección de CO₂ con diferentes recubrimientos.

Finalmente, y después de los análisis anteriores, se realizaron las pruebas de detección, este análisis se llevó a cabo empleando como gas de prueba CO₂ a una concentración del 3 % (30,000 ppm) en una mezcla de N₂ y CO₂; y nitrógeno como gases de referencia.

Los análisis fueron realizados por etapas tal como se menciona en la sección 7.6 en la parte de metodología, es por ello que los resultados obtenidos se dividen en dichas etapas y son presentados a continuación.

Es importante tener en cuenta que las variables a considerar en estos resultados fueron las siguientes: T se refiere a la temperatura de sensado en °C, S se refiere a la sensibilidad aparente (variación de la resistencia al entrar en contacto con el gas de prueba) de la muestra y se estimó en porcentaje, t_{resp} indica el tiempo de respuesta (tiempo que tarda la muestra en alcanzar un 90 % de su estabilidad al modificar su resistencia una vez que entra en contacto con el gas de prueba) y t_{rec} al tiempo de

recuperación (tiempo que tarda la muestra en recuperar un 90 % de su resistencia inicial, al entrar de nuevo en contacto con el gas de referencia) mismos que fueron obtenidos en minutos. Así mismo, las flechas hacia arriba (\uparrow) indican que la resistencia eléctrica de la muestra aumentó al entrar en contacto con el gas de prueba, mientras que flechas hacia abajo (\downarrow) hacen referencia a la disminución de dicho parámetro cuando el material sensor fue expuesto al gas de prueba.

En cada una de las etapas de mediciones se presentan 2 tablas, la primera corresponde a las monocapas antes (índice 1) y después de añadir las nanopartículas de Pt (índice 2), y la segunda tabla corresponde a los resultados obtenidos en las muestras multi-capas, de igual manera, antes (índice 1) y después (índice 2) de agregarles las nanopartículas. Los datos anteriores son mostrados tanto al irradiar la superficie con UV-A como sin ella.

Cabe mencionar que los valores mostrados en las tablas fueron obtenidos de gráficas como las que se muestran a continuación, mismas que fueron elaboradas directamente con los datos obtenidos en cada una de las mediciones. En dichas gráficas, la línea de color azul corresponde a la resistencia de la muestra al momento de la medición, la línea roja indica la entrada o salida del gas de prueba en la cámara, y la línea punteada de color verde, es una línea base que muestra el comportamiento que debería tener la resistencia de la muestra si no entrara en contacto con el CO_2 .

La Figura 8.13 representa un ejemplo de los datos obtenidos por una de las muestras en la primera medición, es decir, a diferentes temperaturas.

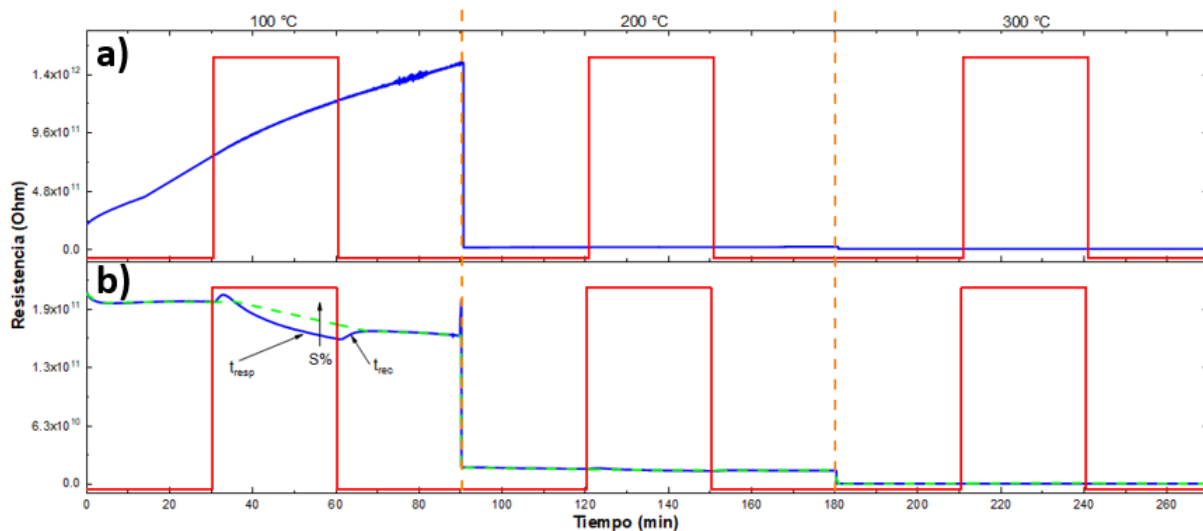


Figura 8.13: Representación gráfica de los resultados obtenidos durante las mediciones de sensado a diferentes temperaturas para la muestra C2 (ZnO/Pt), donde a) Mediciones sin uso de irradiación, y b) Mediciones realizadas con irradiación UV-A sobre la superficie de detección.

Posteriormente, en la Figura 8.14 se muestra a un ejemplo de los resultados obtenidos en la medición correspondiente a ciclos.

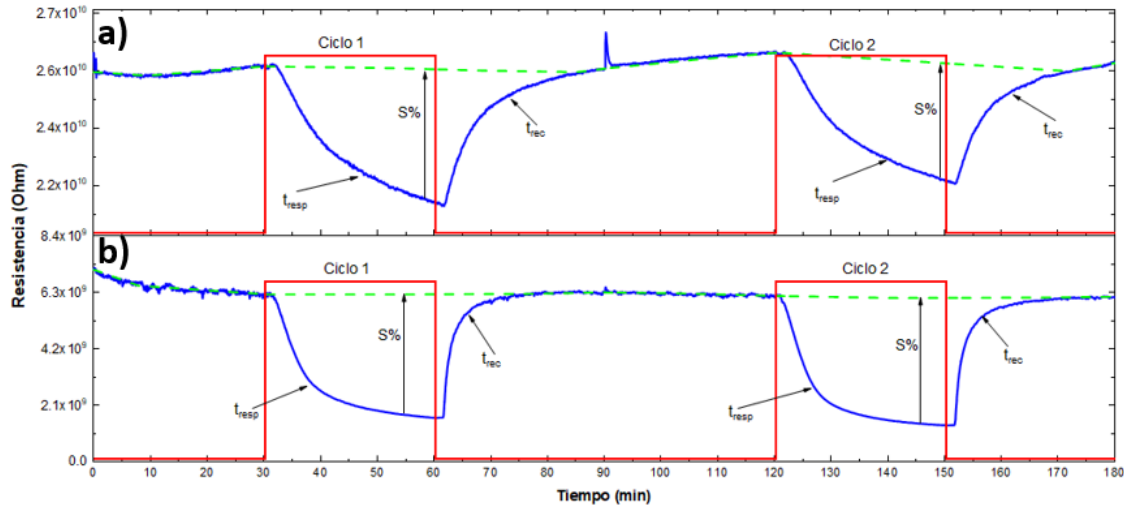


Figura 8.14: Representación gráfica de resultados obtenidos ante la medición de ciclos para la muestra D1 (CuO/ZnO), donde: a) Medición sin UV-A y b) Medición con irradiación UV-A.

Finalmente, la Figura 8.15 representa un ejemplo de los resultados obtenidos durante las mediciones de diferentes concentraciones de gas de prueba.

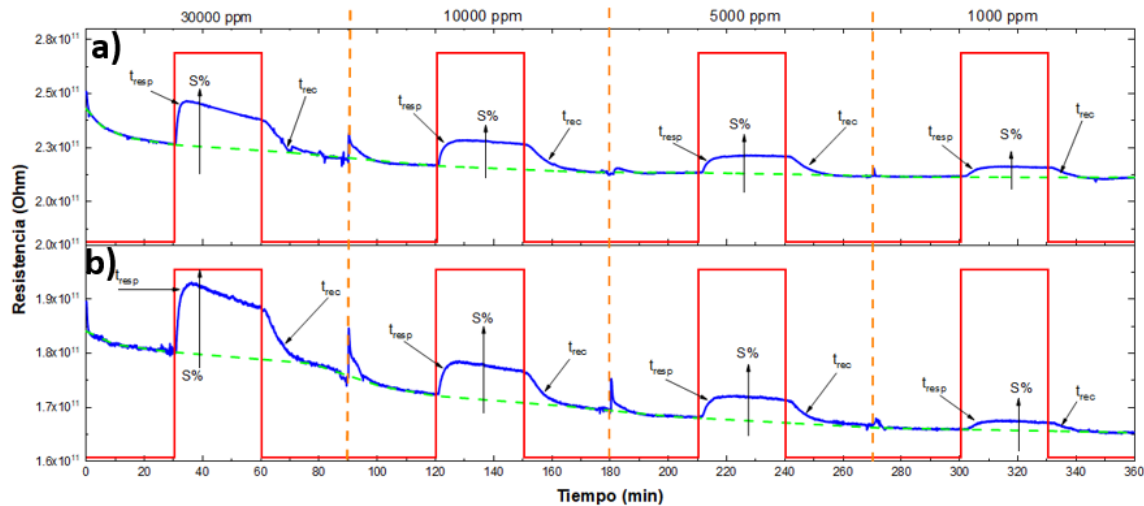


Figura 8.15: Representación gráfica del comportamiento de la muestra E2 (ZnO/CuO/Pt) al momento de la medición a diferentes concentraciones, donde: a) Mediciones sin irradiación, y b) Mediciones empleando la irradiación UV-A

Otro aspecto importante a considerar durante las mediciones, fue la presencia de la humedad, misma que juega un papel importante al momento de la detección, puesto que valores elevados de este parámetro pueden influir de manera significativa durante todo el proceso de detección, sin embargo, para estos casos la humedad relativa no fue un aspecto que se tomara en cuenta, a pesar de que en todos las mediciones se llevó a cabo el monitoreo de la misma, arrojado valores de entre el 13 ± 4 % de humedad para el gas de prueba y un 14 ± 2 % para el gas de referencia. Dichos valores son mínimos y no generan interferencias durante el proceso de sentido.

8.5.1. Resultados de detección de CO₂ de la primera etapa: diferentes temperaturas.

Como anteriormente se mencionó, el objetivo principal de estas mediciones fue determinar la temperatura a la cual las muestras presentaron una mayor variación en su sensibilidad aparente, es decir, la temperatura a la cual la resistencia eléctrica aumentaba o disminuía más una vez que entraba en contacto con el gas de prueba; así como la temperatura a la que los tiempos de respuesta y recuperación fueron menores, es por ello que en las siguientes tablas únicamente se muestran los resultados obtenidos a las temperaturas antes mencionadas, dejando de lado los resultados obtenidos a otras temperaturas.

Para el caso de las muestras mono-capas, se obtuvieron los siguientes resultados para las diferentes muestras:

- Muestra A - CuO: la mejor temperatura de operación fue a 300 °C, misma que permitió el incremento de la resistencia eléctrica del material una vez que entró en contacto con el gas de prueba, en este caso, los resultados fueron:
 - A1: sin irradiación no se mostró ninguna variación en la resistencia eléctrica, sin embargo, una vez que se realizó la medición con irradiación UV-A, la sensibilidad aparente fue de 12.1 % con un tiempo de respuesta de 5.1 min y 4.1 min para el tiempo de recuperación.
 - A2: sin irradiación, la sensibilidad aparente fue mejorada respecto a la obtenida en el caso de A1, puesto que pasó a un 19.2 %, aunado a esta medición, los tiempos de respuesta y recuperación fueron de 2.1 y 1.7 min, respectivamente. Al irradiar la superficie la sensibilidad aparente aumento en un 1.9 % respecto a la medición sin UV-A, no obstante, los tiempos de respuesta y recuperación aumentaron en hasta 2 min. Al comparar los resultados de la muestra A1 y A2 con UV-A, se observa que la sensibilidad aparente se ve mejorada en un 10 % mientras que el tiempo de respuesta se mantienen un tanto constante, además, el tiempo de recuperación disminuye al agregar las NP's a la superficie.

En general, los tiempos tanto de respuesta como de recuperación son mayores en el caso donde se emplea la irradiación lo que puede deberse a que la interacción entre la luz UV y el material de detección puede afectar la difusión del gas de prueba debido al proceso de foto-excitación de electrones del material, fenómeno que tiene como consecuencia la modificación de las velocidades de adsorción y desorción del gas en el material, haciendo entonces cambios en los tiempos de respuesta y recuperación, respectivamente. De acuerdo con los resultados de la resistencia en donde esta se incrementa una vez que entra en contacto con el CO₂, se asocia un comportamiento de semiconductor tipo p ante la presencia de un gas reductor [41, 104].

- Muestra B - NiO: los mejores resultados fueron obtenidos a los 300 °C, donde la resistencia de la muestra aumentó una vez que entro en contacto con el gas de prueba.
 - B1: sin irradiación la sensibilidad aparente mostró una variación del 41.9 % con tiempos de respuesta y recuperación menores a los 2 min, lo cual se puede considerar como parámetros óptimos para los sensores. Por su parte, una vez que se realizaron las mediciones al irradiar esta muestra la sensibilidad aparente aumento en un 9.3 %, no obstante, los tiempos de respuesta y recuperación también fueron incrementados, aunque permanecieron por debajo de los 8 min.
 - B2: sin irradiación la sensibilidad aparente fue del 30.4 % con tiempos que rondan entre los 6.2 y 1.2 min para los casos de respuesta y recuperación, respectivamente. Al aplicar la

luz UV y de igual manera que en el caso de B1 se mejora la sensibilidad aparente, pero los tiempos también se incrementan.

Con irradiación UV-A se puede determinar que la mejoría en la sensibilidad aparente es consecuencia de la formación de pares electrón-hueco los cuales activan y aumentan la cantidad de portadores en la superficie, mismos que pueden interactuar con el gas de prueba y por consiguiente modificar en mayor cantidad la variación en la resistencia. Dependiendo de la naturaleza de la interacción, esto puede aumentar los tiempos necesarios para que los gases se adsorban, reaccionen y desorban de la superficie del material. Aunado a esto, las nanopartículas también pueden proporcionar sitios activos adicionales para las reacciones químicas con los gases objetivo, esto en principio aumenta la velocidad de las reacciones, pero también puede conducir a procesos de adsorción y desorción más complejos que influyen en los tiempos de respuesta y recuperación. Al igual que en el caso anterior, el comportamiento de la resistencia en esta muestra describe un semiconductor de tipo p ante la presencia de un gas reductor [41, 105].

- Muestra C - ZnO: presentó mejores resultados a una temperatura de operación de 100 °C, en donde la resistencia disminuyó al entrar en contacto con el CO₂, lo cual es consecuencia del óxido de metal que se emplea (ZnO para este caso) el cual corresponde a un semiconductor tipo n, los resultados obtenidos fueron:
 - C1: los resultados arrojaron mejores valores al realizar la medición sin irradiación, sin embargo, a pesar de que la sensibilidad aparente para este caso de 6.6 % los tiempos de respuesta obtenidos fueron muy elevados. Con irradiación los parámetros de sensibilidad aparente fueron mínimos y el tiempo de respuesta se estimó en aproximadamente 4.4 min mientras que el tiempo de recuperación fue de 0.6 min, dichos valores son mucho menores a los obtenidos en la medición sin irradiación.
 - C2: al no irradiar la superficie, no fue posible llevar a cabo alguna detección, posteriormente, con irradiación la sensibilidad aparente aumento en un 3.6 % con un tiempo de respuesta de 5.1 min y tiempo de recuperación de 1.9 min. No obstante, al agregar las nanopartículas a la superficie y comparar la medición con irradiación entre C1 y C2 la sensibilidad aparente aumenta nuevamente, pasando de un 0.8 a 3.6 %, además, en este caso también aumentaron los tiempos de respuesta y recuperación.

La no detección de CO₂ en el caso de C2 sin irradiación puede deberse a varios factores, entre los que destacan que la adición de nanopartículas puede cambiar la química superficial del óxido de metal, modificando así la manera en que se adsorbe el gas de prueba y/o su reacción con el semiconductor. Otro acontecimiento puede ser que dichas nanopartículas bloqueen, de cierta manera, los sitios activos en la superficie del material sensible, lo que afecta la manera en que el material de detección interactúa con el gas en cuestión, incluso estas pueden modificar las propiedades electrónicas del material influyendo en la forma en que el óxido de metal responde a la presencia de CO₂. Respecto a esta muestra, el comportamiento en el cual la resistencia disminuye al entrar en contacto con el gas de prueba, se trata de un semiconductor de tipo n reaccionando con un gas de tipo reductor [41, 44].

Tabla 8.7: Mejores resultados obtenidos para detección de CO₂ con películas mono-capa a diferentes temperaturas.

Muestra	Parámetros	Sin UV-A	Con UV-A
A1 CuO	T (°C)	Nd	300
	S (%)	Nd	12.1±1.3↑
	t _{resp} (min)	Nd	5.1±0.5
	t _{rec} (min)	Nd	4.1±0.5
A2 CuO/Pt	T (°C)	300	300
	S (%)	19.2±2.4↑	22.1±2.3↑
	t _{resp} (min)	2.1±0.5	5.3±0.5
	t _{rec} (min)	1.7±0.5	2.7±0.5
B1 NiO	T (°C)	300	300
	S (%)	41.5±3.8↑	50.8±3.7↑
	t _{resp} (min)	1.9±0.5	7.6±0.5
	t _{rec} (min)	0.2±0.1	0.7±0.1
B2 NiO/Pt	T (°C)	300	300
	S (%)	30.4±2.7↑	35.5±5.4↑
	t _{resp} (min)	6.2±0.5	8.5±0.8
	t _{rec} (min)	1.2±0.5	1.8±0.5
C1 ZnO	T (°C)	100	100
	S (%)	6.6±1.3↓	0.8±0.1↓
	t _{resp} (min)	16.5±2.5	4.4±1.5
	t _{rec} (min)	13.1±1.5	0.6±0.1
C2 ZnO/Pt	T (°C)	Nd	100
	S (%)	Nd	3.6±1.7↓
	t _{resp} (min)	Nd	5.1±1.3
	t _{rec} (min)	Nd	1.9±0.5

Posteriormente, las mediciones de las muestras multicapa a diferentes temperaturas arrojaron los resultados mostrados en la Tabla 8.8, donde se puede observar que:

- Muestra D - CuO/ZnO: la variación de la resistencia indico una disminución en la misma cuando entra en contacto con el CO₂, dicha variación mostró mejores resultados a los 200 °C:
 - D1: sin irradiación se obtuvo una sensibilidad aparente de 5.3 %, mientras que el tiempo de respuesta rondo entre los 1.8 min, y en 0.8 min para el caso del tiempo de recuperación. Una vez que se aplicó la irradiación sobre la muestra al momento de la medición, la sensibilidad aparente incremento en un 2.4 %, así mismo, el tiempo de respuesta y recuperación también se vieron incrementados de manera considerable.
 - D2: sin irradiación la sensibilidad aparente disminuyó en comparación con la muestra antes de agregarle las NP's, pero el tiempo de respuesta fue menor en este caso. Con irradiación, al igual que en el caso anterior, la sensibilidad aparente mejoró mientras que los tiempos se mantuvieron un tanto constantes.

Al comparar las muestras D1 y D2 se puede observar que la sensibilidad aparente es mayor cuando el material no cuenta con las nanopartículas mientras que el tiempo de respuesta es menor al agregar estas a la superficie, lo cual no sucede con el tiempo de recuperación pues este resultado

ser mayor en el caso de la muestra D2. De acuerdo con los resultados anteriores, la disminución en el tiempo de respuesta es la consecuencia de la función catalítica de las nanopartículas en la superficie del material de detección, la cual para estas condiciones en especial aumentan la afinidad y capacidad de adsorción del gas objetivo, incrementando así la velocidad de adsorción de este en la superficie de interés. Este mismo proceso puede hacer que la desorción sea más lenta durante la etapa de recuperación del material ya que los gases adsorbidos pueden estar unidos más fuertemente a la superficie y se requiere una mayor cantidad de energía para romper los enlaces formados durante la detección. Esta muestra presenta un comportamiento típico de un semiconductor tipo n ante la presencia de un gas reductor, lo cual puede explicarse debido a que la capa superior, es decir, la que tiene mayor interacción con el CO_2 es la capa de ZnO [19,41,106].

- Muestra E - ZnO/CuO: la temperatura de operación considerada en este caso fue a $300\text{ }^\circ\text{C}$ puesto que fue a esta temperatura donde se obtuvieron mejores resultados en cuanto a sensibilidad aparente. En este caso se pudo observar que la resistencia aumento una vez que el material se encontraba en presencia de CO_2 , así mismo, los resultados obtenidos fueron los siguientes:
 - E1: sin irradiación no se obtuvo cambio visible en la resistencia del material por lo que no fue posible determinar $S\%$, t_{resp} ni t_{rec} , en cambio, una vez que se realizó la medición empleando la irradiación, la sensibilidad aparente fue de 3.3% con tiempos de respuesta y recuperación de 14.9 y 3.4 min, respectivamente, lo cual para el caso del primero de los tiempos indica valores elevados, puesto que en caso de emisión de algún tipo de alarma ante la presencia del gas en cuestión en el entorno, se requieren tiempos que sean cortos, no obstante, el tiempo de recuperación sigue siendo un poco elevado aunque menor que el tiempo de respuesta.
 - E2: sin irradiación la sensibilidad aparente fue de un 31.6% con tiempos de respuesta y recuperación de 1.7 y 7.8 min, respectivamente, lo que para este caso indica una mejora en los parámetros de interés una vez que se añadieron las nanopartículas de metal. Con irradiación la sensibilidad aparente aumento en un 9.3% mientras que los tiempos de respuesta y recuperación aumentaron ligeramente. Respecto a la muestra E1, en la E2 la sensibilidad aparente aumentó en 26% y el tiempo de respuesta disminuyó en aproximadamente 13 min, mientras que el tiempo de recuperación fue mayor en 5.1 min.

En general, de acuerdo con los resultados obtenidos para esta muestra, se puede apreciar un comportamiento típico de un semiconductor tipo p ante la presencia de un gas de tipo reductor, en donde al entrar ambos en contacto, la resistencia del material tiende a incrementarse, lo cual se explica debido a que la capa externa es la correspondiente al CuO, misma que corresponde a un semiconductor de tipo p [44].

La diferencia de sensado entre las muestras D y E se debe principalmente a la afinidad de los semiconductores con el gas de prueba, en donde de acuerdo con los resultados de las monocapas de dichos materiales, se puede observar que el CuO tiene una mayor afinidad respecto al CO_2 , lo que genera una mayor sensibilidad aparente en comparación con el ZnO. Otro aspecto importante que debe considerarse en este caso son los potenciales en la superficie de cada uno de los materiales, los cuales intervienen en la polarización de la superficie, de tal manera que la secuencia en que se encuentren los materiales puede influir en la captura y detección del CO_2 , por ejemplo, en este caso la secuencia ZnO/CuO probablemente posee una polarización de superficie más favorable, por lo que la sensibilidad aparente es mayor en este caso [19, 41, 106].

- Muestra F - ZnO/NiO: arrojó mejores resultados a los 75 °C, disminuyendo la resistencia del material de detección al entrar en contacto con el CO₂.
 - F1: sin irradiación no presentó variación en la resistencia, por lo que no fue posible determinar el porcentaje de sensibilidad aparente ni los tiempos involucrados en el proceso de detección. Posteriormente, al irradiar la superficie, se obtuvo una sensibilidad aparente de hasta 6.5 % con tiempos de respuesta y recuperación de 3.6 y 3.2 min, respectivamente.
 - F2: nuevamente, sin irradiación no se obtuvo ninguna señal que determinara la detección del CO₂, las variaciones fueron obtenidas una vez que se empleó la irradiación en donde la sensibilidad aparente fue de 2.6 % con un tiempo de respuesta de 6.8 min y un tiempo de recuperación de 0.5.

En este caso, al comparar los resultados obtenidos entre la muestra F1 y F2 en las mediciones con UV-A se puede observar que en el primero de estos es donde se obtuvo una mejor sensibilidad aparente, tiempo de respuesta y recuperación, lo cual se puede adjudicar a lo antes mencionado para el caso de la muestra C2, en donde las NP's no presentan mejoras al rendimiento de detección bajo ciertas condiciones.

De acuerdo con estos resultados, la muestra se comporta como un semiconductor de tipo p ante la presencia de un gas oxidante, es decir, se invierte la respuesta en comparación con los resultados obtenidos para la muestra B, esto se debe a que en la mono-capa se tienen una menor cantidad de portadores de carga, lo que hace que la conductividad sea baja y una vez que entra en contacto con el gas, pues esta disminuye aún más, haciendo que la resistencia aumente, por otro lado en el caso de la muestra F, la interfaz entre los dos materiales (ZnO y NiO) puede influir en las propiedades eléctricas y la respuesta del sensor, tanto el ZnO como el NiO pueden interactuar con el gas de prueba pero dichas interacciones son distintas, en este caso, aunque el CO₂ no interaccione directamente con el ZnO, este último puede interferir en la adsorción sobre el NiO por medio del aumento de portadores de carga, haciendo que la conductividad sea mayor y en consecuencia la resistencia disminuya, invirtiendo así en comportamiento de la resistencia en comparación con el que se obtiene al realizar la detección con mono-capas [41, 107].

Tabla 8.8: Mejores resultados obtenidos para detección de CO₂ con películas multicapa a diferentes temperaturas.

Muestra	Parámetros	Sin UV-A	Con UV-A
D1 CuO/ZnO	T (°C)	200	200
	S (%)	5.3±1.1↓	7.7±1.3↓
	t _{resp} (min)	1.8±0.7	15.1±2.9
	t _{rec} (min)	0.8±0.1	1.2±0.5
D2 CuO/ZnO/Pt	T (°C)	200	200
	S (%)	0.9±0.2↓	2.2±0.9↓
	t _{resp} (min)	0.5±0.1	0.6±0.1
	t _{rec} (min)	1.1±0.5	1.3±0.5
E1 ZnO/CuO	T (°C)	300	300
	S (%)	Nd	3.3±0.7↑
	t _{resp} (min)	Nd	14.9±3.8
	t _{rec} (min)	Nd	3.4±1.1
E2 ZnO/CuO/Pt	T (°C)	300	300
	S (%)	31.6±2.7↑	40.9±7.8↑
	t _{resp} (min)	1.7±0.5	1.9±0.5
	t _{rec} (min)	7.8±1.3	8.5±2.2
F1 ZnO/NiO	T (°C)	Nd	75
	S (%)	Nd	6.5±1.6↓
	t _{resp} (min)	Nd	3.6±1.5
	t _{rec} (min)	Nd	3.2±1.3
F2 ZnO/NiO/Pt	T (°C)	Nd	75
	S (%)	Nd	2.6±1.1↓
	t _{resp} (min)	Nd	6.8±2.5
	t _{rec} (min)	Nd	0.5±0.1

En general, los resultados obtenidos dentro de esta etapa fueron buenos a temperaturas menores a las habituales, permitiendo detecciones a 300, 200, 100 y hasta 75 °C, lo cual da buenos indicios de las propiedades de los materiales al ser empelados ante la aplicación planteada.

8.5.2. Resultados de detección de CO₂ de la segunda etapa: ciclos.

Una vez obtenidas las mediciones de diferentes temperaturas y después de haber seleccionado aquella en la cual se obtuvieron los mejores resultados, las muestras fueron sometidas a 3 ciclos, en donde las condiciones de medición se mantuvieron iguales a las utilizadas en la primera etapa, esto con la finalidad de corroborar que el comportamiento de la resistencia para cada muestra es reproducible, los resultados promedio obtenidos son mostrados en las Tablas 8.9 y 8.10.

De acuerdo con los resultados obtenidos para las monocapas antes y después de colocar sobre estas las nanopartículas se puede observar que:

- La muestra A1 se mantuvo sin detectar la presencia de CO₂ cuando la superficie no era irradiada con la luz UV-A, sin embargo, al implementar esta condición, la sensibilidad aparente se mantuvo similar en comparación con la primera etapa de mediciones, mientras que el promedio de los tiempos de respuesta y recuperación disminuyeron en aproximadamente 2 min. Por su parte, la

muestra A2 mejoro su sensibilidad aparente promedio al someterla a la medición de ciclos, para este parámetro tanto con UV-A como sin ella, los promedios arrojaron valores muy similares, mismos que rondan en un 24 %, en esta muestra, el tiempo de respuesta fue mayor en el caso de la prueba sin irradiación, pero el tiempo de recuperación fue menor al irradiar la superficie.

- La muestra B1, aumento en aproximadamente un 9 % de su sensibilidad aparente al obtener los promedios tanto con y sin irradiación respecto a la medición a diferentes temperaturas, sin embargo, los tiempos promedio de respuesta y recuperación también se vieron afectados en esta medición de ciclos en donde para ambos casos se tuvieron tiempos mayores a los obtenidos anteriormente. Para este caso, los mejores resultados de sensibilidad aparente y tiempo de recuperación se obtuvieron al hacer la medición con UV-A mientras que el tiempo de respuesta es menor sin usar la irradiación. En cuanto a la muestra B2 la sensibilidad aparente en ciclos aumento solo en un 4 % para las mediciones con y sin UV-A mientras que, para ambos casos, los tiempos disminuyeron. No obstante, se obtuvieron mejores resultados de esta muestra con las NP's cuando se irradio al momento de la medición.
- En el caso de la muestra C1, los promedios de sensibilidad aparente tanto con UV-A como sin ella fueron valores muy aproximados a los obtenidos en la primera medición, la variación más notoria para esta muestra fue en los tiempos de respuesta y recuperación al medirla sin la aplicación de UV-A en la superficie a diferentes temperaturas estos valores fueron mayores a los 10 min, mientras que para esta medición el promedio dio valores menores a los 10 min. Respecto a la muestra C2 nuevamente no hubo detección sin irradiar la superficie y en el caso en donde se implementó la irradiación la sensibilidad aparente promedio estuvo 1.1 % por encima del valor obtenido en la primera medición, así mismo, el tiempo de respuesta promedio fue menor que en la medición a diferentes temperaturas, no obstante, el tiempo de recuperación promedio fue menor en 1.1 min que el mostrado en la Tabla 8.7.

Tabla 8.9: Promedio de resultados obtenidos ante el monitoreo de CO₂ con películas mono-capa durante ciclos.

Muestra	Parámetros	Sin UV-A	Con UV-A
A1 CuO	T (°C)	Nd	300
	S (%)	Nd	13.3±1.2↑
	t _{resp} (min)	Nd	3.1±0.8
	t _{rec} (min)	Nd	3.6±1.1
A2 CuO/Pt	T (°C)	300	300
	S (%)	24.8±0.1↑	24.6±2.2↑
	t _{resp} (min)	2.1±0.1	5.3±0.9
	t _{rec} (min)	3.5±0.2	3.1±0.1
B1 NiO	T (°C)	300	300
	S (%)	49.5±2.7↑	64.3±5.2↑
	t _{resp} (min)	2.5±0.3	3.5±1.1
	t _{rec} (min)	1.4±0.1	0.8±0.1
B2 NiO/Pt	T (°C)	300	300
	S (%)	31.3±0.5↑	39.2±4.7↑
	t _{resp} (min)	4.5±0.8	6.1±1.7
	t _{rec} (min)	0.7±0.1	0.5±0.1
C1 ZnO	T (°C)	100	100
	S (%)	7.8±2.3↓	0.7±0.1↓
	t _{resp} (min)	6.1±2.1	4.2±3.1
	t _{rec} (min)	8.2±1.7	0.3±0.1
C2 ZnO/Pt	T (°C)	Nd	100
	S (%)	Nd	2.5±0.2↓
	t _{resp} (min)	Nd	6.2±3.7
	t _{rec} (min)	Nd	0.8±0.3

Posteriormente, se llevaron a cabo las mediciones de ciclos para las muestras multi-capas antes y después de añadir en la superficie las nanopartículas de metal, en donde de acuerdo con los resultados se puede ver que:

- La muestra D1 se mantuvo un tanto constante en su sensibilidad aparente con y sin irradiación, respecto a la medición a diferentes temperaturas, sin embargo, el tiempo de respuesta aumento en el caso de la medición sin irradiación, pero disminuyo en el promedio de la prueba con irradiación. No obstante, la muestra D2 de igual manera mantuvo constante el promedio de su sensibilidad aparente en comparación la obtenida en la primera medición, sin embargo, los promedios de tiempos de respuesta y recuperación si se vieron afectados en ambos casos aumentando su valor en por lo menos 1 min.
- En cuanto a la muestra E1 esta se mantuvo sin mostrar detección cuando no era irradiada, mientras que al someterla al proceso de irradiación durante la detección de CO₂ el promedio de sensibilidad aparente aumentó en un 1.6 %, en cambio, el tiempo de respuesta promedio disminuyó considerablemente al igual que el tiempo de recuperación. En el caso de la muestra E2, la detección se llevó a cabo tanto con irradiación como sin ella, mejorando los valores promedio en comparación con los de la primera medición, sin embargo, a pesar de esta mejora, se vieron afectados los tiempos de respuesta y recuperación, puesto que, para esta medición, los promedios fueron mayores a los obtenidos anteriormente.

- Respecto a la muestra F1, esta no presentó detección sin irradiación, pero con ella, el promedio de sensibilidad aparente aumentó al igual que el valor del tiempo de respuesta, mientras que el tiempo de recuperación promedio disminuyó en al menos 1.4 min. Finalmente, para la medición de la muestra F2, no fue posible detectar la presencia del gas de prueba cuando la muestra no contaba con la irradiación en la superficie, mientras que al irradiarla el promedio de sensibilidad aparente y tiempo de respuesta disminuyeron, caso contrario a lo sucedido con el promedio de tiempo de recuperación el cual aumentó en comparación con el valor obtenido para en la primera medición.

Tabla 8.10: Promedio de resultados obtenidos ante el monitoreo de CO₂ con películas multicapa durante ciclos

Muestra	Parámetros	Sin UV-A	Con UV-A
D1 CuO/ZnO	T (°C)	200	200
	S (%)	5.7±0.2↓	7.4±1.4↓
	t _{resp} (min)	4.7±2.1	5.5±1.4
	t _{rec} (min)	2.3±1.2	2.8±1.3
D2 CuO/ZnO/Pt	T (°C)	200	200
	S (%)	0.9±0.1↓	2.2±0.5↓
	t _{resp} (min)	2.5±0.6	2.6±2.3
	t _{rec} (min)	2.7±0.8	3.8±1.2
E1 ZnO/CuO	T (°C)	Nd	300
	S (%)	Nd	4.9±2.1↑
	t _{resp} (min)	Nd	3.2±1.3
	t _{rec} (min)	Nd	1.7±0.5
E2 ZnO/CuO/Pt	T (°C)	300	300
	S (%)	33.4±4.3↑	38.5±0.5↑
	t _{resp} (min)	6.4±0.6	4.3±2.7
	t _{rec} (min)	8.3±1.1	8.3±1.7
F1 ZnO/NiO	T (°C)	Nd	75
	S (%)	Nd	11.8±2.1↓
	t _{resp} (min)	Nd	6.3±0.2
	t _{rec} (min)	Nd	1.8±0.3
F2 ZnO/NiO/Pt	T (°C)	Nd	75
	S (%)	Nd	2.1±0.4↓
	t _{resp} (min)	Nd	0.8±0.2
	t _{rec} (min)	Nd	1.1±0.4

En general, la sensibilidad aparente promedio para la mayoría de los casos se mantuvo dentro del mismo rango en comparación con los valores obtenidos en las mediciones a diferentes temperaturas, sin embargo, los tiempos de respuesta y recuperación fueron los que más se vieron modificados, esto puede deberse a que cuando se realiza una sola medición, el material sensor necesita adaptarse inicialmente a las condiciones del ambiente y al gas específico presente en ese momento, lo que en consecuencia puede tomar un mayor tiempo, generando así tiempos de respuesta más largos; posteriormente, una vez que el material se adapta puede detectar con mayor rapidez, por lo tanto, cuando se realizan dos o más mediciones bajo las mismas condiciones el material ya está adaptado a estas y no es necesario pasar por el mismo proceso de ajuste inicial. Como resultado, los tiempos tanto de respuesta como de recuperación pueden ser más cortos en comparación con los resultados de una sola medición, es

decir, una vez que el material de detección se ha adaptado, los resultados obtenidos suelen ser más consistente en cada medición.

8.5.3. Resultados de detección de CO₂ de la tercera etapa: diferentes concentraciones.

La última medición consistió en mantener constante la temperatura obtenida en la primera etapa, pero variar la concentración de CO₂ dentro de la cámara Linkam. Las concentraciones (% vol.) a las cuales se realizaron dichas mediciones fueron con 3 %, 1 %, 0.5 % y 0.1 %. Las Tablas 8.11 y 8.12 muestran los resultados obtenidos bajo dichas condiciones.

En el caso de las muestras mono-capa, antes y después de agregar las nanopartículas en la superficie; los resultados obtenidos arrojaron lo siguiente:

- Muestra A - CuO: Mediciones realizadas a 300 °C, mostraron un aumento en la resistencia cuando el material entró en contacto con el gas de prueba.
 - A1: Antes de colocar las nanopartículas sobre esta muestra de CuO, se realizó la medición sin y con irradiación, donde para el primer caso no fue posible detectar la presencia del CO₂ a ninguna concentración, mientras que en el caso de la medición con irradiación la máxima cantidad de gas detectada fue de 3 % y la mínima de 0.1 %, en este caso, los tiempos de respuesta fueron menores a los 3.5 min mientras que los de recuperación fueron menores a los 3.1 min.
 - A2: Una vez que se añadieron las nanopartículas fue posible detectar la presencia de 3 % y 1 % cuando no se empleo la irradiación, obteniendo valores de sensibilidad aparente de hasta 21.7 %, por su parte, los tiempos de respuesta fueron un tanto largos, rondando alrededor de los 10 min, y los tiempos de recuperación se encontraron por debajo de los 3 min. Por consiguiente, una vez que esta misma muestra fue probada con irradiación UV-A al momento de la medición, las detecciones se llevaron a cabo desde 3 % hasta 0.1 % obteniendo sensibilidad aparente de hasta 25.2 % tiempos de respuesta y recuperación menores a los 5.5 min.

Para esta muestra en particular, la adición de nanopartículas en la superficie permitió la detección de al menos 2 valores diferentes de concentraciones del gas de prueba cuando la superficie no era irradiada, aunado a eso, al irradiar la superficie, la sensibilidad aparente también fue mejor en la mayoría de los casos. Esta mejora es el resultado de la presencia de NP's de metal, las cuales al poseer una mayor relación área-volumen permiten más cantidad de sitios activos para que se lleven a cabo las reacciones químicas que involucra el proceso de sensado. Además, las estructuras metálicas tienen una mayor reactividad superficial, es decir, son más propensas a interactuar con las moléculas de gas objetivo, lo que conduce a una detección más sensible.

- Muestra B - NiO: la medición se realizó a 300 °C, mostrando un aumento en la resistencia al estar en contacto con las diferentes concentraciones de CO₂.
 - B1: los valores obtenidos en cuanto a sensibilidad aparente y tiempos de respuesta y recuperación para las concentraciones de 3 % y 1 % fueron muy similares tanto sin irradiación como con ella, sin embargo, a concentraciones menores como lo fueron 0.5 % y 0.1 % se obtuvieron mejores parámetros para las mediciones sin irradiación. Una explicación posible queda descrita por el fenómeno de irradiación, el cual al ser empleado por periodos de tiempo prolongados puede acelerar el envejecimiento del material, lo que en consecuencia

podría provocar una degradación de las propiedades del sensor a lo largo del tiempo y afectar así la capacidad del mismo para detectar concentraciones más bajas de CO₂ de manera efectiva [108, 109].

- B2: para esta muestra, los resultados fueron buenos tanto sin irradiación como con ella, puesto que las mediciones lograron la detección de las 4 concentraciones de gas propuestas, sin embargo, los mejores resultados en cuanto la sensibilidad aparente fueron obtenidos cuando la muestra era irradiada, además, en los tiempos de respuesta y recuperación se presentaron menores valores en general cuando la muestra no contaba con la activación de la luz UV-A.

Por otra parte, al comparar los resultados de la muestra B1 con los obtenidos en B2, se puede observar que en el caso de la medición sin irradiación, los resultados de S%, t_{resp} y t_{rec} , fueron mejores en la medición donde la muestra aun no tenía las nanopartículas, así mismo, para el caso de las mediciones con dichas muestras pero empleando la irradiación, se observa que la sensibilidad aparente fue mejor en la mayoría de los casos de la muestra B2, sin embargo, en esta misma muestra los tiempos de respuesta y recuperación también fueron mayores.

Los fenómenos aquí mencionados se adjudican a los procesos descritos anteriormente con las mediciones pasadas, ya sea para muestras mono o multi-capa, en donde para algunos casos la adición de NP's resulta ventajosa al igual que la irradiación con la luz UV-A, sin embargo, en otros casos estos procesos en lugar de presentar ventajas generan desventajas para ciertos parámetros, donde para el caso de las NP's esto puede deberse a una poca cantidad de nanopartículas o a dimensiones mayores de las mismas, así mismo, las nanopartículas de metal pueden degradarse con el tiempo debido a la exposición a la luz UV-A o incluso con las condiciones del ambiente, lo que hace que estas pierdan su capacidad para mejorar la sensibilidad aparente del sensor. En lo que respecta a la irradiación, esta puede no beneficiar los procesos de detección debido a que la energía de los fotones puede no ser la adecuada para promover las reacciones químicas necesarias, o bien, puede desencadenar reacciones no deseadas en la superficie del semiconductor, lo que podría interferir con la detección de gases.

- Muestra C-ZnO: las mediciones de las diversas concentraciones fueron realizadas empleando una temperatura de 100 °C para el caso de esta muestra de ZnO, en donde al entrar en contacto la superficie con el gas de prueba la resistencia del material de detección presentó una disminución. Los resultados obtenidos para estas mediciones fueron los siguientes:
 - C1: bajo las condiciones que se presentan en la Tabla 8.11 para la superficie únicamente con la película de ZnO, se llevaron a cabo detecciones de 3 %, 1 % y 0.5 % sin y con UV-A, es decir, la concentración de 0.1 % no fue detectada. Además, la sensibilidad aparente y en su mayoría los tiempos de respuesta y recuperación fueron mejores sin emplear la irradiación a la superficie.
 - C2: una vez que se agregaron las NP's de metal a la superficie de ZnO, la detección sin irradiación no mostró respuesta para ninguna de las 4 concentraciones propuestas, sin embargo, al emplear la radiación UV-A, fue posible detectar concentraciones de 3 %, 1 % y hasta 0.5 % en donde los tiempos de respuesta fueron menores a los 3.3 min, mientras que los tiempos de recuperación se mostraron por debajo de los 1.5 min.

En este caso en particular se observa que sin irradiación los resultados son mejores cuando no se tiene las NP's, mientras que la adición de estas resulta ventajoso cuando se emplea también la radiación UV-A.

Tabla 8.11: Resultados obtenidos ante el monitoreo de CO₂ con películas mono-capa a diferentes concentraciones.

Muestra	Parámetro	Sin UV-A				Con UV-A			
		300				300			
A1 CuO	T (°C)	300				300			
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	15.8±1.7↑	14.9±1.4↑	7.1±0.9↑	4.2±0.2↑
	t _{resp} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	3.6±1.1	2.2±1.1	1.5±0.5	1.6±0.5
	t _{rec} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	2.1±0.8	1.5±0.5	3.1±0.5	2.9±0.5
A2 CuO/Pt	T (°C)	300				300			
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	21.7±2.8↑	16.6±1.7↑	Nd	Nd	25.2±2.8↑	16.5±1.3↑	6.1±0.8↑	6.3±0.3↑
	t _{resp} (min)	10.8±2.1	5.3±1.1	Nd	Nd	5.3±1.3	4.9±0.9	3.9±0.5	5.1±0.9
	t _{rec} (min)	2.7±0.9	2.9±1.1	Nd	Nd	5.3±3.2	2.2±1.1	4.7±0.8	4.5±0.5
B1 NiO	T (°C)	300				300			
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	34.5±2.7↑	13.4±1.3↑	5.9±0.8↑	4.6±0.5↑	35.6±3.3↑	3.2±1.2↑	1.2±0.9↑	1.4±0.5↑
	t _{resp} (min)	1.8±0.5	0.5±0.1	1.2±0.8	2.7±1.1	2.2±1.1	0.8±0.3	1.2±0.5	2.3±0.5
	t _{rec} (min)	1.2±0.5	5.4±1.7	1.9±0.8	0.8±0.5	1.2±0.9	2.6±1.1	1.2±0.5	1.5±0.3
B2 NiO/Pt	T (°C)	300				300			
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	26.6±3.7↑	8.4±1.1↑	4.1±0.9↑	4.1±0.5	37.5±8.4↑	10.6±2.1↑	7.1±1.2↑	5.1±0.7↑
	t _{resp} (min)	6.8±1.3	13.6±4.8	18.7±4.3	5.2±2.1	7.1±2.4	5.9±1.3	14.7±2.9	5.8±1.7
	t _{rec} (min)	1.5±0.8	0.8±0.1	0.2±0.1	1.2±0.5	2.7±1.1	1.2±0.3	3.6±1.4	4.4±2.1
C1 ZnO	T (°C)	100				100			
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	6.6±1.2↓	6.2±0.9↓	3.7±0.3↓	Nd	0.8±0.1↓	0.3±0.1↓	0.2±0.1↓	Nd
	t _{resp} (min)	0.7±0.1	1.5±0.9	4.2±1.3	Nd	8.9±2.4	3.6±1.3	3.6±1.7	Nd
	t _{rec} (min)	Nd	0.3±0.1	3.7±1.1	Nd	0.4±0.1	4.6±1.4	0.3±0.1	Nd
C2 ZnO/Pt	T (°C)	100				100			
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	3.1±1.2↓	1.9±0.7↓	1.4±0.4↓	Nd
	t _{resp} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	3.3±1.2	1.1±0.5	1.1±0.5	Nd
	t _{rec} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	1.5±0.9	1.3±0.5	1.1±0.5	Nd

Posteriormente, las muestras multicapa también fueron decoradas con NP's de Pt, por lo que en la Tabla 8.12 se presentan las mediciones obtenidas para dichas muestras ante la presencia de diversas concentraciones de gas, antes y después de ser adicionadas las nanoestructuras de metal y con y sin irradiación UV-A en la superficie.

- D - CuO/ZnO: las mediciones en este caso fueron realizadas a 200 °C mostrando una disminución en la resistencia al realizar la prueba de detección de CO₂.
 - D1: sin irradiación fue posible detectar la presencia de las 4 concentraciones de gas de prueba, de igual manera al irradiar la superficie, a 3 % la sensibilidad aparente fue mejor con irradiación, sin embargo, sin irradiación las 3 concentraciones restantes fueron las que presentaron mejores resultados en cuanto a este parámetro. No obstante, los tiempos de respuesta y recuperación fueron en su mayoría mejores al emplear la luz UV-A sobre la superficie del material de detección.
 - D2: la medición sin irradiación mostró valores no mayores al 1.7 % en concentraciones del 3 % mientras que a las demás concentraciones propuestas la sensibilidad aparente se encontró entre los 1.2 y 0.9 %, en cuanto a los tiempos de respuesta estos fueron menores a los 4.5 min, y menores a los 5.5 para el caso del tiempo de recuperación. Una vez que se irradió la superficie, se tuvo mejora en cuanto a las sensibilidades aparentes obtenidas en las diferentes concentraciones en donde S% aumentó en la mayoría de los casos mientras que en otro (como en la concentración de 1000 ppm) se mantuvo constante, aunado a esto, los tiempos de respuesta fueron mayores al usar UV-A, y el tiempo de recuperación solo aumentó en la detección de 30000 ppm.

Para esta muestra, se puede determinar que en su mayoría los mejores parámetros fueron obtenidos cuando la muestra únicamente estaba conformada por las capas de los diferentes óxidos de metal y al ser irradiada con la luz UV-A.

- E - ZnO/CuO: la resistencia del material de detección en este caso se incrementó al estar en contacto con el CO₂, además las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 300 °C, misma que fue determinada gracias a la medición 1. Para este caso los resultados fueron los siguientes:
 - E1: al no irradiar la superficie, nuevamente en esta muestra no fue posible obtener resultado alguno a ninguna de las concentraciones planteadas, sin embargo, una vez que la muestra fue irradiada, se pudo detectar la presencia de 3 concentraciones diferentes de CO₂. En este caso, las sensibilidades aparentes fueron disminuyendo conforme se modificaba a menores concentraciones de gas de prueba, por otra parte, los tiempos de respuesta y recuperación se incrementaron conforme la concentración era menor.
 - E2: al agregar las NP's a la superficie y realizar la medición sin UV-A, fue posible detectar la presencia de las 4 concentraciones diferentes de CO₂ en donde a medida que se disminuía la concentración también lo hacía el porcentaje de sensibilidad aparente, para este caso, los tiempos de respuesta y recuperación no siguieron un patrón de incremento o decremento según la concentración de gas. Por consiguiente, al medir la detección de las diferentes concentraciones, pero haciendo uso de la irradiación la sensibilidad aparente aumento en comparación con los valores obtenidos para la medición sin UV-A. De igual manera, el parámetro S% disminuyó a medida que se reduce la concentración del gas, mientras que los tiempos de respuesta fueron en aumento, así como los tiempos de recuperación en los 3 primeros casos de concentraciones distintas.

De acuerdo con los resultados obtenidos para esta muestra es posible determinar que en esta ocasión tanto la adición de las NP's como el uso de activación de la superficie con UV-A resultaron ventajosa al momento de la detección del CO₂, permitiendo alcanzar porcentajes de sensibilidad aparente de hasta 11 % para concentraciones de 0.1 %.

- F - ZnO/NiO: las mediciones para esta muestra realizadas a 75 °C indican que la resistencia del material disminuyó una vez que entró en contacto con el CO₂.
 - F1: sin irradiación no fue posible realizar la detección de ninguna concentración de CO₂ con esta muestra, en cambio, al irradiarla se detectó la presencia de concentraciones de 3 % y 1 % obteniendo sensibilidades aparentes de 6.3 y 1.3 %, respectivamente. Respecto a los tiempos de respuesta estos fueron menores a 1 min para ambos casos, mientras que los tiempos de recuperación rondaron entre los 1.3 y 1.6 min.
 - F2: nuevamente sin irradiación no hubo cambios notables en la variación de la resistencia, por lo que no fue posible determinar el porcentaje de sensibilidad aparente ni los tiempos involucrados en el proceso de detección, no obstante, al aplicar la irradiación, la detección se llevó a cabo únicamente para las concentraciones de 30000 y 10000 ppm obteniendo S % de 3.9 y 2.1, respectivamente. Bajo estas condiciones los tiempos de respuesta disminuyeron, mientras que los tiempos de recuperación aumentaron al disminuir dicha concentración.

Al comparar los resultados con irradiación de las muestras F1 y F2 es evidente que la mejor sensibilidad aparente fue obtenida en la medición de F1 al igual que menores valores para los tiempos de respuesta, sin embargo, en F2 los tiempos de recuperación fueron más cortos. En este caso la adición de NP's no resulta del todo ventajosa, sin embargo, la irradiación con luz UV-A, si hace posible la detección del gas en cuestión.

Tabla 8.12: Resultados obtenidos ante el monitoreo de CO₂ con películas multi-capa a diferentes concentraciones.

Muestra	Parámetro	Sin UV-A				Con UV-A			
		200				200			
D1 CuO/ZnO	T (°C)								
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	6.2±1.3↓	5.2±1.3↓	3.9±1.3↓	2.2±1.1↓	7.5±2.1↓	3.5±1.2↓	2.5±1.3↓	1.1±0.1↓
	t _{resp} (min)	0.4±0.1	1.2±0.9	1.9±0.5	2.3±0.7	1.1±0.9	0.4±0.1	1.9±0.9	3.1±0.9
	t _{rec} (min)	7.2±2.1	6.5±1.7	5.8±1.7	2.9±0.5	5.8±1.5	5.4±1.8	4.3±1.6	2.1±0.8
D2 CuO/ZnO /Pt	T (°C)								
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	1.7±0.9↓	1.2±0.3↓	1.3±0.7↓	0.9±0.1↓	3.5±1.3↓	1.9±0.5↓	1.4±0.1↓	0.9±0.1↓
	t _{resp} (min)	4.2±1.6	0.8±0.1	0.9±0.2	2.1±1.3	8.5±2.7	1.2±0.5	1.5±0.4	0.9±0.1
	t _{rec} (min)	0.9±0.1	1.6±0.5	5.1±0.5	2.2±1.1	9.9±2.6	1.2±0.3	1.2±0.5	1.2±0.7
E1 ZnO/CuO	T (°C)								
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	4.7±1.3↑	1.7±0.3↑	1.1±0.3↑	Nd
	t _{resp} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	0.4±0.1	2.1±1.1	1.6±1.1	Nd
	t _{rec} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	0.3±0.1	1.9±0.6	1.2±0.3	Nd
E2 ZnO/CuO /Pt	T (°C)								
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	36.1±5.9↑	27.9±4.9↑	23.4±4.8↑	10.8±1.3↑	38.6±3.9↑	29.4±3.3↑	24.2±3.1↑	11.9±4.5↑
	t _{resp} (min)	3.6±1.2	1.8±0.5	4.6±1.6	2.7±0.5	1.9±0.6	3.7±1.1	3.6±0.6	5.8±0.7
	t _{rec} (min)	1.9±0.9	7.4±1.9	5.1±2.1	2.2±0.5	8.4±3.4	8.5±0.5	9.2±4.2	7.1±1.6
F1 ZnO/NiO	T (°C)								
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	6.1±1.8↓	1.3±0.3↓	Nd	Nd
	t _{resp} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	0.5±0.1	0.3±0.1	Nd	Nd
	t _{rec} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	1.3±0.5	1.6±0.5	Nd	Nd
F2 ZnO/NiO /Pt	T (°C)								
	C (ppm)	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000
	S (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	3.9±1.1↓	2.1±1.1↓	Nd	Nd
	t _{resp} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	1.8±0.5	0.3±0.1	Nd	Nd
	t _{rec} (min)	Nd	Nd	Nd	Nd	0.2±0.1	0.5±0.1	Nd	Nd

En general, el que una muestra no sea capaz de detectar ciertas concentraciones de CO_2 , generalmente se debe a que, aunque los materiales semiconductores pueden ser sensibles a ciertas especies gaseosas, su sensibilidad aparente puede ser limitada en el rango de concentraciones bajas de CO_2 . Esto puede deberse a la falta de sitios activos en la superficie del material para la adsorción de CO_2 o a una baja eficiencia en la conversión de los cambios en la superficie en señales detectables. Otro aspecto a considerar es la temperatura de operación la cual para ciertos materiales puede encontrarse por debajo de la requerida para llevar a cabo la detección de bajas concentraciones del gas de prueba en cuestión.

Aunado a lo anterior, el diseño del sensor puede influir en su capacidad para detectar concentraciones bajas de CO_2 . Por ejemplo, la disposición de los electrodos, la geometría de la superficie del material semiconductor y la técnica de fabricación pueden afectar la sensibilidad aparente y selectividad del sensor.

Por otra parte, todas las muestras permitieron llevar a cabo diferentes detecciones empleando concentraciones de CO_2 que van desde las 1000 ppm hasta las 30000 ppm, mismas que para diferentes entornos ya resultan ser concentraciones dañinas. Dichos resultados (Tabla 8.13) permiten establecer la relación entre el valor de la resistencia obtenida a cada una de las diferentes concentraciones, misma que se describe por medio de la Ley de Potencia presentada anteriormente.

Tabla 8.13: Variación de la resistencia de las muestras a diferentes concentraciones.

Muestra	Concentraciones (ppm)									
	30000	10000	5000	1000	30000	10000	5000	1000	5000	1000
	Con UV-A					Sin UV-A				
A1	$1.6 \times 10^{13} \pm$	$1.7 \times 10^{13} \pm$	$1.4 \times 10^{13} \pm$	$1.3 \times 10^{13} \pm$	$4.7 \times 10^{13} \pm$	$4.2 \times 10^{13} \pm$	$4.1 \times 10^{13} \pm$	$4.2 \times 10^{13} \pm$	$4.1 \times 10^{13} \pm$	$3.9 \times 10^{13} \pm$
CuO	1.1×10^{12}	1.2×10^2	1.2×10^{12}	1.1×10^{12}	5.7×10^{12}	5.6×10^{12}	5.4×10^{12}	5.6×10^{12}	5.4×10^{12}	5.2×10^{12}
A2	$3.1^{13} \pm$	$5.9 \times 10^{13} \pm$	$6.4 \times 10^{13} \pm$	$7.6 \times 10^{13} \pm$	$1.9 \times 10^{14} \pm$	$8.3 \times 10^{13} \pm$	$1.6 \times 10^{14} \pm$	$8.3 \times 10^{13} \pm$	$1.6 \times 10^{14} \pm$	$2.3 \times 10^{14} \pm$
CuO/Pt	1.7×10^{12}	4.3×10^{12}	6.5×10^{12}	9.2×10^{12}	1.2×10^{13}	2.9×10^{12}	5.4×10^{13}	2.9×10^{12}	5.4×10^{13}	7.1×10^{13}
B1	$8.5 \times 10^{11} \pm$	$8.8 \times 10^{11} \pm$	$9.1 \times 10^{11} \pm$	$9.3 \times 10^{11} \pm$	$1.2 \times 10^{12} \pm$	$1.2 \times 10^{12} \pm$	$1.4 \times 10^{12} \pm$	$1.2 \times 10^{12} \pm$	$1.4 \times 10^{12} \pm$	$1.4 \times 10^{12} \pm$
NiO	3.7×10^{10}	1.7×10^{10}	8.9×10^9	6.6×10^9	5.6×10^{10}	1.7×10^{10}	5.7×10^{10}	1.7×10^{10}	5.7×10^{10}	3.4×10^{10}
B2	$4.6 \times 10^{10} \pm$	$4.5 \times 10^{10} \pm$	$4.7 \times 10^{10} \pm$	$4.7 \times 10^{10} \pm$	$4.3 \times 10^{10} \pm$	$3.4 \times 10^{10} \pm$	$4.3 \times 10^{10} \pm$	$3.4 \times 10^{10} \pm$	$4.3 \times 10^{10} \pm$	$4.5 \times 10^{10} \pm$
NiO/Pt	1.1×10^9	2.1×10^9	8.6×10^8	7.1×10^8	6.2×10^9	3.5×10^9	1.5×10^9	3.5×10^9	1.5×10^9	1.1×10^9
C1	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.3 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.3 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$4.9 \times 10^{12} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$4.9 \times 10^{12} \pm$	$5.7 \times 10^{12} \pm$
ZnO	1.3×10^{10}	5.5×10^{10}	2.1×10^9	1.4×10^9	7.3×10^9	1.1×10^{10}	1.5×10^{10}	1.1×10^{10}	1.5×10^{10}	2.1×10^{10}
C2	$2.7 \times 10^{11} \pm$	$3.1 \times 10^{11} \pm$	$3.4 \times 10^{11} \pm$	$3.6 \times 10^{11} \pm$	$3.7 \times 10^{12} \pm$	$4.3 \times 10^{12} \pm$	$4.7 \times 10^{12} \pm$	$4.3 \times 10^{12} \pm$	$4.7 \times 10^{12} \pm$	$5.1 \times 10^{12} \pm$
ZnO/Pt	1.9×10^{10}	4.7×10^9	8.2×10^9	6.1×10^9	1.1×10^{11}	9.7×10^{10}	9.6×10^{10}	9.7×10^{10}	9.6×10^{10}	9.2×10^{10}
D1	$1.8 \times 10^{11} \pm$	$1.7 \times 10^{11} \pm$	$1.7 \times 10^{11} \pm$	$1.6 \times 10^{11} \pm$	$2.3 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.2 \times 10^{11} \pm$	$2.1 \times 10^{11} \pm$
CuO/ZnO	5.2×10^9	2.9×10^9	1.8×10^9	7.5×10^8	8.1×10^9	5.3×10^9	3.7×10^9	5.3×10^9	3.7×10^9	2.1×10^9
D2	$1.1 \times 10^{11} \pm$	$1.1 \times 10^{11} \pm$	$1.1 \times 10^{11} \pm$	$1.1 \times 10^{11} \pm$	$1.4 \times 10^{11} \pm$	$1.5 \times 10^{11} \pm$	$1.6 \times 10^{11} \pm$	$1.5 \times 10^{11} \pm$	$1.6 \times 10^{11} \pm$	$1.6 \times 10^{11} \pm$
CuO/ZnO/Pt	7.1×10^9	5.1×10^8	5.5×10^8	5.4×10^8	4.2×10^9	1.7×10^9	1.2×10^9	1.7×10^9	1.2×10^9	7.8×10^8
E1	$2.3 \times 10^{11} \pm$	$2.4 \times 10^{11} \pm$	$2.6 \times 10^{11} \pm$	$2.7 \times 10^{11} \pm$	$1.5 \times 10^{11} \pm$	$1.6 \times 10^{11} \pm$	$1.8 \times 10^8 \pm$	$1.6 \times 10^{11} \pm$	$1.8 \times 10^8 \pm$	$1.9 \times 10^{11} \pm$
ZnO/CuO	7.7×10^9	8.6×10^9	1.5×10^{10}	1.6×10^{10}	2.6×10^{10}	2.2×10^{10}	1.1×10^{10}	2.2×10^{10}	1.1×10^{10}	8.1×10^9
E2	$6.3 \times 10^{11} \pm$	$5.1 \times 10^{11} \pm$	$4.3 \times 10^{11} \pm$	$8.9 \times 10^{10} \pm$	$2.3 \times 10^{12} \pm$	$1.5 \times 10^{12} \pm$	$1.3 \times 10^{12} \pm$	$1.5 \times 10^{12} \pm$	$1.3 \times 10^{12} \pm$	$1.1 \times 10^{12} \pm$
ZnO/CuO/Pt	9.1×10^{10}	7.7×10^{10}	5.1×10^{10}	6.3×10^9	7.7×10^{11}	1.9×10^{11}	1.4×10^{11}	1.9×10^{11}	1.4×10^{11}	7.4×10^{10}
F1	$5.6 \times 10^8 \pm$	$3.9 \times 10^8 \pm$	$3.3 \times 10^8 \pm$	$2.8 \times 10^8 \pm$	$5.2 \times 10^9 \pm$	$5.5 \times 10^9 \pm$	$2.3 \times 10^9 \pm$	$5.5 \times 10^9 \pm$	$2.3 \times 10^9 \pm$	$9.8 \times 10^8 \pm$
ZnO/NiO	1.1×10^7	2.8×10^7	1.6×10^7	1.3×10^7	2.5×10^8	7.1×10^7	2.6×10^7	7.1×10^7	2.6×10^7	1.1×10^6
F2	$1.1 \times 10^{11} \pm$	$9.9 \times 10^{10} \pm$	$1.1 \times 10^{11} \pm$	$1.2 \times 10^{11} \pm$	$1.3 \times 10^{11} \pm$	$1.3 \times 10^{11} \pm$	$1.5 \times 10^{11} \pm$	$1.3 \times 10^{11} \pm$	$1.5 \times 10^{11} \pm$	$9.7 \times 10^{10} \pm$
ZnO/NiO/Pt	3.2×10^9	8.4×10^8	2.4×10^9	3.8×10^9	3.2×10^9	2.7×10^9	1.6×10^9	2.7×10^9	1.6×10^9	8.2×10^8

Respecto a las diferentes muestras, se puede observar de acuerdo con los resultados, que las temperaturas óptimas para cada uno de los óxidos de metal e incluso para las combinaciones de estos; resultan ser variables, sin embargo, en todos los casos, dichas temperaturas son menores a las reportadas en la literatura.

Un caso especial dentro de este trabajo de investigación resulta ser la detección con las configuraciones de las muestras D y E las cuales únicamente intercambian la posición de las capas, es decir D = CuO/ZnO mientras que E = ZnO/CuO, sin embargo a pesar de que se trata de los mismos óxidos los parámetros de sensado (T, S%, t_{resp} , t_{rec}) no son similares, lo cual es una consecuencia de la hetero-unión que se forma, puesto que en el primer de los casos se tiene una formación p-n mientras que en el segundo es n-p. Aunado a esto, los potenciales en el caso de la muestra D van de menor a mayor mientras que en el caso de la muestra E son van de mayor a menor, lo que puede ayudar en la interacción con el gas. Otro aspecto importante a considerar respecto a estas muestras es que aunque esten formadas por los mismos óxidos, en el caso de la muestra D la composición de las capas es de nanopartículas para la capa de CuO y capa continua para el ZnO, mientras que en la muestra E ambas capas son en forma de películas continuas.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante las diferentes mediciones y con las distintas muestras, se puede establecer una tabla comparativa con trabajos similares que se encuentran dentro de la literatura y la presente investigación. Dichas comparaciones se muestran a continuación.

Tabla 8.14: Resultados comparativos de la literatura con los obtenidos en este trabajo.

Óxidos	UV	HR (%)	T (°C)	C (%)	Gas ref.	S (%)	t_{resp} (min)	t_{rec} (min)	Ref.
CuO	No	60	160	0.04	O ₂	5.1	NP	NP	[104]
	No	14	300	0.1	N ₂	4.2	1.6	2.9	E.T
NiO	No	N.P	N.P	1.4	N.P	500	0.7	0.1	[105]
	No	14	300	1	N ₂	13.4	0.5	5.4	E.T
ZnO	No	NP	300	0.1	O ₂	1.13	0.3	0.3	[44]
	No	14	100	0.5	N ₂	3.7	4.2	3.7	E.T
CuO /ZnO	No	NP	375	0.2	N.P	47	0.7	3.6	[19]
	No	14	200	0.1	N ₂	2.2	2.3	2.9	E.T
ZnO /CuO	No	78	Ambiente	1	N.P	48	3	11	[106]
	No	14	300	1	N ₂	27.9	1.8	7.4	E.T
ZnO /NiO	No	NP	Ambiente	0.1	O ₂	0.002	0.3	0.4	[107]
	Si	14	75	0.1	N ₂	1.3	0.3	1.6	E.T

Nota: HR= humedad relativa, T= temperatura de sensado, C= concentración, S= sensibilidad aparente, t_{resp} = tiempo de respuesta, t_{rec} = tiempo de recuperación, NP = No proporcionado, Ref.= referencia, E.T= Este trabajo.

Basados en los datos presentados en la tabla anterior, podemos notar que, en la mayoría de los casos, los valores de sensibilidad aparente encontrados en estudios previamente reportados son superiores. Sin embargo, es importante señalar que los resultados de nuestra investigación se obtuvieron a temperaturas más bajas en comparación con los registros de la literatura. Por otro lado, en algunos casos, los tiempos de respuesta y recuperación de nuestro estudio fueron menores que los descritos en investigaciones anteriores. Además, de los trabajos encontrados en la literatura, todas las mediciones

fueron realizadas empleando aire o mezclas de N_2+O_2 como gas de referencia, el cual tiene un gran impacto al momento de las detecciones, debido a que en las superficies se generan una mayor cantidad de vacancias de O, mismas que posteriormente permiten adsorber una mayor cantidad de moléculas del gas de prueba; sin embargo, en este trabajo se empleó como gas de referencia el nitrógeno, el cual no genera más vacancias de O, por lo que las sensibilidades aparentes son menores.

Un claro ejemplo de la generación de vacancias de O en la superficie se dio al medir la muestra F de este trabajo (a $75\text{ }^\circ\text{C}$) empleando los dos gases de referencia antes mencionados, en el caso de usar N la sensibilidad aparente fue de aproximadamente 6.5 % con tiempos de respuesta y recuperación de 3.6 y 3.2 min, respectivamente; mientras que al usar el O como gas de referencia la sensibilidad aparente aumento hasta un 45.1 % con tiempos de respuesta y recuperación de 11.1 y 9.8 min, respectivamente. A pesar de que la sensibilidad aparente en este caso aumentó en un 38.6 %, los tiempos de respuesta también incrementaron, esto se debe a que en el caso de usar O como gas de referencia, se tiene una mayor cantidad de sitios activos donde pueden adsorberse las moléculas del gas de prueba, al ser esta una mayor cantidad, el tiempo de respuesta incrementa al igual que el tiempo de recuperación, puesto que son más la cantidad de moléculas que deben desorberse de la superficie una vez que se retira del entorno el gas de prueba.

Conclusiones.

Gracias al desarrollo de este trabajo de investigación en el cual el objetivo principal era desarrollar películas delgadas para su aplicación en sensores de gas de baja temperatura; fue posible lograr lo siguiente:

- Sintetizar por medio de la técnica de AACVD diferentes recubrimientos en forma de películas delgadas nanoestructuradas sobre sustratos tanto de BSG como de sílice fundida, para su aplicación en el área de sensores de gas.
- La caracterización de dichas muestras por medio de diversas técnicas como microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectrofotometría UV-Vis, y microscopía de fuerza atómica, por mencionar algunas; permitió conocer sus características y/o propiedades, mismas que intervinieron de manera directa en el proceso de detección de CO₂.
- El empleo de una cámara Linkam, permitió llevar a cabo el estudio de la variación de la resistencia de los diferentes materiales (óxidos) como medida de la sensibilidad aparente de sensado, además por medio de esta prueba, fue posible estimar los principales parámetros que interfieren en la detección de CO₂.
- El implemento de la irradiación UV-A al momento de la detección de CO₂, así como la adición de nanopartículas de metal en la superficie de los materiales mejoraron en la mayoría de los casos, los parámetros de sensado tales como la sensibilidad aparente, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación.
- De acuerdo con los resultados obtenidos en las etapas antes mencionadas, fue posible seleccionar al menos un sistema óxido-metal para ser empleado en el sensado de CO₂.
- Gracias a los resultados obtenidos, fue posible:
 - Realizar detecciones de CO₂ a diferentes temperaturas (desde 75 hasta 300 °C) con las muestras de óxidos de metal y metal noble en sus diferentes configuraciones, bajo estas mediciones, en el caso de la muestra mono-capa de NiO se obtuvieron sensibilidades aparentes de hasta 50.8 % con tiempos de respuesta y recuperación de 7.6 y 0.7 min, respectivamente, a una temperatura de 300 °C mientras se empleaba la irradiación UV-A en la superficie. No obstante, para el caso de las multi-capas en esta medición, se alcanzó una sensibilidad aparente de 40.9 % para la muestra formada por ZnO/CuO/Pt, misma que presentó un tiempo de respuesta de 1.9 min, y 8.5 min para el tiempo de recuperación a una temperatura de 300 °C y con el uso de la irradiación sobre el material de detección.

- Las mediciones a ciclos permitieron corroborar el comportamiento de las capas sensoras al someterse a periodos de prueba bajo las mismas condiciones, en este caso, los mejores valores se obtuvieron en el caso de la muestra mono-capa de NiO después de adicionarle las NP's de Pt, en donde la sensibilidad aparente promedio fue de 39.2 % con tiempos de respuesta y recuperación de 6.1 y 0.5, respectivamente, al medir a 300 °C. Por su parte, en el caso de las multi-capas, el mejor promedio en cuanto a sensibilidad aparente fue obtenido con la muestra CuO/ZnO al adicionar las nanoparticulas de Pt a la superficie y con la irradiación UV, en donde S (%) = 38.5, t_{resp} (min)=4.3 y t_{rec} (min)=8.3 a una temperatura de sensado de 300 °C.
- Determinar los principales parámetros de detección a diferentes concentraciones de gas de prueba (3, 1, 0.5 y 0.1 %), en donde con la muestras de NiO, NiO/Pt, se pudo realizar la detección de las 4 diferentes concentraciones sin hacer uso de la irradiación en la superficie, mientras que en el caso de las multi-capas CuO/ZnO, CuO/ZnO/Pt y ZnO/CuO/Pt fue posible realizar dichas mediciones de las 4 concentraciones haciendo uso de la irradiación UV-A.

Finalmente, se puede concluir que se cumplieron satisfactoriamente todos los objetivos planteados, además, los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación resultaron significativos en cuanto a la obtención de los principales parámetros de sensado con películas delgadas de óxidos de metal a temperaturas menores a las empleadas en la actualidad. No obstante, dichos parámetros aun pueden ser mejorados empleando diversas condiciones, tales como modificando el gas de referencia, dopando los óxidos de metal que conforman el material de detección, modificando la morfología de las muestras, etc.

Recomendaciones y trabajos a futuro.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante el presente trabajo de investigación, resulta importante continuar con la exploración dentro de el ámbito de sensores de gas basados en películas delgadas de óxidos semiconductores y metales nobles, por lo que en trabajos posteriores se pretende:

- Hacer un análisis enfocado específicamente en estudiar los potenciales de superficie y las energías de activación de los diversos materiales utilizados; a través de mediciones de la resistencia eléctrica en función de la temperatura (R vs T).
- Realizar experimentos cuidadosamente diseñados para investigar los potenciales de superficie en respuesta a diferentes concentraciones de CO₂ y condiciones ambientales. Comprender la variación de estos potenciales para entender la interacción entre los óxidos semiconductores y el gas CO₂.
- Analizar las energías de activación de los materiales, mismos que proporcionarán información valiosa sobre los procesos de adsorción y desorción en la superficie de los óxidos semiconductores. Gracias a lo anterior, será posible estudiar cómo estas energías cambian con la temperatura y la concentración de CO₂, lo cual será fundamental para optimizar el rendimiento de los sensores.
- Desarrollar modelos teóricos que integren los datos experimentales con los principios fundamentales de la química de superficies y la física de semiconductores. Estos modelos pueden ayudar a predecir el comportamiento de los sensores en diferentes condiciones y facilitar el diseño de dispositivos más eficientes.

Al abordar estas áreas clave, se puede mejorar la sensibilidad, selectividad y estabilidad de estos dispositivos, abriendo nuevas oportunidades en la detección y monitorización de gases tales como el dióxido de carbono (CO₂) en una variedad de contextos.

Bibliografía

- [1] *Emisiones de CO₂ (kt)* — Data. (s. f.). <https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT>
- [2] *Earth's CO₂ Home Page*. (s. f.). <https://www.co2.earth/>
- [3] DEY, A. (2018). *Semiconductor metal oxide gas sensors: A review*. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- [4] ZHU, L., & ZENG, W. (2017). *Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 242-261. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021>
- [5] MILLER, D. R., AKBAR, S. A., & MORRIS, P. A. (2014). *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 250-272. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514009149>
- [6] DENG, X., ZHANG, L., GUO, J., CHEN, Q., & MA, J. (2017). *ZnO enhanced NiO-based gas sensors towards ethanol*. *Materials Research Bulletin*, 90, 170-174. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.040>
- [7] MOSELEY, P. T. (1997). Solid state gas sensors. *Measurement Science and technology*, 8(3), 223. DOI:10.1088/0957-0233/8/3/003.
- [8] JAANISO, R., & TAN, O. K. (Eds.). (2013). *Semiconductor gas sensors*. Elsevier, 1-63.
- [9] MIZSEI, J. (2016). *Forty years of adventure with semiconductor gas sensors*. *Procedia engineering*, 168, 221-226. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.167>
- [10] CASTAÑEDA-AVIÑA L. (2018). *Sensores de gases basados en semiconductores*. RIIIT. *Revista internacional de investigación e innovación tecnológica*, 6(33), 0-0. <https://www.scielo.org.mx/pdf/riiit/v6n33/2007-9753-riiit-6-33-00004.pdf>
- [11] GANBAVLE, V. V., INAMDAR, S. I., AGAWANE, G. L., KIM, J. H., & RAJPURE, K. Y. (2016). *Synthesis of fast response, highly sensitive and selective Ni:ZnO based NO₂ sensor*. *Chemical Engineering Journal*, 286, 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.052>
- [12] RODUNER, E. (2006). *Size matters: why nanomaterials are different*. *Chemical Society Reviews*, 35(7), 583-592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>

- [13] ABDUL, S., JUDIT, T., ILONA, F., & NIKOLETTA, M. (2018). *Functional thin films and nanostructures for sensors: Chapter 16*. In *Fundamentals of Nanoparticles* (pp. 485-519). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51255-8.00016-1>
- [14] THAI, T. T., YANG, L., DEJEAN, G. R., & TENTZERIS, M. M. (2011). *Nanotechnology enables wireless gas sensing*. *IEEE Microwave Magazine*, 12(4), 84-95. DOI:10.1109/MMM.2011.940594
- [15] CHEN, J., LOTFI, A., HESKETH, P. J., & KUMAR, S. (2019). *Carbon nanotube thin-film-transistors for gas identification*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 281, 1080-1087. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.035>
- [16] KOROTCENKOV, G. (2007). *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*. *Materials Science and Engineering: B*, 139(1), 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>
- [17] LIU, X., YAO, Y., YING, Y., & PING, J. (2019). *Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 115, 187-202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.021>
- [18] RICKERBY, D. G., & SERVENTI, A. M. (2010). *Nanostructured metal oxide gas sensors for air-quality monitoring*. In *Environanotechnology* (pp. 99-136). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054820-3.00006-X>
- [19] BHOWMICK, T., GHOSH, A., NAG, S., & MAJUMDER, S. B. (2022). *Sensitive and selective CO₂ gas sensor based on CuO/ZnO bilayer thin-film architecture*. *Journal of Alloys and Compounds*, 903, 163871. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163871>
- [20] LIN, Y., & FAN, Z. (2020). *Compositing strategies to enhance the performance of chemiresistive CO₂ gas sensors*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104820. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104820>
- [21] WALKER, J. M., AKBAR, S. A., & MORRIS, P. A. (2019). *Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 286, 624-640. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.049>
- [22] YAMAZOE, N., & SHIMANOE, K. (2008) *Theory of power laws for semiconductor gas sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(2), 566-573. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.036>
- [23] YADAV, S., JAIN, A., & MALHOTRA, P. (2019). *A review on the sustainable routes for the synthesis and applications of cuprous oxide nanoparticles and their nanocomposites*. *Green Chemistry*, 21(5), 937-955. <https://doi.org/10.1039/C8GC03303J>
- [24] SINGH, J., KAUR, G., & RAWAT, M. (2016). *A brief review on synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its applications*. *J. Bioelectron. Nanotechnol*, 1(9).
- [25] DEVAN, R.S., MA, Y.R., LIN, J.H., & CHUA, S.J. (2008). *Synthesis, Characterization, and Sensor Application of ZnO Nanorods*. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 129, 349-357.
- [26] *Materials Project - Materials Explorer*. (s/f-a). Materials Project. <https://next-gen.materialsproject.org/materials>
- [27] SONG, X., GAO, L., & MATHUR, S. (2011). *Synthesis, characterization, and gas sensing properties of porous nickel oxide nanotubes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(44), 21730-21735. <https://doi.org/10.1021/jp208093s>

- [28] ZHANG, J., YUAN, Y., GAO, L., ZENG, G., LI, M., & HUANG, H. (2021). *Stabilizing Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction: fundamental understanding and design strategies*. *Advanced Materials*, 33(20), 2006494. <https://doi.org/10.1002/adma.202006494>
- [29] WANG, Z. L. (2004). *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829. DOI:10.1088/0953-8984/16/25/R01
- [30] AHMARUZZAMAN, M. (2023). *Metal oxides (ZnO, CuO and NiO)-based nanostructured materials for photocatalytic remediation of organic contaminants*. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8(1), 219-235. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00284-8>
- [31] SRIVASTAVA, V., GUSAIN, D., & SHARMA, Y. C. (2013). *Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO)*. *Ceramics International*, 39(8), 9803-9808. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.110>
- [32] SAFDAR, M., OZASLAN, M., KHAILANY, R. A., LATIF, S., JUNEJO, Y., SAEED, M., & KANABE, B. O. (2020). *Synthesis, characterization and applications of a novel platinum-based nanoparticles: catalytic, antibacterial and cytotoxic studies*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 2430-2439. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01387-7>
- [33] CHEN, A., & HOLT-HINDLE, P. (2010). *Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications*. *Chemical reviews*, 110(6), 3767-3804. <https://doi.org/10.1021/cr9003902>
- [34] BARANOV, A. M., & OSIPOVA, T. V. (2022). *Latest Progress in Sensors for Pre-explosive Detection of Flammable Gases: A Review*. *Sensors & Materials*, 34. <https://doi.org/10.18494/SAM4005>
- [35] FENG, S., FARHA, F., LI, Q., WAN, Y., XU, Y., ZHANG, T., & NING, H. (2019). *Review on smart gas sensing technology*. *Sensors*, 19(17), 3760. <https://doi.org/10.3390/s19173760>
- [36] TYAGI, D., WANG, H., HUANG, W., HU, L., TANG, Y., GUO, Z., & ZHANG, H. (2020). *Recent advances in two-dimensional-material-based sensing technology toward health and environmental monitoring applications*. *Nanoscale*, 12(6), 3535-3559. <https://doi.org/10.1039/C9NR10178K>
- [37] ZHAO, Y., WANG, H., YANG, F., WANG, Z., LI, J., GAO, Y., & ZHEN, Z. (2018). *Sputtering power induced physical property variation of nickel oxide films by radio frequency magnetron sputtering*. *Materials Research*, 21. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0836>
- [38] WOHLTJEN, H., BARGER, W. R., SNOW, A. W., & JARVIS, N. L. (1985). *A vapor-sensitive chemiresistor fabricated with planar microelectrodes and a Langmuir-Blodgett organic semiconductor film*. *IEEE transactions on electron devices*, 32(7), 1170-1174. DOI: 10.1109/T-ED.1985.22095
- [39] KOROTCENKOV, G. (2013). *Handbook of gas sensor materials*. Conventional approaches, 1. DOI: 10.1007/978-1-4614-7165-3
- [40] ASRI, M. I. A., HASAN, M. N., FUAAD, M. R. A., YUNOS, Y. M., & ALI, M. S. M. (2021). *MEMS gas sensors: A review*. *IEEE Sensors Journal*, 21(17), 18381-18397. DOI: 10.1109/JSEN.2021.3091854
- [41] SINGH, A., SIKARWAR, S., VERMA, A., & YADAV, B. C. (2021). *The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: a review*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 332, 113127. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113127>

- [42] ARZATE, A. F. (2017). *Películas delgadas de WO_3 para sensado del gas CO_2* . <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/2286>
- [43] ZHANG, C., XU, K., LIU, K., XU, J., & ZHENG, Z. (2022). *Metal oxide resistive sensors for carbon dioxide detection*. *Coordination Chemistry Reviews*, 472, 214758. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214758>
- [44] KANNAN, P. K., SARASWATHI, R., & RAYAPPAN, J. B. B. (2014). *CO_2 gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film*. *Ceramics International*, 40(8), 13115-13122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.011>
- [45] BARSAN, N., KOZIEJ, D., & WEIMAR, U. (2007). *Metal oxide-based gas sensor research: How to?*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 18-35. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
- [46] ABDEL, A, EL, S.A. (2014) *Synthesis of nanostructured CuO powders for gas sensor applications* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 25 (9), 4053-4060 DOI: 10.1007/s10854-014-2223-9
- [47] KIM, K. M., JEONG, H. M., KIM, H. R., CHOI, K. I., KIM, H. J., & LEE, J. H. (2012). *Selective detection of NO_2 using Cr-doped CuO nanorods*. *Sensors*, 12(6), 8013-8025. <https://doi.org/10.3390/s120608013>
- [48] GOMAA, M. M., SAYED, M. H., PATIL, V. L., BOSHTA, M., & PATIL, P. S. (2021). *Gas sensing performance of sprayed NiO thin films toward NO_2 gas*. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160908>
- [49] KRISHNA, K. G., PARNE, S., POTHUKANURI, N., KATHIRVELU, V., GANDI, S., & JOSHI, D. (2022). *Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 341, 113578. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113578>
- [50] LEE, C. Y., CHIANG, C. M., WANG, Y. H., & MA, R. H. (2007). *A self-heating gas sensor with integrated NiO thin-film for formaldehyde detection*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(2), 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.018>
- [51] WANG, L., KANG, Y., LIU, X., ZHANG, S., HUANG, W., & WANG, S. (2012). *ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162(1), 237-243. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.073>
- [52] *Climate change 2021: The physical science basis.* (s/f). *Ipcc.Ch.* <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>
- [53] TANVIR, N. B., YURCHENKO, O., WILBERTZ, C., & URBAN, G. (2016). *Investigation of CO_2 reaction with copper oxide nanoparticles for room temperature gas sensing*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 5294-5302. DOI: 10.1039/C5TA09089J
- [54] BAGHERI, F., & HARATIZADEH, H. (2022). *UV-activated CO_2 sensor based on ZnO nanoparticles at low temperatures*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 141, 106422. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106422>
- [55] *Epa.gov.* <https://www.epa.gov/co2-pollution/health-effects-carbon-dioxide-co2-pollution>.
- [56] HABIB, M., HUSSAIN, S. S., RIAZ, S., & NASEEM, S. (2015). *Preparation and characterization of ZnO nanowires and their applications in CO_2 gas sensors*. *Materials Today: Proceedings*, 2(10), 5714-5719. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.116>

- [57] JEONG, Y. J., BALAMURUGAN, C., & LEE, D. W. (2016). *Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method*. Sensors and Actuators B: Chemical, 229, 288-296. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.093>
- [58] GARDNER, J. W. (1989). *Electrical conduction in solid-state gas sensors*. Sensors and actuators, 18(3-4), 373-387. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)87043-X](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87043-X)
- [59] BARSAN, N., & SCHIERBAUM, K. (Eds.). (2018). *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications*. Chapter1 Elsevier. p.1-11
- [60] YAMAZOE, N. (1991). *New approaches for improving semiconductor gas sensors*. Sensors and actuators B: Chemical, 5(1-4), 7-19. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80213-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4)
- [61] BARSAN, N., & WEIMAR, U.(2001).*Conduction model of metal oxide gas sensors*. Journal of electroceramics, 7, 143-167. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1014405811371>
- [62] WANG, C., YIN, L., ZHANG, L., XIANG, D., & GAO, R. (2010). *Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors*. sensors, 10(3), 2088-2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>
- [63] FINE, G. F., CAVANAGH, L. M., AFONJA, A., & BINIONS, R. (2010). *Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring*. sensors, 10(6), 5469-5502. <https://doi.org/10.3390/s100605469>
- [64] GOEL, N., KUNAL, K., KUSHWAHA, A., & KUMAR, M. (2023). *Metal oxide semiconductors for gas sensing*. Engineering Reports, 5(6), e12604. <https://doi.org/10.1002/eng2.12604>
- [65] DEEPA, S., PRASANNA KUMARI, K., THOMAS, BOBEN. (2017). *Contribution of oxygen-vacancy defect-types in enhanced CO₂ sensing of nanoparticulate Zn-doped SnO₂ films*. Ceramics International, 43(18), 17128-17141. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.134>
- [66] Ji, H., ZENG, W., & LI, Y. (2019). *Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review*. Nanoscale, 11(47), 22664-22684. <https://doi.org/10.1039/C9NR07699A>
- [67] MARIAMMAL, R. N., STELLA, C., RENGANATHAN, B., SASTIKUMAR, D., & RAMACHANDRAN, K. (2012). *Role of heterojunction and oxygen vacancies on ethanol detection by ZnO: SnO₂ nanocomposites*. Advanced Science Letters, 17(1), 56-63. <https://doi.org/10.1166/asl.2012.4259>
- [68] KIDA, T., KUROIWA, T., YUASA, M., SHIMANOE, K., & YAMAZOE, N. (2008). *Study on the response and recovery properties of semiconductor gas sensors using a high-speed gas-switching system*. Sensors and Actuators B: Chemical, 134(2), 928-933. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.06.044>
- [69] LEE, S. P. (2013). *Electrode materials and electrode-oxide interfaces in semiconductor gas sensors*. In *Semiconductor Gas Sensors* (pp. 64-113). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857098665.1.64>
- [70] VILANOVA, X., LLOBET, E., BREZMES, J., CALDERER, J., & CORREIG, X. (1998). *Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response*. Sensors and Actuators B: Chemical, 48(1-3), 425-431. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00080-X)
- [71] GARDNER, J. W. (1995). *Intelligent gas sensing using an integrated sensor pair*. Sensors and Actuators B: Chemical, 27(1-3), 261-266. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01598-C](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01598-C)

- [72] YU, M. R., WU, R. J., & CHAVALI, M. (2011). *Effect of 'Pt' loading in ZnO–CuO hetero-junction material sensing carbon monoxide at room temperature*. *Sensors and actuators B: chemical*, 153(2), 321-328. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.071>
- [73] WANG, W., ZHEN, Y., ZHANG, J., LI, Y., ZHONG, H., JIA, Z., & HAYAT, T. (2020). *SnO₂ nanoparticles-modified 3D-multilayer MoS₂ nanosheets for ammonia gas sensing at room temperature*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 321, 128471. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128471>
- [74] NUNES, D., PIMENTEL, A., GONÇALVES, A., PEREIRA, S., BRANQUINHO, R., BARQUINHA, P., & MARTINS, R. (2019). *Metal oxide nanostructures for sensor applications*. *Semiconductor Science and Technology*, 34(4), 043001. DOI: 10.1088/1361-6641/ab011e
- [75] JOSHI, R. K., KRISHNAN, S., YOSHIMURA, M., & KUMAR, A. (2009). *Pd nanoparticles and thin films for room temperature hydrogen sensor*. *Nanoscale research letters*, 4, 1191-1196. DOI 10.1007/s11671-009-9379-6
- [76] KIM, J. H., LEE, J. H., PARK, Y., KIM, J. Y., MIRZAEI, A., KIM, H. W., & KIM, S. S. (2019). *Toluene and benzene-selective gas sensors based on Pt-and Pd-functionalized ZnO nanowires in self heating mode*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 294, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.032>
- [77] CUI, J., JIANG, J., SHI, L., ZHAO, F., WANG, D., LIN, Y., & XIE, T. (2016). *The role of Ni doping on photoelectric gas-sensing properties of ZnO nanofibers to HCHO at room-temperature*. *RSC advances*, 6(82), 78257-78263. <https://doi.org/10.1039/C6RA11887A>
- [78] OBAID, A. Y., ALYOUBI, A. O., SAMARKANDY, A. A., AL-THABAITI, S. A., AL-JUAID, S. S., EL-BELLIHI, A. A., & DEIFALLAH, E. H. M. (2000). *Kinetics of thermal decomposition of copper (II) acetate monohydrate*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 61, 985-994. <https://doi.org/10.1023/A:1010179532267>
- [79] LAND, M. A., BACIC, G., ROBERTSON, K. N., & BARRY, S. T. (2022). *Thermal Stability and Decomposition Pathways in Volatile Molybdenum (VI) Bis-Imides*. *Inorganic Chemistry*, 61(12), 4980-4994. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03817>
- [80] SARADA, K., VIJISHA, K. R., & MURALEEDHARAN, K. (2016). *Exploration of the thermal decomposition of oxalates of copper and silver by experimental and computational methods*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.007>
- [81] HEIRAS, A. (2015) *Síntesis y caracterización de SnO₂ puro y SnO₂ dopado con Sb*. (Tesis pregrado). Instituto Tecnológico. Cuauhtemoc, Chihuahua.
- [82] SÁENZ-TREVIZO, A., AMÉZAGA-MADRID, P., PIZÁ-RUIZ, P., MONÁRREZ-CORDERO, B., HERNÁNDEZ-SALCEDO, P. G., ANTÚNEZ-FLORES, W., & MIKI-YOSHIDA, M. (2018). *Functional nanostructured oxides: synthesis, properties, and applications*. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures* (pp. 29-69). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00002-6>
- [83] VERDUZCO, A. R. (2015). *Síntesis y caracterización de películas delgadas transparentes y conductoras (base ZnO) para el aprovechamiento de la energía solar*. Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, pg, 35. <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/91>

- [84] POLA-ALBORES, F., ANTÚNEZ-FLORES, W., AMÉZAGA-MADRID, P., RÍOS-VALDOVINOS, E., VALENZUELA-ZAPATA, M., PARAGUAY-DELGADO, F., & MIKI-YOSHIDA, M. (2012). *Growth and microstructural study of CuO covered ZnO nanorods*. Journal of crystal growth, 351(1), 77-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.04.027>
- [85] YORDANOV, R., BOYADJIEV, S. I., & GEORGIEVA, V. (2014). *Characterization of RF and DC magnetron reactive sputtered TiO₂ thin films for gas sensors*. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 9(2), 467-474. <http://real.mtak.hu/id/eprint/23401>
- [86] ZHAO, Y., LIU, B. H., LIU, N., YU, H., YANG, Y., & DONG, X. T. (2021). *Preparation and gas-sensitive properties of litchi shell-like NiO film modified porous ZnO composite by electrodeposition method*. Sensors and Actuators A: Physical, 320, 112574. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112574>
- [87] SHEN, Y., ZHANG, B., CAO, X., WEI, D., MA, J., JIA, L., & JIN, Y. (2014). *Microstructure and enhanced H₂S sensing properties of Pt-loaded WO₃ thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 193, 273-279. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.106>
- [88] RITCHIE, N. (2018). NIST DTSA-II — NIST. <https://www.nist.gov/services-resources/software/nist-dtsa-ii>
- [89] TAHA, T. A., SAAD, R., ZAYED, M., SHABAN, M., & AHMED, A. M. (2023). *Tuning the surface morphologies of ZnO nanofilms for enhanced sensitivity and selectivity of CO₂ gas sensor*. Applied Physics A, 129(2), 115. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06387-6>
- [90] CUI, H., ZHANG, X., ZHANG, J., & ZHANG, Y. (2019). *Nanomaterials-based gas sensors of SF₆ decomposed species for evaluating the operation status of high-voltage insulation devices*. High Voltage, 4(4), 242-258. <https://doi.org/10.1049/hve.2019.0130>
- [91] VIDAP, R. V., MATHE, V. L., & SHAHANE, G. S. (2013). *Structural, optical and gas sensing properties of spin coated nanocrystalline zinc oxide thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24, 3170-3174. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1223-1>
- [92] KIM, W. S., LEE, S. B., & HONG, S. H. (2010). *Gas sensing properties in epitaxial SnO₂ films grown on TiO₂ single crystals with various orientations*. Sensors and Actuators B: Chemical, 147(2), 653-659. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.065>
- [93] TRICOLI, A., RIGHETTONI, M., & TELEKI, A. (2010). *Semiconductor gas sensors: dry synthesis and application*. Angewandte Chemie International Edition, 49(42), 7632-7659. <https://doi.org/10.1002/anie.200903801>
- [94] MOUALKIA, H., HARIECH, S., & AIDA, M. S. (2009). *Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition*. Thin Solid Films, 518(4), 1259-1262. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.067>
- [95] PETERSEN, J., BRIMONT, C., GALLART, M., CRÉGUT, O., SCHMERBER, G., GILLIOT, P., & DINIA, A. (2009). *Optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process*. Microelectronics Journal, 40(2), 239-241. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.07.061>
- [96] FOUAD, O. A., GLASPELL, G., & EL-SHALL, M. S. (2010). *Structural, optical and gas sensing properties of ZnO, SnO₂ and ZTO nanostructures*. Nano, 5(04), 185-194. <https://doi.org/10.1142/S1793292010002098>

- [97] LEE, J. M., & LEE, W. (2011). *Effects of surface roughness on hydrogen gas sensing properties of single Pd nanowires*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11(3), 2151-2154. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3577>
- [98] ZAKRZEWSKA, K. (2001). *Mixed oxides as gas sensors*. Thin solid films, 391(2), 229-238. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00987-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00987-7)
- [99] SUCHEA, M., KATSARAKIS, N., CHRISTOULAKIS, S., NIKOLOPOULOU, S., & KIRIAKIDIS, G. (2006). *Low temperature indium oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 118(1-2), 135-141. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.020>
- [100] SCHWARTZ, K. B., PARISE, J. B., PREWITT, C. T., & SHANNON, R. D. (1983). *Structure and crystal chemistry of mixed-valence ternary platinum oxides: $MnPt_3O_6$, $CoPt_3O_6$, $ZnPt_3O_6$, $MgPt_3O_6$, and $NiPt_3O_6$* . Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 39(2), 217-226. <https://doi.org/10.1107/S010876818300230X>
- [101] SHAN, F. K., & YU, Y. S. (2004). *Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films*. Journal of the European Ceramic Society, 24(6), 1869-1872. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00490-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00490-4)
- [102] AL-GHAMDI, A. A., KHEDR, M. H., ANSARI, M. S., HASAN, P. M. Z., ABDEL-WAHAB, M. S., & FARGHALI, A. A. (2016). *RF sputtered CuO thin films: Structural, optical and photo-catalytic behavior*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 81, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.03.004>
- [103] UKOBA, K. O., ELOKA-EBOKA, A. C., & INAMBAO, F. L. (2018). *Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, 2900-2915. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.041>
- [104] SAMARASEKARA, P., KUMARA, N. T. R. N., & YAPA, N. U. S. (2006). *Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices*. Journal of Physics: Condensed Matter, 18(8), 2417. DOI: 10.1088/0953-8984/18/8/007
- [105] M'HAMMEDI, K., HAINE, N., BOURENANE, N., & GABOUZE, N. (2019). *Macroporous silicon (MPS) with embedded NiO thin film for CO₂ gas sensing*. Arabian Journal for Science and Engineering, 44(1), 521-529. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3264-5>
- [106] MUSA, A. M. M., RASADUJAMAN, M., GAFUR, M. A., & JAMIL, A. T. M. K. (2023). *Synthesis and characterization of dip-coated ZnO-CuO composite thin film for room-temperature CO₂ gas sensing*. Thin Solid Films, 773, 139838. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139838>
- [107] KUMAR, V., SINGH, A., YADAV, B. C., SINGH, H. K., SINGH, D. P., SINGH, S. K., & CHAURASIYA, N. (2023). *Environment-sensitive and fast room temperature CO₂ gas sensor based on ZnO, NiO and Ni-ZnO nanocomposite materials*. Environmental Functional Materials. <https://doi.org/10.1016/j.efmat.2023.12.002>
- [108] FAN, S. W., SRIVASTAVA, A. K., & DRAVID, V. P. (2009). *UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO*. Applied Physics Letters, 95(14). <https://doi.org/10.1063/1.3243458>
- [109] CHIZHOV, A., RUMYANTSEVA, M., & GASKOV, A. (2021). *Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: Principles, achievements, challenges*. Nanomaterials, 11(4), 892. <https://doi.org/10.3390/nano11040892>

- [110] BARSAN, N., & SCHIERBAUM, K. (Eds.). (2018). *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications. Chapter 2* Elsevier. p.13-60
- [111] GENG, W., MA, Z., YANG, J., DUAN, L., LI, F., & ZHANG, Q. (2021). *Pore size dependent acetic acid gas sensing performance of mesoporous CuO*. Sensors and Actuators B: Chemical, 334, 129639. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129639>
- [112] YI, T. F., WEI, T. T., MEI, J., ZHANG, W., ZHU, Y., LIU, Y. G., & GUO, Z. (2020). *Approaching high-performance supercapacitors via enhancing pseudocapacitive nickel oxide-based materials*. Advanced Sustainable Systems, 4(3), 1900137. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900137>
- [113] XU, J. M., & CHENG, J. P. (2016). *The advances of Co₃O₄ as gas sensing materials: A review*. Journal of Alloys and Compounds, 686, 753-768. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.086>
- [114] FU, L., YOU, S., LI, G., LI, X., & FAN, Z. (2023). *Application of Semiconductor Metal Oxide in Chemiresistive Methane Gas Sensor: Recent Developments and Future Perspectives*. Molecules, 28(18), 6710. <https://doi.org/10.3390/molecules28186710>
- [115] KANG, Y., YU, F., ZHANG, L., WANG, W., CHEN, L., & LI, Y. (2021). *Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors*. Solid State Ionics, 360, 115544. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>
- [116] GUPTA, P., MAURYA, S., PANDEY, N. K., & VERMA, V. (2021). *Metal-oxide based ammonia gas sensors: A review*. Nanoscience & Nanotechnology-Asia, 11(3), 270-289. <https://doi.org/10.2174/2210681210999200718005402>
- [117] QUIÑONEZ, J. (2008). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación Si_{1-x-y}Ge_{-x}C_{-y} depositadas mediante ablación láser*. México D.F.
- [118] VÁZQUEZ-VARGAS, D. A., PIZÁ-RUIZ, P., & AMÉZAGA-MADRID, P. (2023). *AACVD system and protocol to fabricate CuO and Co₃O₄ nanostructured coatings for application as selective absorbent materials*. MethodsX, 10, 102219. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102219>
- [119] SERVENTI, A. M., RICKERBY, D. G., HORRILLO, M. C., SAINT-JACQUES, R. G., & GUTIÉRREZ, J. (1999). *Transmission electron microscopy investigation of SnO₂ thin films for sensor devices*. Nanostructured Materials, 11(6), 813-819. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00371-2](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00371-2)
- [120] AL-SALMAN, H. S., ABDULLAH, M. J., & AL-HARDAN, N. (2013). *ZnO thin film nanostructures for hydrogen gas sensing applications*. Ceramics International, 39, S447-S450. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.111>
- [121] KIM, T. W., LEE, D. U., & YOON, Y. S. (2000). *Microstructural, electrical, and optical properties of SnO₂ nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices*. Journal of applied Physics, 88(6), 3759-3761. <https://doi.org/10.1063/1.1288021>
- [122] TANUMA, R., & SUGIYAMA, M. (2019). *Polycrystalline SnO₂ visible-light-transparent CO₂ sensor integrated with NiO/ZnO solar cell for self-powered devices*. Physica status solidi (a), 216(15), 1800749. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800749>
- [123] BAE, H. Y., & CHOI, G. M. (1999). *Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method*. Sensors and Actuators B: Chemical, 55(1), 47-54. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00038-6)

- [124] DILOVA, T., ATANASOVA, G., DIKOVSKA, A. O., & NEDYALKOV, N. N. (2020). *The effect of light irradiation on the gas-sensing properties of nanocomposites based on ZnO and Ag nanoparticles*. Applied Surface Science, 505, 144625. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144625>
- [125] HOSSEINNEJAD, M. T., SHIRAZI, M., GHORANNEVISS, M., HANTEHZADEH, M. R., & DARABI, E. (2016). *Preparation of nanostructured ZnO thin films using magnetron sputtering for the gas sensors applications*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 26, 405-412. <https://doi.org/10.1007/s10904-015-0324-0>

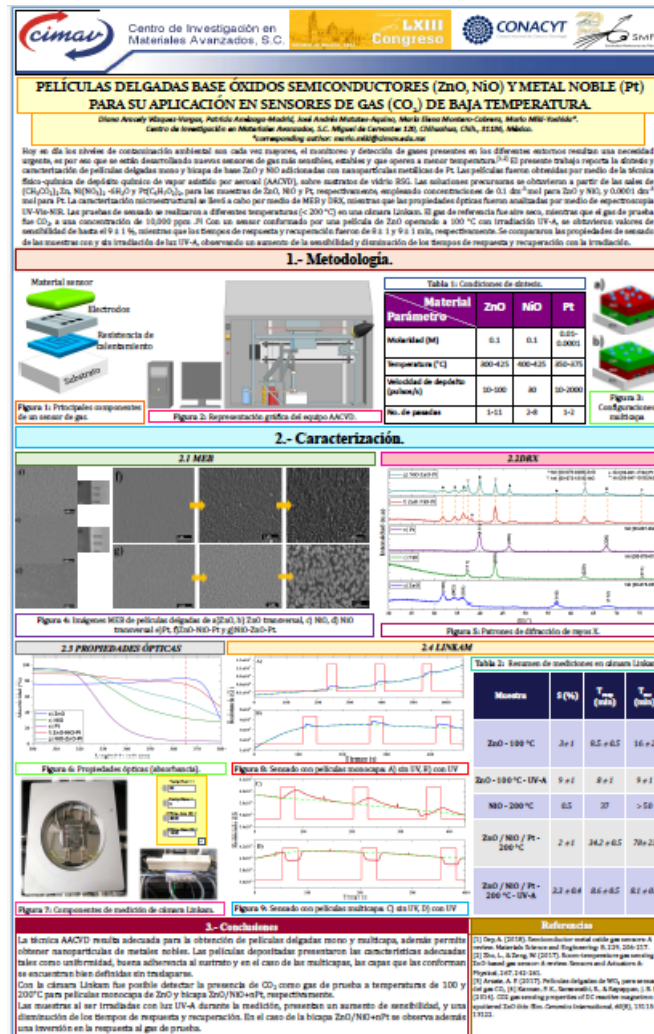




Figura A.1: LXIII Congreso Nacional de Física 2020.



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.



Organized by
IASSEM
Asociación Mexicana de Investigación en Materiales Avanzados
XXVI CIASEM
Oaxaca, México 2022

BICAPAS DE ZnO/NiO PARA SENSORES DE CO₂ A 100°C

Diana Aracely Vázquez-Vargas, Patricia Amélague-Madrid, José Andrés Martínez-Aguilón, Mario Méli-Yoshida,
 Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., 31136, México.
 *Corresponding author: diana.vazquez@cimav.edu.mx

Con el aumento de la contaminación ambiental, surge una necesidad urgente de detección rápida, selectiva, sensible y eficiente de gases peligrosos (tóxicos, inflamables y explosivos); la cual resulta importante tanto para el ahorro de energía como para la protección del medio ambiente y la salud humana [1-4]. El presente trabajo reporta la síntesis, caracterización y capacidad de sensorado de películas delgadas bicapa de ZnO y NiO (ZnO/NiO), depositadas sobre sustratos de sílice fundida (SiO₂). Los materiales fueron obtenidos por la técnica depósito químico de vapor asistido por aerosol (AACVD, por sus siglas en inglés)[5]. Las soluciones precursoras se obtuvieron a partir de las sales (CH₃COO)₂Zn y Ni(NO₃)₂·6H₂O en concentraciones de 0.1, 0.1 dm³ mol, respectivamente. La caracterización se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido, microanálisis EDX, difracción de rayos X y espectroscopia UV-Vis, para determinar la morfología, espesor, composición, fase(s) presente(s), y propiedades ópticas. Además, se realizó la simulación del espectro EDS de muestras monocapa/SiO₂, depositadas bajo las mismas condiciones de las del sensor, por medio del software NIST DTSA-II [6], para corroborar la presencia y proporción de los elementos de interés, así como para estimar el espesor de cada capa. La capacidad de sensorado de CO₂, se determinó por medio de una cámara Lincoln, empleando como gas de referencia aire seco y CO₂ (10,000 ppm) como gas de prueba, a una temperatura de 100°C. Se compararon las propiedades de sensorado con y sin irradiación UV-A; con irradiación, se obtuvieron valores de hasta 6.7 ± 0.8 % de sensibilidad, mientras que los tiempos de respuesta y recuperación fueron de 1.9 ± 0.1 y 1.5 ± 0.7 min, respectivamente. La sensibilidad se incrementó hasta 10 veces al irradiar el sensor, mientras que el tiempo de recuperación disminuyó cerca al 40%.

Metodología.

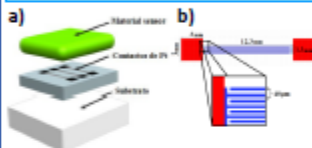


Figura 1: a) Estructura del sensor; b) geometría y dimensiones de los contactos inferiores de Pt.

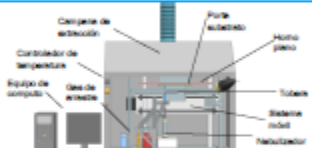


Figura 2: Representación gráfica del sistema de síntesis AACVD.

Parámetro	Material	ZnO	NiO
Molaridad (dm ³ mol)		0.1	0.1
Temperatura (°C)		350	400
Velocidad de tobera (mm/min)		6	3
No. de pasadas		2	1

Caracterización microestructural.

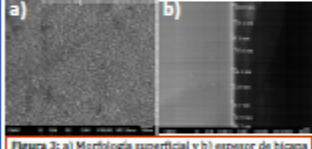


Figura 3: a) Morfología superficial y b) espesor de bicapa ZnO/NiO, obtenidas por MEB.

Elemento	% Atómico		Espesor (nm)	
	MEB NiO	MEB ZnO	MEB	NIST
O	61.7 ± 0.2	59.3 ± 1.2	—	—
Si	24.6 ± 0.1	24.4 ± 0.1	—	—
Ni	0.6 ± 0.1	—	47 ± 5	40 ± 4
Zn	—	2.7 ± 0.2	48 ± 4	45 ± 5

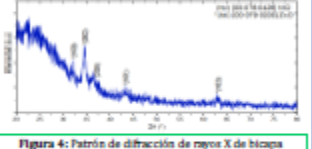


Figura 4: Patrón de difracción de rayos X de bicapa ZnO/NiO.

PROPIEDADES ÓPTICAS

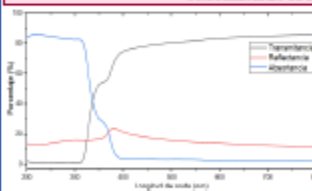


Figura 5: Propiedades ópticas de bicapa de ZnO/NiO decorada con nanopartículas de Pt.

Band Gap	ZnO	NiO
Teórico	3.3 eV	3.4 - 4.3 eV
Calculado	3.3 eV	3.5 eV

SENALDO DE CO₂

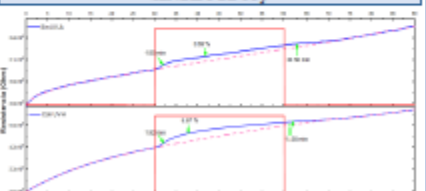


Figura 6: Capacidad de sensorado de CO₂ de la bicapa ZnO/NiO-Pt a 100 °C.

Conclusiones

- La técnica AACVD permite la obtención de nanoestructuras de óxidos en forma de películas delgadas mono y multicapa de excelentes características controlables, tales como buena uniformidad y adherencia al sustrato, además de en el caso de las multicapas, las capas que las conforman se encuentran bien definidas, con mínima interdifusión.
- Empleando una bicapa ZnO/NiO fue posible detectar la presencia de CO₂ como gas de prueba a una temperatura de 100 °C, lo que determina grandes beneficios en la detección de gases a bajas temperaturas, mucho menores que las habituales (> 300 °C).
- Al irradiar el sensor bicapa ZnO/NiO con luz UV-A, se observó un aumento de hasta 10 veces en la sensibilidad de detección, así mismo, se disminuyó el tiempo de recuperación en cerca al 40 %, mientras que el tiempo de respuesta permaneció prácticamente invariable.

Referencias

- [1] Joo A. (2018). Caracterización óptica y de sensores. *Revista Mexicana de Sensores y Actuadores* 8, 226-233.
- [2] Martínez, A., & Domínguez, C. (2018). (2018) Theory of porous sensors for semiconductor gas sensors. *Sensomat (Actuando)* (Oaxaca), 102-115.
- [3] Kwon, J. (2010). Porous metal-oxide semiconductor gas sensors. *Procedia engineering*, 104, 221-226.
- [4] García, J. C., Sánchez, R. A., Rodríguez, J. R. S. (2016). CO₂ gas sensing properties of ZnO nanorings synthesized by AACVD. *Sensors* 16(10), 1612.
- [5] Sáenz-Trujillo, A., Amélague-Madrid, P., Méli-Yoshida, M., Martínez-Aguilón, J. A., Martínez-Cortés, S., Hernández-García, S. C., Jiménez-Rivera, W., & Méli-Yoshida, M. (2019). Porosity and microstructure of ZnO thin films synthesized by AACVD. *Sensors* 19(11), 2588.
- [6] NIST/ASD. (2013). NIST/ASD DTSA-II. <http://www.nist.gov/ASD/DTSA-II.html>.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a Pedro Pita, César Leyón, Raúl Ochoa, Joselito Sáenz, Carlos Santillán, María Campero y Andrés González, por el apoyo técnico otorgado durante la presente investigación.

Figura A.2: XVI CIASEM 2022.



“Detección de CO₂ con nanoestructuras de CuO y ZnO: una propuesta prometedora para la mejora de los parámetros de sensado.”

 **Autor:** M.C Diana Aracely Vazquez Vargas


Director: Dr. Mario Miki Yoshida

 **Área del conocimiento:** Física-Matemáticas y Ciencias de la Tierra.



— ENCUENTRO DE —
JÓVENES
INVESTIGADORES
en el estado de Chihuahua, 2023
Modalidad Presencial

Figura A.3: 9no. Encuentro de jóvenes investigadores del estado de Chihuahua 2023.



INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2023
Cancún, México
13-18 August, 2023

THIN FILMS OF SEMICONDUCTOR OXIDES FOR LOW TEMPERATURE GAS SENSORS.

Dilce Anselmy Higuera-Virgen, Patricia Amalaga-Medrid, Pedro Rico-Rub, Mario MEB-Yuchá, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Aligned de Carreteras 236, Chubasco, CMA, 32136, México.
*corresponding author: dilce.vega@cimar.mx

According to recent studies, atmospheric CO₂ concentrations have constantly been increasing, generating great danger for the environment, animal species, and humans. [1,2] Accordingly, it is essential to develop devices that allow the sensitive and selective detection of gases such as CO₂, avoiding risks in any environment where carbon dioxide is present. [3] This work is focused on developing redoxive CO₂ sensors based on nanostructured layers of semiconductor oxides (ZnO and ZnO) and noble metal nanoparticles. [4] The samples were deposited using the aerosol assisted CVD technique on fused silica and borosilicate glass substrates, on which Pt contacts were previously deposited (scanning photo-lithography). The nanostructured layers were analyzed through electron microscopy (UV-Vis), and X-ray diffraction to determine their microstructural characteristics and properties. Subsequently, the CO₂ sensing was carried out using a Linkam chamber, in which the resistance change of the sensors was measured in the presence of dry air (reference gas) and CO₂ (as test gas). The test gas concentration was varied up to 3000 ppm. At the time of testing, the samples can be additionally activated with UV-A radiation, allowing the results to be compared with and without irradiation. [5] Under the conditions mentioned above, sensitivity values of up to 77% were obtained at a temperature of 200 °C, with response and recovery times of 6 and 3 s, respectively.

Methodology.

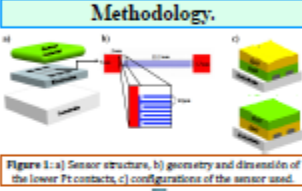


Figure 1: a) Sensor structure, b) geometry and dimension of the lower Pt contacts, c) configurations of the sensor used.

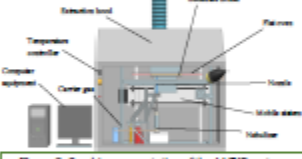


Figure 2: Graphic representation of the AACVD system.

Sample	A	B
Substrate	BSG	G
Oxide	ZnO	ZnO
Layer 1	ZnO	ZnO
Layer 2	ZnO	CuO
Air flow (L/min)	5	5
Temperature (°C)	350-400	400-450
Substrate displacement rate (mm/s)	0.1-0.5	0.5-0.1
Number of passes	3-4	3-2

Microstructural characterization.

SEM & NIST DTS II

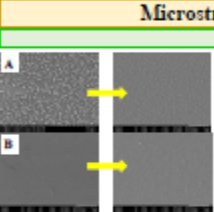


Figure 3: Superficial morphology of the bilayers of A) ZnO-CuO and B) CuO-ZnO.

Elemento	Sample A	Sample B	SEM	NIST DTS II
O	59.6±1.2	62.4±1.4	—	—
Si	24.4±0.4	36.8±0.5	—	—
Cu	1.3±0.2	1.4±0.9	82±6	85
Zn	1.9±0.1	1.2±0.2	71±3	70

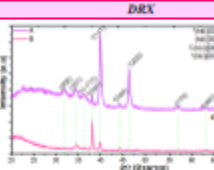


Figure 4: Diffraction patterns for: A) ZnO-CuO and B) CuO-ZnO thin films.

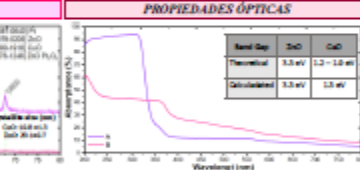


Figure 5: Optical properties (absorption and band gap) of thin films of: A) ZnO-CuO and B) CuO-ZnO.

CO₂ DETECTION.

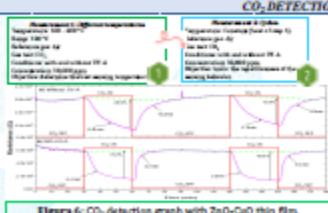


Figure 6: CO₂ detection graph with ZnO-CuO thin film.

Sample	Reference	Without irradiation		With UV-A	
		Sensitivity (%)	Response (s)	Sensitivity (%)	Response (s)
A	200 °C	77	6	77	6
	250 °C	77	6	77	6
B	200 °C	77	6	77	6
	250 °C	77	6	77	6

Conclusion.

- The AACVD technique is useful to deposit oxide nanostructures in the form of monolayer and multilayer thin films with excellent controllable characteristics, such as good uniformity and adherence to the substrate. In addition, in the case of multilayers, the layers that make them up are well defined with minimal interdiffusion.
- Using a ZnO-CuO bilayer, it was possible to detect the presence of CO₂ at a temperature of 200 °C; this implies great benefits in detecting gases at lower temperatures than usual (> 350 °C).
- When irradiating the ZnO-CuO bilayer sensor with UV-A light, an increase of up to 4 times in detection sensitivity was observed; likewise, the response and recovery time decreased by about 40%.
- The CuO-ZnO bilayer also presented good sensing results, especially when irradiating the surface with UV-A light; however, the temperature at which these results are obtained is high compared to the ZnO-CuO bilayer.

Acknowledgments.

The authors would like to thank: PhD. Andrés Muñoz, M.C. Carla Campos, PhD. Oscar Leyva, PhD. Javier López, M.C. Carlos Santillán, M.C. Oscar Irujo for their support during the completion of this work.

Figura A.4: 31st. International materials research congress 2023.

Thin Solid Films 706 (2020) 138046



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Synthesis and microstructural characterization of cupric oxide and cobalt oxide nanostructures for their application as selective solar coatings



D.A. Vázquez-Vargas, P. Amézaga-Madrid^{*}, L.E. Jáuregui-Martínez, O. Esquivel-Pereyra, W. Antúnez-Flores, P. Pizá-Ruiz, M. Miki-Yoshida

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Departamento de Física de Materiales, Miguel de Cervantes No. 120, Chihuahua, Chih., 31136, Chihuahua, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Cupric oxide
Cobalt oxide
Thin films
Aerosol-assisted chemical vapor deposition
Selective materials

ABSTRACT

In the present work, cupric oxide and cobalt oxide thin films were synthesized as selective absorbent coatings by aerosol-assisted chemical vapor deposition, a simple, relatively inexpensive technique, it can represent an attractive development alternative for the industrial sector. Here it is reported, the synthesis and microstructural characterization of thin films of a single layer or multilayer onto different substrates, the microstructural, optical and morphological properties are presented using X-ray diffraction, UV-Vis-Infrared spectrophotometry and field emission scanning electron microscopy. To complete the work, thermal emittance measurements at different temperatures were acquired from the materials obtained. As a complement, the Tauc method and variations of the Kubelka-Munk method were employed to estimate the band gap of each material. Finally, the influence of the metal oxides synthesized in single layer or multilayers, the thickness obtained from them, their morphological structure and the substrate composition in the spectral selectivity are discussed. The optical properties of the selective materials obtained in the present work clearly indicated the dependence of the thickness and the morphology generated. In general, optimal selectivity values were acquired in the materials obtained. Maximum solar absorptance of 92% and thermal emittance of 0.08 were determined.

Figure B.1: Synthesis and microstructural characterization of cupric oxide and cobalt oxide nanostructures for their application as selective solar coatings.



AACVD system and protocol to fabricate CuO and Co₃O₄ nanostructured coatings for application as selective absorbent materials[☆]



D.A. Vázquez-Vargas, P. Pizá-Ruiz, P. Amézaga-Madrid*

Departamento de Física de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih., C.P. 31136, México

ARTICLE INFO

Protocol name:

AACVD system and protocol to fabricate CuO and Co₃O₄ nanostructured coatings for application as selective absorbent materials

Keywords:

AACVD
Selective absorbent materials
CuO
Co₃O₄

ABSTRACT

In the present work, an aerosol-assisted CVD (AACVD) system is described, together with a representative example of the synthesis of nanostructured coatings, which is an attractive alternative to being implemented at the industrial level. The semi-automated AACVD system synthesizes thin films or coatings of nanostructured materials, mainly metal oxides, and noble metals. Its main components, as well as its operation, are presented here. This simple AACVD method makes it possible to produce the coatings at relatively low temperatures and in a single step. Finally, the synthesis of CuO and Co₃O₄ nanostructured coatings deposited on stainless steel substrates is reported, which are excellent candidates for use as selective absorbent materials. The CuO and Co₃O₄ coatings present high quality and purity; no further thermal treatments are required to obtain the pure and crystalline phases. The main highlights of the proposed method are as follows:

- An AACVD System for depositing thin films and coatings designed and entirely fabricated at the Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
- A low temperature (350 °C) synthesis protocol to obtain CuO and Co₃O₄ nanostructured coatings on stainless steel substrates.
- The CuO and Co₃O₄ coatings presented the optimum characteristics to be considered selective absorbent materials.

Figura B.2: AACVD system and protocol to fabricate CuO and Co₃O₄ nanostructured coatings for application as selective absorbent materials.