



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**ESTUDIO DE SENSADO DE CO<sub>2</sub> CON ESTRUCTURAS DE ÓXIDO  
DE ESTAÑO-SILICIO POROSO MODIFICADO CON Pt/Pd**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**PRESENTA:  
DULCEZITA MONZERRAR RAMOS GONZÁLEZ**

**ASESOR: DRA. VIVECHANA AGARWAL  
CO-ASESOR: DR. DAVID BECERRA GARCÍA**

**SINODALES: DR. JOSÉ GONZÁLO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ  
DR. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN  
DR. VENKATA KRISHNA KARTHIK TANGIRALA**

**CUERNAVACA, MORELOS.**

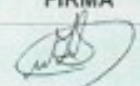
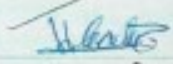
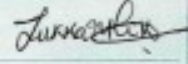
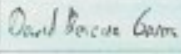
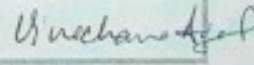
**Junio, 2019**

Cuernavaca, Morelos, a 30 de noviembre de 2018.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO**  
**EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada ESTUDIO DE SENSADO DE CO<sub>2</sub> CON ESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO-SILICIO POROSO MODIFICADO CON Pt/Pd que presenta la alumna **DULCEZITA MONZERRAT RAMOS GONZÁLEZ**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN	Aprobado	
DR. VENKATA KRISHNA KARTHIK TANGIRALA	Aprobado	
DR. DAVID BECERRA GARCÍA	Aprobado	
DRA. VIVECHANA AGARWAL	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RJRD\*RSU/mc

## RESUMEN

En este trabajo, se estudian las propiedades de detección del óxido de estaño como material sensor en la detección de CO<sub>2</sub> y la influencia que tienen los aditivos (platino y paladio) en la sensibilidad del sensor. El SnO<sub>2</sub> y las configuraciones SnO<sub>2</sub>-Pt y SnO<sub>2</sub>-Pd se depositaron en los sustratos macroporosos (SiP) y de silicio cristalino (SiC). La microscopía electrónica de barrido (SEM) revela la formación de nanoestructuras de óxido metálico poroso dependientes de la porosidad del sustrato. Además, se estudiaron las propiedades mejoradas de detección de CO<sub>2</sub> de Pt-SnO<sub>2</sub> / SiP y Pd-SnO<sub>2</sub> con respecto a la muestra de control SnO<sub>2</sub>-SiP en función del tiempo de deposición, la concentración de gas y la temperatura de operación (100 °C). Esto permitió establecer las concentraciones óptimas de cada uno de los aditivos, para incrementar la sensibilidad y disminuir el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación. Para la síntesis de SnO<sub>2</sub> se utilizó el método de precipitación homogénea. El diámetro promedio de las partículas fue de 147 nm. La sensibilidad máxima obtenida fue de 98% utilizando la configuración Pt-SnO<sub>2</sub>-SiP con una concentración de Pt de 1x10<sup>-7</sup> M; esta sensibilidad es mayor a la que se reporta para sensores de CO<sub>2</sub> fabricados con SnO<sub>2</sub>. Se descubrió que, el Pt a una concentración de 1x10<sup>-3</sup> M permite que el sensor reaccione relativamente más rápido (11s) a diferencia de las otras concentraciones utilizadas, las cuales estuvieron cerca o bien rebasaron el minuto. Del mismo modo, el paladio a una concentración de 1x10<sup>-4</sup> M contribuyó a mejorar la sensibilidad obteniéndose una sensibilidad máxima de 85 % a una temperatura de operación de 100 °C.

En esta investigación se logró aumentar la sensibilidad de los sensores por dos vías: utilizando aditivos y sustratos porosos, ya que este último las propiedades de detección de gas de ambas películas de SnO<sub>2</sub> en un factor de 4 con respecto a las películas sobre sustratos de SiC debido al aumento en el área de superficie

específica. Independientemente del tipo de sustrato (SiC o SiP), las películas de Pt-SnO<sub>2</sub> mostraron una mayor sensibilidad que las películas de Pd-SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> debido a que el aditivo metálico reside en la superficie del semiconductor, en forma de racimos dispersos, lo que aumenta el coeficiente de adsorción. Adicionalmente, la información obtenida, nos da una idea de los mecanismos involucrados durante el proceso de detección.

## ABSTRACT

In this work, we study the CO<sub>2</sub> detection properties of the nanostructured thin films of platinum and palladium doped tin oxide deposited over macro porous (Si-P). Scanning electron microscopy (SEM) reveals the formation of porosity dependent porous metal oxide nanostructures over the substrate. The improved CO<sub>2</sub> detection properties of Pt-SnO<sub>2</sub> / PSi and Pd-SnO<sub>2</sub> were studied with respect to the control sample SnO<sub>2</sub>-PSi as a function of the deposition time, the gas concentration and the operating temperature (100 ° C). A detection response of approximately 94% was obtained with Pt-SnO<sub>2</sub> / PS, while Pt-SnO<sub>2</sub> / PSi at a concentration of 1x10<sup>-3</sup> M, reveals a relatively faster response time (11s). The porous silicon substrates improve the gas detection properties of both SnO<sub>2</sub> films by a factor of 4 with respect to the films on c-Si (crystalline silicon) substrates due to the increase in the specific surface area. Regardless of the type of substrate (cSi or Si-P), the greater sensitivity of Pt-SnO<sub>2</sub> films, with respect to Pd-SnO<sub>2</sub> is attributed to the fact that metallic additive resides on the surface of the semiconductor, in the form of scattered clusters, which increases the gas adsorption coefficient.

## Agradecimientos

A la Dra. Vivechana por toda su confianza, apoyo y guía en el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. David Becerra por impulsarme a continuar estudiando, por su apoyo y guía durante la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Héctor Manuel Castro Beltrán, Dr. José Gonzalo González Rodríguez y Dr. Venkata Krishna Karthik Tangirala, por compartirme sus conocimientos, sugerencias y por la revisión la tesis.

Al programa Nacional de Posgrados de Calidad del CONACYT, por los recursos brindados.

A todos los compañeros del laboratorio, especialmente a Dr. Eduardo, Dra. Lizeth y Dra. Fabiola quienes compartieron parte de sus conocimientos y fueron un gran apoyo y guía.

Finalmente quiero agradecer a todos mis amigos principalmente a: Modesto, Fabian, Erika, Yetzin, Enrique y la Dra. Erika, gracias por todo su apoyo, por esos momentos de “relax”, por hacer esta aventura divertida.

## **Dedicatoria**

A Dios:

Por haberme dotado de todo lo necesario para conquistar mis metas, por inspirarme y fortalecerme todos los días.

A mi familia:

Por haber forjado mi persona, por todo su cariño, su incondicional apoyo, por acompañarme todos estos años y por sus valiosos consejos.

Este trabajo también está dedicado a todas y cada una de las personas que hicieron esto posible, apoyándome de una u otra forma. Quienes me han brindado su amistad, sus consejos y su guía, cuyos nombres no puedo escribir porque no alcanzaría el espacio. Gracias a todos.

# Contenido

Lista de figuras .....	IX
Lista de tablas.....	XIII
CAPÍTULO I. Antecedentes .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Avances en los sensores de óxidos metálicos semiconductores .....	5
1.2.1 Sensores de óxidos metálicos tipo n .....	6
1.3. Planteamiento del Problema .....	11
1.4. Justificación .....	12
1.5. Objetivos .....	13
1.5.1 Objetivo General .....	13
1.5.2. Objetivos específicos.....	13
CAPÍTULO II Marco teórico.....	14
2.1. Definición de sensor .....	14
2.1.1 Sensores de gas.....	15
2.2. Características del sensor.....	16
2.2.1. Características estáticas .....	17
2.3. Estructura de bandas .....	20
2.3.1. Características de los Semiconductores.....	21
2.4 Semiconductores como sensores de gas .....	22
2.5. Propiedades de SnO <sub>2</sub> .....	23
2.5.1. Estados superficiales .....	25
2.6 Mecanismo de Sensado .....	26
2.6.1. Mecanismo de SnO <sub>2</sub> en presencia de CO <sub>2</sub> .....	29
2.7. Factores que influyen en la sensibilidad .....	30
2.7.1 Morfología.....	30
2.7.2 Dopantes .....	32
CAPÍTULO III Experimental .....	34
3.1. Fabricación de Silicio Poroso.....	34
3.1.1. Limpieza del Sustrato .....	35

3.1.2. Preparación del electrolito.....	35
3.1.3. Anodización Electroquímica.....	36
3.2. Síntesis y depósito de SnO <sub>2</sub> .....	38
3.3 Nanopartículas de Platino y Paladio.....	40
3.4. Depósito de nanopartículas de Pt y Pd.....	40
3.6 Técnicas de Caracterización.....	41
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
3.6.2. Difracción de Rayos X.....	43
3.6.3. Caracterización eléctrica.....	46
CAPÍTULO IV. Resultados.....	48
4.1 Estructura morfológica.....	48
4.2 Difracción de rayos X.....	56
4.3. Respuesta de sensado de CO <sub>2</sub> .....	57
4.3.2. Sensibilidad.....	65
4.3.5. Tiempo de respuesta.....	74
4.3.6. Tiempo de Recuperación.....	78
4.3.6.1 Tiempo de recuperación de Platino.....	78
4.4. Comparación de la sensibilidad obtenida en esta investigación con trabajos publicados....	83
CAPÍTULO V. Conclusiones y recomendaciones.....	84
5.1 Conclusiones.....	84
5.2 Recomendaciones.....	85
Bibliografía.....	86
Anexo 1. Cálculo de solución para realizar la síntesis de óxido de estaño.....	101
Anexo 2. Cálculo del flujo volumétrico del CO <sub>2</sub> .....	103
Anexo 3. Caracterización eléctrica en KickStart.....	104



## Lista de figuras

Fig 1.1 Ciclo de Carbono.....	2
Fig 1.2 Concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera .....	3
Fig. 2.2 Diferencia entre exactitud (a la izquierda) y precisión (a la derecha) .....	18
Fig. 2.3 Bandas de energía en los sólidos .....	21
Fig. 2.4 Celda unitaria del SnO <sub>2</sub> .....	23
Fig. 2.5. Diagrama de bandas del SnO <sub>2</sub> .....	24
Fig 2.6. Diagrama de energía y ecuaciones químicas de las diferentes especies de oxígeno adsorbidas en la superficie de SnO <sub>2</sub> .....	27
Fig. 2.7 Modelo de contacto / límite de granos intergranulares de una superficie del sensor de gas de óxido de metal semiconductor tipo película delgada e ionosorción de oxígeno. ....	28
Fig. 2.8 Mecanismo de detección de SnO <sub>2</sub> depositado en silicio cristalino y poroso en presencia de CO <sub>2</sub> .....	29
Fig. 2.9 Diagrama de la interacción del gas en una estructura compacta .....	31
Fig. 2.10 Categorías de contactos intergranulares entre las partículas de SnO <sub>2</sub> ..	32
Fig 3.1 Esquema y fotografía de la celda electroquímica .....	36

Fig. 3.2 Captura de pantalla del Software utilizado para controlar el anodizado químico.....	37
Fig. 3.3 Diagrama de la síntesis y el depósito de SnO <sub>2</sub> .....	39
Fig. 3.4 Método de goteo para el depósito de nanopartículas de Pt y Pd .....	41
Fig 3.5 Componentes principales de un SEM .....	42
Fig. 3.6 Diagrama de las señales emitidas por la muestra cuando el haz de electrones incidente ingresa.....	43
Fig. 3.7 Difracción de rayos X por los planos atómicos.....	44
Fig. 3.8 Esquema de difractor de rayos X .....	45
Fig. 3.9 Equipo de sensado.....	46
Fig 4.1 SEM vista superficial del SnO <sub>2</sub> depositado sobre sustratos (a) silicio cristalino y (b) silicio poroso. ....	49
Fig 4.2 SEM vista superficial de los sustratos (a) SiC y (b)SiP con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-3</sup> M de Pt; (c) SiC y (d) SiP con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-4</sup> M de Pt. ....	51
Fig 4.3 SEM vista superficial de los sustratos (a) silicio cristalino con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-5</sup> M de Pt y (b) silicio poroso con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-5</sup> M de Pt. ....	52
Fig. 4.4. Distribución del tamaño de grano de SnO <sub>2</sub> .....	53
Fig 4.5 SEM vista superficial de los sustratos (a) SiC y (b) SiP con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-6</sup> M de Pt; (c) SiC y (d) SiP con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-7</sup> M de Pt; (e) SiC y (f) SiP con SnO <sub>2</sub> con 1x10 <sup>-8</sup> M. ....	55
Fig. 4.6 Difractograma de DXR de los polvos de SnO <sub>2</sub> .....	56

Fig.4.7 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO <sub>2</sub> y CSi-SnO <sub>2</sub> con Pt en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10 <sup>-3</sup> M; (b) 1x10 <sup>-4</sup> M, en un ambiente de CO <sub>2</sub> .....	62
Fig. 4.8 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO <sub>2</sub> y CSi-SnO <sub>2</sub> con Pt en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10 <sup>-5</sup> M; (b) 1x10 <sup>-6</sup> M, en un ambiente de CO <sub>2</sub> .....	59
Fig. 4.9 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO <sub>2</sub> y CSi-SnO <sub>2</sub> con Pt en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10 <sup>-7</sup> M; (b) 1x10 <sup>-8</sup> M, en un ambiente de CO <sub>2</sub> .....	60
Fig. 4.10_Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO <sub>2</sub> y CSi-SnO <sub>2</sub> con Pd en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10 <sup>-3</sup> M; (b) 1x10 <sup>-4</sup> M, en un ambiente de CO <sub>2</sub> .....	62
Fig 4.11 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO <sub>2</sub> y CSi-SnO <sub>2</sub> con Pd en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10 <sup>-5</sup> M; (b) 1x10 <sup>-6</sup> M, en un ambiente de CO <sub>2</sub> .....	63
Fig 4.12 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO <sub>2</sub> y CSi-SnO <sub>2</sub> con Pd en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10 <sup>-7</sup> M; (b) 1x10 <sup>-8</sup> M, en un ambiente de CO <sub>2</sub> .....	64
Fig 4.13 Sensibilidad de los sensores de Pt en función de la concentración de CO <sub>2</sub> .....	67
Fig 4.14. Mecanismo propuesto sobre una superficie de SnO <sub>2</sub> con Pt soportado en: a) Silicio cristalino b) Silicio poroso .....	69
Fig 4.15 Sensibilidad de los sensores de Pd en función de la concentración de CO <sub>2</sub> .....	71
Fig. 4.16. Mecanismo “spillover” sobre una superficie de SnO <sub>2</sub> con Pd .....	73

Fig 4.17 Sensibilidad en función de la concentración de Pt y Pd como se indica:  
(a) SiC -SnO<sub>2</sub>-Pt, (b) SiP-SnO<sub>2</sub>-Pt; (c) SiC -SnO<sub>2</sub>-Pd, (d) SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd..... 73

Fig 4.18 Tiempo de respuesta de los sensores de Pt en función de la  
concentración de CO<sub>2</sub> ..... 75

Fig. 4.19 Tiempo de respuesta de los sensores de Pd en función de la  
concentración de CO<sub>2</sub> ..... 77

Fig. 4.20. Tiempo de recuperación de los sensores de Pt en función de la  
concentración de CO<sub>2</sub> ..... 80

Fig 4.21. Tiempo de recuperación de los sensores de Pd en función de la  
concentración de CO<sub>2</sub> ..... 82

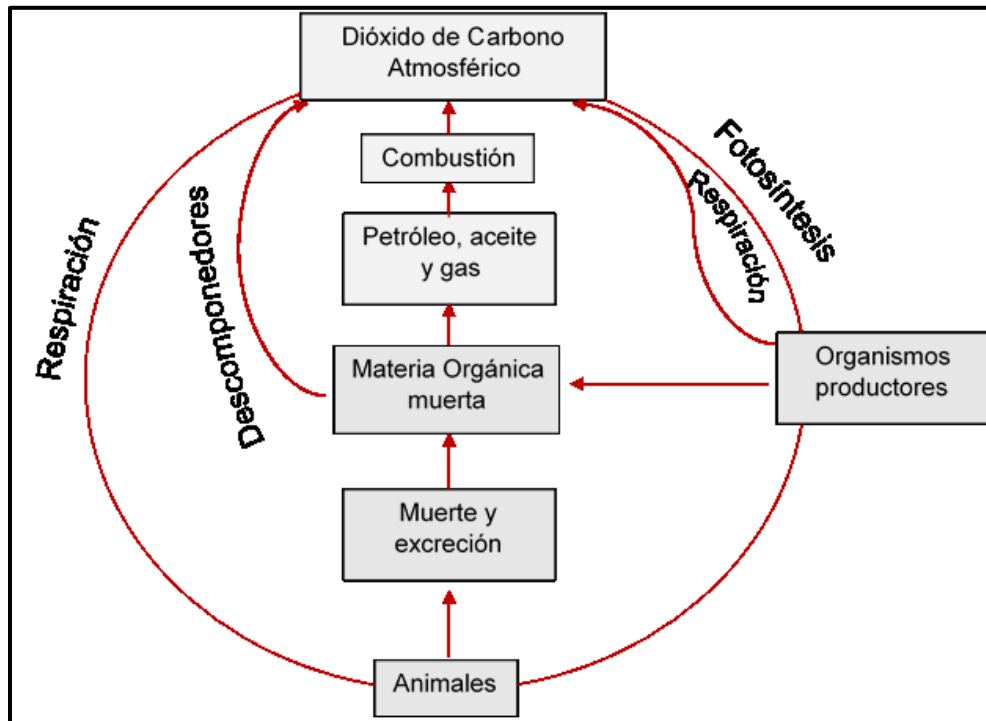
## Lista de tablas

Tabla 1. Efectos en la salud del CO <sub>2</sub> en función de la concentración y tiempo de exposición .....	4
Tabla 2. Parámetros de anodización electroquímica para la obtención de silicio poroso .....	37
Tabla 3. Respuesta de los sensores 1 y 2 para diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> .....	58
Tabla 4. Respuesta de los sensores 3 y 4 para diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> .....	60
Tabla 5. Respuesta de los sensores 5 y 6 para diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> .....	61
Tabla 6. Respuesta de los sensores 7 y 8 para diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> .....	62
Tabla 7 Respuesta de los sensores 9 y 10 para diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> .....	64
Tabla 8 Respuesta de los sensores 11 y 12 para diferentes concentraciones de CO <sub>2</sub> .....	65
Tabla 9 Comparación de las características más importantes de los sensores CO <sub>2</sub> fabricados con SnO <sub>2</sub> .....	83

## 1.1 Introducción

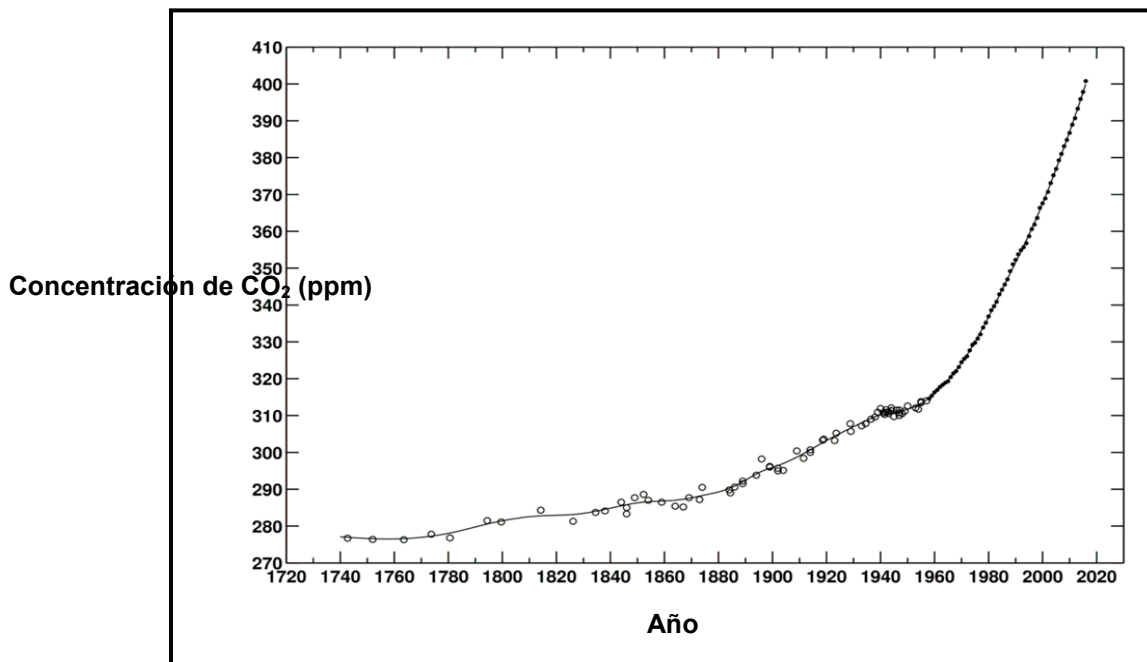
El aumento de emisiones de gases contaminantes hacia la atmósfera, provenientes, en su mayoría de la actividad antropogénica, ha generado la necesidad de investigar y desarrollar nuevos materiales que ayuden a detectar pequeñas concentraciones de dichos gases, antes de que estos representen un riesgo. Diariamente se emiten grandes cantidades de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  [1]. En los últimos años, se ha puesto especial interés en las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ya que es uno de los principales gases de efecto invernadero [2]

El  $\text{CO}_2$  se encuentra de manera natural en nuestra atmósfera como parte del ciclo natural de carbono de la Tierra (ver Fig. 1.1) y es imprescindible para la vida, ya que además de servir de alimento a los organismos fotosintéticos, retiene parte de la radiación infrarroja en la Tierra, manteniendo una temperatura óptima [3]. Sin embargo, la actividad antropogénica ha alterado este ciclo, al emitir una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  de la que se puede absorber naturalmente. Al incrementarse el  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, se absorbe más calor, y por ende se genera un aumento en la temperatura, dando origen al Calentamiento global [4].



**Fig 0.1 Ciclo de Carbono. Adaptado de "4 Common Biogeochemical Cycles" [5]**

Los científicos coinciden que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se incrementó notablemente a partir de la revolución industrial ocurrida a mediados del siglo XVIII, cuando se registró una concentración de 280 ppm aproximadamente, no obstante, los valores actuales superan esa concentración [6]. En 2015 se registró un nuevo máximo histórico de alrededor de 400 ppm, y pese a los esfuerzos de algunos gobiernos, cada año la cifra incrementa (Fig 1.2) [7]. De acuerdo con el panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) el uso de combustibles fósiles es la principal causa [8].



**Fig 0.2 Concentración de CO<sub>2</sub> en la atmosfera. Recuperado de: "Scripps CO<sub>2</sub> Program" [7]**

EL CO<sub>2</sub> no solo representa un riesgo ambiental, sino que también tiene repercusiones en la salud, cuya gravedad depende de la concentración y del tiempo de exposición (ver tabla 1). En concentraciones mayores a 20,000 ppm puede causar dificultad para respirar y alteraciones en el sistema nervioso central. En concentraciones muy altas, puede desplazar el oxígeno del aire, combinando los efectos por la deficiencia de oxígeno y la toxicidad del CO<sub>2</sub> [9].

Continuamente, estamos expuestos a este gas al utilizar el transporte público o bien al permanecer durante mucho tiempo en espacios poco ventilados. El riesgo aumenta cuando se labora en minas, producción de cemento, elaboración de fertilizantes, combate de incendios, entre otros; de ahí la importancia de vigilar los espacios cerrados [10].



**Tabla 1**

**Efectos en la salud del CO<sub>2</sub> en función de la concentración y tiempo de exposición**

<b>Concentración de CO<sub>2</sub> y tiempo de exposición</b>	<b>Efectos en la salud (síntomas)</b>
<b>0.035 %</b>	Concentración aproximada en la atmosfera. Efectos no perceptibles
<b>3.3-5.4 % por 15 min</b>	Aumento de la respiración profunda
<b>7.5% por 15 min</b>	Sensación de incapacidad para respirar, aumento del pulso, dolor de cabeza, mareos, sudoración, inquietud, desorientación y distorsión visual.
<b>3 % por más de 15 hrs.</b>	Disminución de la visión nocturna, sensibilidad de color
<b>10 % por 1.5 min</b>	Ojos parpadeantes, incremento en la actividad muscular, espasmos.
<b>+ 10 %</b>	Dificultad en la respiración, audición disminuida, náuseas, vómitos, sensación de estrangulamiento, sudoración. Después de 10 minutos pérdida de la conciencia.
<b>30 %</b>	Pérdida del conocimiento, convulsiones. A partir de una concentración de 20% el peligro de muerte incrementa.

*Nota: Adaptada de Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring [11]*

Existen numerosos métodos para detectar gases contaminantes como: cromatografía, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, detectores de quimioluminiscencia, espectrometría de masas, por mencionar algunos; no obstante, no todos son adecuados en aplicaciones prácticas, principalmente por su alto costo [12, 13]. Una alternativa es el uso de sensores eléctricos, los cuales generan una respuesta mediante un cambio en la resistencia del sensor, resultante de una reacción del gas con oxígeno quimisorbido en la superficie del material de detección [14].

Diversos materiales se han probado para la fabricación de estos, entre ellos los óxidos metálicos semiconductores, los cuales son candidatos muy prometedores, debido a su alta compatibilidad con las técnicas de deposición, así como con la microelectrónica, y por su bajo costo [15].

Diferentes óxidos metálicos semiconductores han sido usados, aunque el SnO<sub>2</sub> es el material mayormente utilizado por sus propiedades físicas y químicas (ver sección 2.5)

## 1.2 Avances en los sensores de óxidos metálicos semiconductores

Desde que en 1962 Seiyama et. al y Taguchi et. al. notaron que el comportamiento eléctrico de ZnO y SnO<sub>2</sub> cambiaba cuando eran expuestos a un gas objetivo [16], los óxidos metálicos semiconductores (MOS, por sus siglas en inglés) han sido objeto de numerosas investigaciones [17]. Aunque en la década de los 70's la compañía iniciada por Taguchi, Figaro Engineering Inc. inició la comercialización de sensores fabricados con óxidos metálicos e incluso, hoy en día, continúa siendo una de las mayores comercializadoras de sensores en el mundo; esta tecnología logró una mayor aceptación en 1983 cuando se realizó el Primer Encuentro de Sensores Químicos en Fukuoka, Japón, bajo la dirección de

Seiyama [18]. A partir de ese momento, numerosos investigadores comenzaron a probar diversos óxidos metálicos semiconductores, siendo los más representativos: SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, NiO y CuO [19]. Los óxidos metálicos pueden clasificarse en tipo n y tipo p, de acuerdo con los portadores de carga mayoritarios. Para aplicaciones de detección, comúnmente se utilizan (MOS) tipo n, ya que estos han obtenido un mayor rendimiento [20].

## **1.2.1 Sensores de óxidos metálicos tipo n**

### **1.2.1.1. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El óxido de indio es un material muy utilizado en la fabricación de sensores, después de ZnO y SnO<sub>2</sub>. Se han monitoreado gases como: NO<sub>2</sub> [21], H<sub>2</sub>S [22], etanol [23], CH<sub>4</sub> [24], O<sub>3</sub> [25], CO [26, 27] y CO<sub>2</sub>, aunque muy pocos autores lo han reportado. Uno de ellos es Prim et. al. quien elaboró su sensor usando una matriz nanoestructurada de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CaCO<sub>3</sub>. La respuesta máxima se obtuvo a 230 °C con una concentración de 2000 ppm de CO<sub>2</sub> [28].

Del mismo modo, Obata et. al. utilizaron In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para modificar un dispositivo NASICON (Na<sup>+</sup> conductor), y así mejorar las propiedades de detección de CO<sub>2</sub>. El rango de concentración de gas que usaron fue 300-3000 ppm. Se sabe que estos dispositivos, generalmente operan a temperaturas elevadas entre 400- 500 °C, no obstante, el sensor modificado, funcionó a 30 °C [29].

### **1.2.1.2. TiO<sub>2</sub>**

El TiO<sub>2</sub> ha sido muy investigado y utilizado debido a su estabilidad química, biocompatibilidad, propiedades físicas, ópticas y eléctricas [30]. Estas características permiten su uso en diversas aplicaciones, incluyendo la detección de gases tóxicos y peligrosos [31].

Se han desarrollado sensores para: compuestos orgánicos volátiles (COVs) [32], NH<sub>3</sub> [33], acetona [34], etanol [35], NO<sub>2</sub> [36], H<sub>2</sub> [37], O<sub>2</sub> [38] y CO<sub>2</sub>, como se reporta a continuación.

Li et. al, fabricaron una película delgada mediante el método de sol-gel. Estudiaron la respuesta de TiO<sub>2</sub> puro y con platino. La temperatura de operación fue 800 °C y se probó en atmósfera de oxígeno. El tiempo de respuesta registrado fue 0.33 y 0.18 s para TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Pt respectivamente [39].

Del mismo modo, Francioso y colaboradores, fabricaron la película delgada mediante sol-gel y la depositaron sobre sustratos de alúmina. Hicieron una matriz con 225 dispositivos individuales con un espesor de 350 μm. La respuesta para CO<sub>2</sub> fue baja de 1.15 aproximadamente a una temperatura de 600 °C [40].

### **1.2.1.3. WO<sub>3</sub>**

El trióxido de tungsteno atrajo la atención de los investigadores principalmente por sus propiedades electrocrómicas, optocrómicas y gascrómicas [41]. En aplicaciones de detección de gas, se ha utilizado para: O<sub>3</sub> [42], NO<sub>x</sub> [43-45], H<sub>2</sub>S [46], acetona [47], H<sub>2</sub> [48], NH<sub>3</sub> [49], COVs [50], etanol [51], benceno [52], CO [53] y CO<sub>2</sub>, sin embargo, este último se ha estudiado poco.

Leng et. al. fabricaron nanofibras de WO<sub>3</sub> por el método de electrohilado para detectar CO<sub>2</sub>. La sensibilidad máxima obtenida fue alrededor de 1.3 [54].

Por su parte, Dhannasare elaboró un sensor binario compuesto por SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, a diferente concentración molar. La sensibilidad de las películas se midió a temperatura ambiente, en un rango de concentración de CO<sub>2</sub> de 100- 300 ppm. El sensor compuesto por 40% de SnO<sub>2</sub> y 60% de WO<sub>3</sub>, tuvo la mejor respuesta, registrando una sensibilidad de 1.5 aproximadamente, los tiempos de respuesta y de recuperación fueron 127 y 42 s, respectivamente [55].

#### 1.2.1.4 ZnO

El ZnO es un semiconductor ampliamente investigado, cuyas propiedades ópticas, eléctricas y optoelectrónicas permiten su uso en diversas aplicaciones como: celdas solares, fotocatalizadores, fotodetectores, diodos emisores de luz y sensores de gas [56-58]. Como material de sensor, se ha utilizado para detectar H<sub>2</sub> [59, 60], O<sub>3</sub> [61, 62], CO [63, 64], NH<sub>3</sub> [65], etanol [66], acetona [67], NO<sub>2</sub> [68], COVs [69] y CO<sub>2</sub>; para este último, existen muy pocos reportes, como se muestra en seguida.

En 1985 Saito et. al. fabricaron un sensor de ZnO y ZnO con Pt. El ZnO tuvo una sensibilidad de 2.1 a una concentración de 400 ppm de CO<sub>2</sub>, a una temperatura de operación de 300 °C, mientras que el ZnO con Pt, registró una sensibilidad de 1.6 en las mismas condiciones. Las mediciones demostraron que el Pt promueve la oxidación del gas sin que esto tenga efecto en la sensibilidad [70].

Años más tarde, Ling et. al. evaluaron y compararon la respuesta de ZnO y de una heterunión formada por ZnO y un compuesto tipo p que consistía en una mezcla de BaTiO<sub>3</sub> / CuO / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El ZnO puro no registró respuesta a una concentración de 1000 ppm de CO<sub>2</sub>, mientras que, la heterunión tuvo una sensibilidad de 9% para la misma concentración de gas, y se mostró insensible a una concentración de 3000 ppm [71].

Posteriormente, Samarasekara et. al, utilizaron por primera vez, polvos de ZnO para detectar CO<sub>2</sub>. La película delgada fue sintetizada utilizando el método de pulverización catódica, la deposición se realizó en el rango de temperatura de 130-150 °C. La sensibilidad de la película fue 2.17 en una temperatura de operación de 100 °C [72].

Kannan et. al., mediante la técnica de disparo de resonancia magnética activa, hicieron películas delgadas con tres grosores diferentes: 40, 100 y 300 nm. Investigaron las propiedades de detección en un rango de concentración de CO<sub>2</sub> de 500-10,000 ppm. La película de 40 nm tuvo una mayor respuesta a una temperatura de medición de 300 °C. La sensibilidad máxima registrada fue de 1.3, en concentraciones de 500 a 1000 ppm, con tiempo de respuesta y recuperación de 20 s [73].

En 2015, Jong et. al. elaboraron un sensor usando nano polvos de ZnO puro y ZnO con La. Los nano polvos de ZnO-La mostraron una mayor sensibilidad (65%) para 5000 ppm de CO<sub>2</sub>, a una temperatura de operación de 400 °C [74].

Asimismo, Martínez et al, en 2016, estudiaron la cinética de crecimiento de nanocristales de ZnO depositados en silicio macroporoso, mediante la técnica de pulverización catódica por magnetron. Además, investigaron sus propiedades de detección para CO<sub>2</sub>. La máxima sensibilidad alcanzada fue de aproximadamente 9.9, a una temperatura de trabajo de 300 °C, para una concentración de 15 % de CO<sub>2</sub> [75].

#### **1.2.1.5 SnO<sub>2</sub>**

Sin duda, el SnO<sub>2</sub> es el material que predomina en la industria de los sensores debido a que es sensible a una amplia gama de gases. En la literatura se reporta el uso del SnO<sub>2</sub> para detectar etanol [76, 77], acetona [78, 79], amoníaco [80, 81], hidrógeno [82-85], ozono [86, 87], monóxido de carbono [88-93], dióxido de nitrógeno [94, 95], ácido sulfhídrico [96, 97], ácido acético [98, 99], halotano, metoxiflurano [76] y propileno [100, 101]. También, aunque en menor medida, se ha utilizado películas de SnO<sub>2</sub> para la detección de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, Hoefler et. al, desarrollaron un sensor de SnO<sub>2</sub> puro. Su sensor mostro poca sensibilidad en concentraciones muy pequeñas de CO<sub>2</sub>, registrando cambios significativos a partir de un rango de 1,000- 10,000 de ppm a 270 °C. La mayor respuesta la

**obtuvieron en los** rangos de 5,000-10,000 ppm y 10,000-20,000 ppm, por lo tanto, tiene una aplicación limitada [102].

Por su parte, Kim et. al. agregaron a la película de SnO<sub>2</sub> un compuesto de LaOCl con el fin de aumentar su sensibilidad. Este sensor se probó en un rango de concentración de CO<sub>2</sub> de 0-2500 ppm, en tres temperaturas de operación: 400, 800, 1000 °C. La sensibilidad más alta se obtuvo a 1000 °C, por lo que resulta incompatible con otros sustratos [103].

Marsal et. al, también investigaron la respuesta de LaOCl, logrando disminuir la temperatura de operación. El sensor tuvo una respuesta de 3.4 a 2,000 ppm de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 260 °C [104].

Dandan Wang et. al. en 2016 fabricaron un sensor utilizando una película gruesa de nano polvos de SnO<sub>2</sub> recocidos a 600 °C. Operaron el sensor en aire húmedo y seco, a una temperatura de 240 °C y con una concentración de 2,000 ppm de CO<sub>2</sub>. La respuesta de su sensor fue incrementando a medida que se aumentaba el porcentaje de humedad relativa, hasta alcanzar un valor de 34 %; después de este valor, la sensibilidad disminuye. Lo mismo ocurrió en un rango de concentraciones de 6,000- 20,000 ppm de CO<sub>2</sub> [105].

En 2018 el Dr. Karthik junto con el equipo de la Dra. Vivechana, desarrollaron un sensor utilizando películas delgadas de SnO<sub>2</sub> puro depositadas sobre silicio cristalino y macroporoso mediante la técnica de baño químico. Se estudió la respuesta del sensor, en función del tiempo de deposición, la concentración de CO<sub>2</sub> y la temperatura de operación (100 a 300 °C). La porosidad de los sustratos aumentó las propiedades de detección, en un factor de 2, con respecto al silicio cristalino. La sensibilidad obtenida por los sustratos porosos fue de aproximadamente 19 a 300 °C, lo cual representa una mejora significativa en comparación con los diferentes materiales anteriormente mencionados, utilizados para la detección de CO<sub>2</sub> [106].

### 1.3. Planteamiento del Problema

Los sensores de gas han desempeñado un papel importante en la detección y monitoreo de CO<sub>2</sub> en el entorno doméstico, industrial y ambiental. Los óxidos metálicos semiconductores, han sido ampliamente investigados y usados como material de detección, debido a sus propiedades químicas, eléctricas y ópticas, siendo el óxido de estaño el semiconductor mayormente utilizado, por su estabilidad química y por la compatibilidad con diversos tipos de gases, incluyendo el CO<sub>2</sub>.

Diversas técnicas de depósito y diferentes nanoestructuras se han probado para mejorar los parámetros de funcionamiento como: selectividad, sensibilidad, estabilidad, temperatura de operación, etc, así como la implementación de aditivos metálicos, principalmente metales nobles. No obstante, la detección de CO<sub>2</sub> ha sido poco explorada en comparación con otros gases tóxicos, y los dispositivos desarrollados con mayor rendimiento, resultan ser complejos en su elaboración, además de ser costosos. Por lo anterior, resulta relevante elaborar un sensor confiable, sensible, robusto, económico, de fácil elaboración, portátil, compatible con la microelectrónica, que permita el monitoreo de dicho gas de manera sencilla y eficaz



## 1.4. Justificación

Uno de los mayores retos a superar en la fabricación de sensores de óxidos metálicos es el incremento de la sensibilidad. En este sentido, se han implementado diferentes metodologías (algunas más complejas y costosas que otras) para la elaboración de materiales sensibles. Por esta razón, continuamente se investigan y se mejoran materiales y métodos que permitan el desarrollo de sensores económicos y confiables.

Por tal motivo, la presente investigación, busca mejorar las propiedades de detección de CO<sub>2</sub> de las películas de óxido de estaño, mediante el incremento del área superficial y la incorporación de metales nobles como Au, Ag, Cu, Pt y Pd. Además, la metodología propuesta para la fabricación y depósito de los materiales tiene como propósito facilitar la construcción del sensor, sin comprometer la calidad de éste.

## 1.5. Objetivos

### **1.5.1 Objetivo General**

Crear y depositar nanopartículas de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) dopado con platino (Pt) y paladio (Pd) en sustratos de silicio poroso, mediante baño químico para estudiar sus propiedades de detección de  $\text{CO}_2$ .

### **1.5.2. Objetivos específicos**

- Fabricación de silicio poroso y caracterización morfológica de sustratos de silicio cristalino y silicio poroso.
- Depósito de películas delgadas de óxido de estaño mediante baño químico y nanopartículas de platino y paladio en concentraciones de  $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  molar, en sustratos de silicio poroso.
- Caracterización del material por SEM y difracción de rayos X.
- Sensado eléctrico de  $\text{CO}_2$  con concentraciones de gas de 1,5 y 10 %.

### 2.1. Definición de sensor

Etimológicamente, la palabra sensor proviene de las raíces latinas **sensus** - acción de sentir, percibir; más el prefijo **or**-agente. Es decir, “que puede sentir algo externo”. Se entiende entonces que un sensor, es un dispositivo cuya función es detectar un cambio en el entorno en que se encuentra y emitir una señal de salida cambiando una de sus propiedades [107].

Existen diversas maneras de clasificarlos, las más utilizadas son: por el principio de transducción y por la variable a medir.

Por el principio de transducción, los sensores se clasifican en: Piezoresistivos, Capacitivos, Piezoeléctricos, Ultrasónicos, Magnéticos, Termoeléctricos, Fotoeléctricos y Químicos. No obstante, esta clasificación en algunas ocasiones puede ser poco útil al no proporcionar información acerca de la variable física que miden. Por ello, algunos autores prefieren utilizar la clasificación de acuerdo con la variable a medir, en esta clasificación encontramos sensores de posición, velocidad y aceleración; de nivel y proximidad; de humedad y temperatura; de fuerza y deformación; de flujo y de presión; de color luz y visión; biométricos; de corriente; de gas y de pH. [108]

Cabe señalar que, sin importar que clasificación se utilice, cada sensor posee características particulares que los distinguen entre sí. La presente investigación está enfocada a los sensores químicos de gases.

### **2.1.1 Sensores de gas**

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUAPAC, por sus siglas en inglés) define a los sensores químicos como: “*Dispositivos que transforman una señal química en una señal analítica de utilidad*”. Dicho de otra manera, son dispositivos que, a partir de un receptor, transforman la información química, en una forma de energía, la cual puede ser medida por el transductor, convirtiéndola en una señal útil, generalmente una señal eléctrica” [109].

Los sensores de gas de óxidos metálicos semiconductores son un tipo de sensores químicos que detectan la presencia de una concentración determinada de gas, mediante la interacción de las moléculas del gas objetivo con la película sensible [110].

Típicamente, los sensores se componen de dos partes: un receptor y un transductor. En el caso de los sensores de gas de óxidos metálicos semiconductores, la superficie actúa como receptor y la microestructura como transductor, como se describe en la figura 2.1 [111]. El receptor, tiene la función de reconocer el gas objetivo en la interfaz sólida, generando un cambio electrónico en la superficie del óxido metálico; esa señal es transformada por el transductor en un cambio de resistencia, la cual, se incrementa o se disminuye, dependiendo del tipo de cargas mayoritarias de la película semiconductor y de la naturaleza del gas (si es oxidante o reductor) [112].

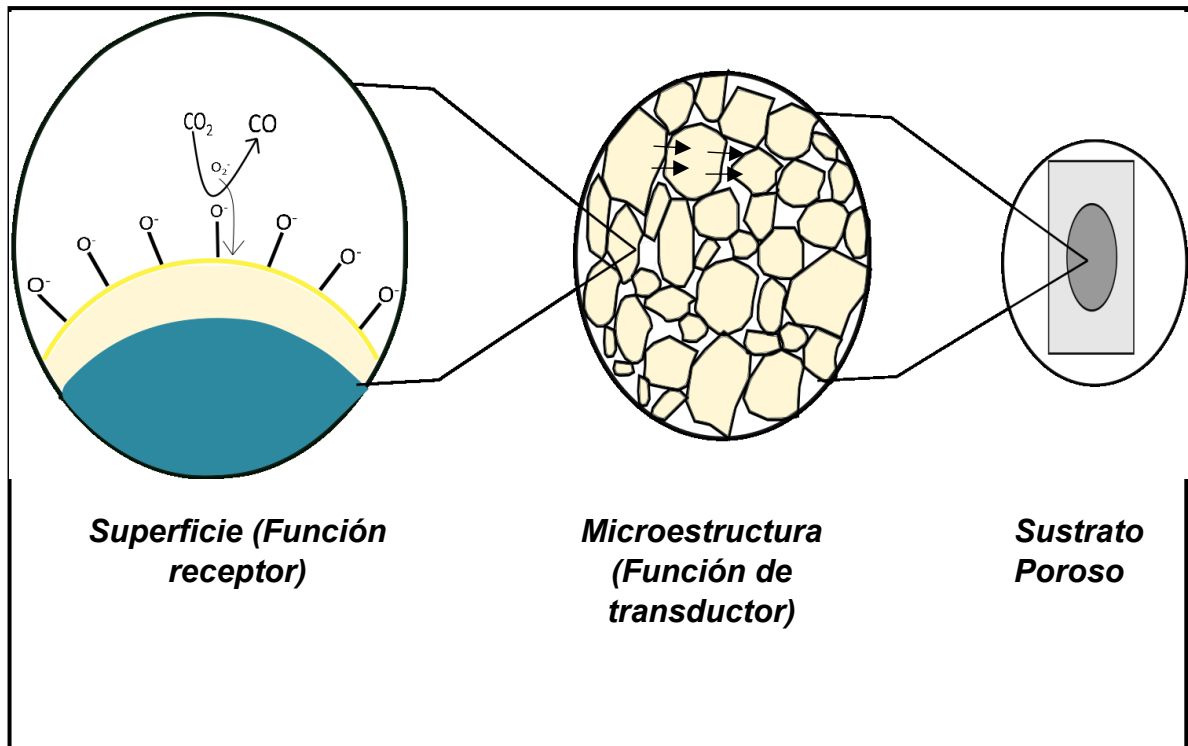


Fig. 2.1 Función de receptor y transductor de un sensor de gas fabricado con óxidos metálicos semiconductores. Modificado de [113]

## 2.2. Características del sensor

Una vez que se reciben las señales del sensor, es necesario procesar la información que brindan. Por tal motivo, es necesario conocer bien los siguientes puntos:

- Funcionamiento del sensor y la naturaleza de las señales.** De este modo, se podrá identificar qué herramientas son necesarias para obtener los datos de salida del sensor. Por ejemplo, si la salida es voltaje será necesario utilizar circuitos analógicos a digital y de muestreo y retención, así como también un circuito para transferir los dígitos a la computadora.

- b) **Conocimiento posterior sobre las señales recibidas.** Este conocimiento se obtiene a través de la experiencia y de la evidencia empírica. Es importante para garantizar el correcto proceso de medición, así como la interpretación de datos.
  
- c) **Información sobre las características estáticas y las características dinámicas del sensor.** Son imprescindibles para mapear correctamente la salida versus la entrada de un sistema. En la siguiente subsección se definen y se indica su importancia [114].

### 2.2.1. Características estáticas

Las características estáticas son aquellas que después de todos los efectos transitorios se han estabilizado a sus valores finales o de estado estacionario [115]. A continuación, se presentan las características estáticas más importantes:

#### Estabilidad

Capacidad de mantenerse inalterable en el tiempo. A menor variación, mayor estabilidad [116]

#### Error

Es la diferencia entre el resultado considerado como real de una medida y el valor producido por el sistema de detección [117].

#### Exactitud

Define qué tan cerca está el resultado del valor real y el error máximo que el sensor puede producir. Para evaluar la exactitud, el sistema se compara con una magnitud estándar o la salida se compara con un sistema de medición de precisión superior [118].

### Histéresis

Fenómeno por el cual un material presenta un estado de evolución que no depende solo de la causa que lo provoca, sino también de sus estados anteriores.

### Linealidad

Es la desviación relativa respecto a una línea recta ideal de un gráfico de calibración determinado experimentalmente.

### Precisión

Es la proximidad entre los valores medidos en repetidas ocasiones (ver figura 2.2), en las mismas condiciones. Como se trata de un parámetro estadístico, puede evaluarse mediante la desviación estándar (o varianza) de un conjunto de lecturas del sistema para entradas similares [119].



**Fig. 2.2 Diferencia entre exactitud (a la izquierda) y precisión (a la derecha)**

### Rango de medición

Es el conjunto de valores máximos y mínimos, en los valores de entrada. Dentro de este rango, la medición tiene una precisión o aplicabilidad bien definida. Fuera de este rango, las señales pueden mostrar grandes imprecisiones.

### Repetibilidad

Capacidad de un sensor para reproducir de manera uniforme la medición, bajo las mismas condiciones [120].

### Reproducibilidad

Se define como la capacidad para proporcionar los mismos datos de manera consistente, después de que las condiciones de medición han sido alteradas [121].

### Resolución

Es el cambio mínimo en la cantidad que se está midiendo que el sensor puede detectar [122].

### Ruido

Fluctuaciones no deseadas en la señal de salida del sistema de detección, afectando la señal que se desea medir [123]

### Selectividad

Es la capacidad de un sensor para cuantificar un gas en presencia de otras interferencias.

### Sensibilidad

Es la relación entre el cambio en la salida y el cambio en la entrada. Es representada como:

$$(\%)S = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (1)$$

o bien,

$$(\%)S = \frac{R_g - R_a}{R_g} \times 100 \quad (2)$$

donde  $R_a$  es la resistencia del sensor en aire y  $R_g$  es la resistencia del sensor cuando se expone al gas objetivo.



La ecuación (1) es utilizada para determinar la sensibilidad de un gas reductor por un semiconductor tipo n, o de un gas oxidante por un semiconductor tipo p, mientras que la ecuación (2) se usa en el caso contrario.

#### Señal mínima detectable

Es la concentración más baja que el sensor puede detectar, cuando se tienen en cuenta todos los factores interferentes. Cuando el incremento se evalúa desde cero, el valor generalmente se denomina umbral o límite de detección.

#### Tiempo de respuesta

Es el tiempo requerido para que la señal de salida del sensor alcance cierto porcentaje de su valor de saturación, usualmente se utiliza el 90% de su valor final, en respuesta a un cambio de paso de la entrada.

#### Tiempo de recuperación

Es el tiempo necesario para que la respuesta del sensor (después de desconectar el gas objetivo), se recupere hasta un 10 % de su valor inicial.

### 2.3. Estructura de bandas

Una manera de explicar la conductividad eléctrica y térmica de los materiales es a través de la teoría de bandas. En ella se establece que, debido a la cercanía que existe entre los átomos de un material sólido, los orbitales atómicos se solapan formando orbitales moleculares muy próximos en energía que se pueden considerar como bandas continuas.

Los niveles energéticos llenos de cada átomo forman la **banda de valencia**. Por encima de esta banda se encuentra la **banda de conducción**, formada por los orbitales deslocalizados y vacíos como consecuencia del solapamiento de los orbitales más externos. Ambas bandas se encuentran separadas por espacios a los que no les corresponde ningún orbital molecular, llamados **bandas prohibidas**

o “gaps”. Cuanto mayor sea este espacio, se requerirá una mayor energía para promover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Con base a lo anterior, los sólidos se clasifican en: **conductores**, **semiconductores** y **aislantes** (ver figura 2.3)

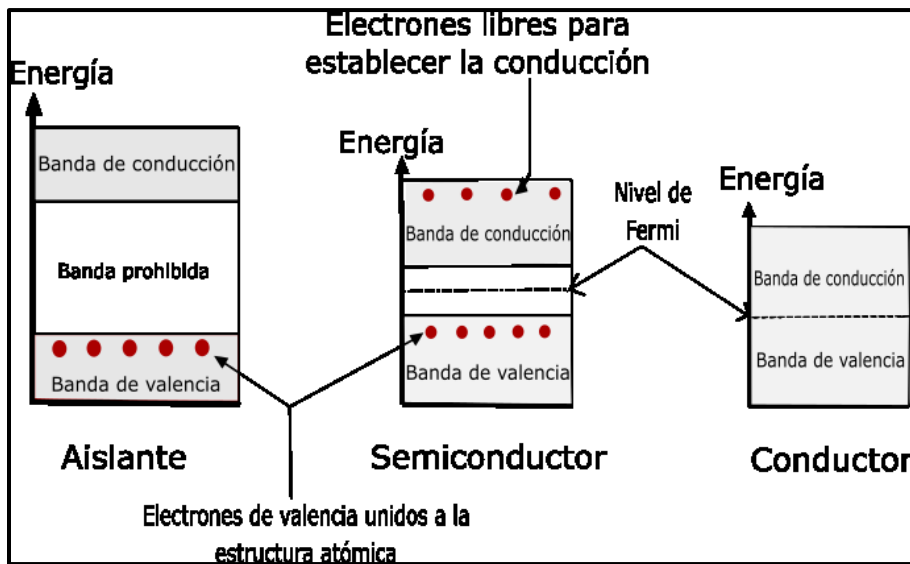


Fig. 2.3 Bandas de energía en los sólidos. Adaptado de [124]

### 2.3.1. Características de los Semiconductores

El valor de la banda prohibida en un semiconductor se encuentra en el rango de 0.5 y 5 eV. Esta característica permite que el semiconductor se comporte como un aislante perfecto, en el cero absoluto, al no contar con sus bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia adquieren la suficiente energía térmica para excitarse a través de la banda prohibida y pasar a la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda de valencia se les denomina “**huecos**”; al estar cargados positivamente, también pueden contribuir a la conductividad. El número de e- y huecos no es igual, y depende del tipo de semiconductor por el que circula la corriente. Comúnmente, al portador que contribuye al paso de la corriente en mayor medida, se conoce con el nombre de

**portador de carga mayoritario**, mientras que aquel que lo hace en menor medida, es un **portador de carga minoritario**. En un semiconductor tipo n los portadores mayoritarios son los electrones, mientras que en un semiconductor tipo p, son los huecos.

## 2.4 Semiconductores como sensores de gas

Los semiconductores clásicos como el silicio o el germanio no son utilizados como material sensible en sensores químicos debido a sus limitaciones a altas temperaturas [125]; no obstante, se utilizan como estructuras de soporte para depositar películas delgadas de óxidos metálicos. Estos óxidos están compuestos por metales de transición o de post transición, con oxígeno. Existe una amplia variedad de óxidos metálicos, pero no todos son apropiados para la detección. El criterio de selección se basa en la estructura electrónica [126].

Los óxidos metálicos semiconductores se pueden clasificar en tipo **p** y tipo **n** en función de la ionosorción de oxígeno en la superficie.

Según Bârsan [86] el material tipo **n** genera una capa de agotamiento de superficie, que tiene una menor concentración de portadores de carga libres ( $e^-$ ), lo que provoca un aumento de resistencia. El transporte eléctrico se genera de un grano a otro.

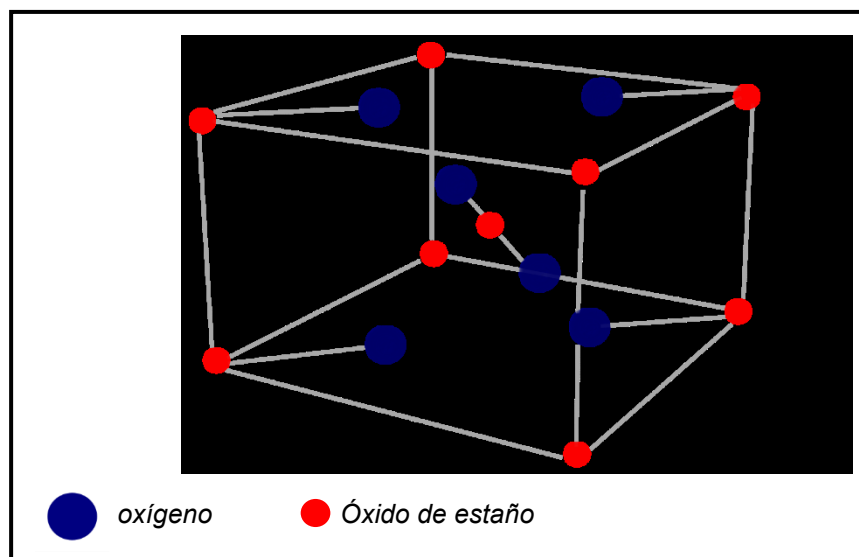
En el semiconductor tipo **p**, por el efecto de la ionosorción de oxígeno, se forma una capa de acumulación superficial con una mayor concentración de portadores de carga libres (huecos) y por lo tanto tienen una resistividad menor [127].

Como se mencionó en la sección 1.1, se prefiere usar materiales tipo n debido a que los materiales tipo p son más inestables, ya que tienden a cambiar un átomo de oxígeno de su red por un átomo de oxígeno del aire.

## 2.5. Propiedades de SnO<sub>2</sub>

El óxido de estaño es un material semiconductor de banda ancha con una brecha de energía directa de 3.37eV. Pertenece al grupo de semiconductores de tipo n debido a sus vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones [128]. Además, tiene una gran estabilidad química y mecánica, motivo por el cual es ampliamente usado como sensor de gas [129].

Tiene una fase estable conocida como rutilo o casiterita. Esta estructura cristalina, contiene los átomos en coordinación octaédrica y el oxígeno en disposición planar, (ver Fig. 2.4).



**Fig. 2.4** Celda unitaria del SnO<sub>2</sub>

El diagrama de bandas del SnO<sub>2</sub> se presenta en la figura 2.5. Los orbitales s y p del Sn, se encuentran en la banda de conducción, mientras que los orbitales p del oxígeno se encuentran en la banda de valencia. El ancho de banda como se mencionó anteriormente es de 3.6 eV. Alrededor de los -17 eV se localiza una banda formada por los orbitales s de O, con una pequeña fracción de los orbitales

s y p del Sn separada por un gap de 7 eV del extremo inferior de la banda de valencia. De acuerdo con las mediciones hechas por Gobby en 1977, la banda de valencia tiene un ancho de 9 eV, y se puede dividir en 3 regiones [130]:

La región entre -9 y -5 eV, que resulta del acoplamiento de los orbitales s del Sn y p del O. la fuerte interacción de estas bandas produce una alta dispersión.

La región entre los -5 y los -2 eV corresponde a los orbitales p del O y a una pequeña fracción de los orbitales p del Sn.

En la región superior de la banda de valencia en la región de -2 eV está constituida por orbitales p del oxígeno del par solitario, que contribuyen en parte al enlace químico.

En lo que respecta a la banda de conducción, en el extremo inferior (comprendido entre 3.8-6 eV), está constituida en un 90 % por orbitales tipo s del Sn, con alta dispersión, lo cual genera una baja densidad de estados. Mientras tanto, la parte superior, está compuesta por los orbitales de tipo p del Sn y en menor medida del O.

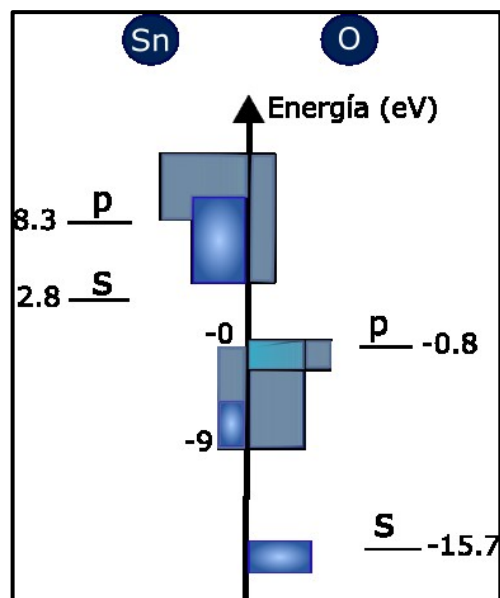


Fig.2.5. Diagrama de bandas del SnO<sub>2</sub>. Adaptado de [125]

Cabe señalar que tanto sus propiedades físicas como químicas están fuertemente influenciadas por el método de preparación y por la incorporación de aditivos a su red cristalina.

### 2.5.1. Estados superficiales

Se conocen como estados superficiales a los estados energéticos de las cargas superficiales del material. Pueden comportarse como donadores o aceptores según la naturaleza del semiconductor. La distribución energética de este tipo de estados se ubica dentro de la banda de energía prohibida, con una densidad menor a la de los estados energéticos de la banda de valencia y conducción [131].

Los estados superficiales pueden ser de tipo intrínseco o extrínsecos, dependiendo de cómo se originaron. Aquellos que son creados por las imperfecciones estructurales de la superficie o por átomos de impureza del material, reciben el nombre de estados superficiales intrínsecos [132].

Los estados superficiales que se crean cuando el medio gaseoso interactúa químicamente con la superficie del material, se les denomina estados superficiales extrínsecos. En el caso del  $\text{SnO}_2$ , estos estados se crean cuando la superficie adsorbe el oxígeno de la atmósfera mediante enlaces superficiales, generando una formación de estados aceptores a través del atrapamiento de carga superficial, lo cual conduce a cambios en la densidad de carga creando una zona de agotamiento [133].

La zona de agotamiento es el *doblamiento* de la banda de conducción y de valencia de la superficie hacia energías más altas, creando una barrera de potencial que impide el proceso de conducción a través del material.

Entre más electrones se atrapen en la superficie, la densidad de carga superficial se incrementará, el doblamiento de las bandas será mayor y la zona de depleción se ensanchará.

El incremento de la densidad de carga superficial se detendrá una vez que el nivel de Fermi (potencial químico), superficial y volumétrico se equilibren [134].

## 2.6 Mecanismo de Sensado

Los mecanismos fundamentales que causan una respuesta al gas todavía son controvertidos, pero básicamente la captura de  $e^-$  en las moléculas adsorbidas y la flexión de banda inducida por estas moléculas cargadas son las responsables de un cambio en la conductividad [135].

El mecanismo de detección de un gas se puede resumir en 2 contribuciones:

- La adsorción de gas.
- La transducción de la química de la superficie en la variación de electrones en el material.

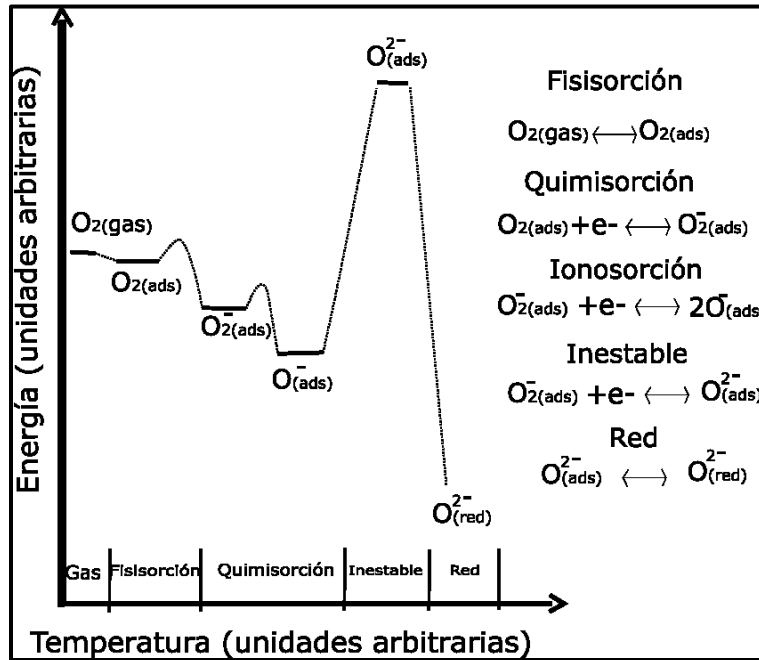
La presencia de oxígeno en la superficie del óxido metálico es fundamental para que el gas objetivo reaccione y genere una señal [136].

El oxígeno puede existir en diferentes reactividades en la superficie de la capa sensible, dependiendo de la temperatura de funcionamiento. En el caso de  $\text{SnO}_2$  a temperaturas menores de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  el oxígeno existe en la forma  $\text{O}_2$  fisisorbido. Esta especie es neutral y no participa en los mecanismos de detección.

A  $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ , el oxígeno se absorbe químicamente, no se disocia y adsorbe en la forma  $\text{O}_2^-$  ads. Entre  $200\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ , el oxígeno se disocia y adsorbe  $\text{O}^-$  ads atómicos. En temperaturas mayores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , el oxígeno existe en la forma  $\text{O}^{2-}$ ; esta especie es muy inestable en la superficie y solo se estabiliza cuando la energía es suficiente para que se una a la red. Esta especie no juega un papel en la detección [137].

Esta distribución de especies oxigenadas está en una configuración estable. Durante los cambios de temperatura, hay efectos debido a la cinética química de las reacciones superficiales. La Figura 2.6 presenta los detalles energéticos de la especie, así como las ecuaciones químicas asociadas. El diagrama de energía

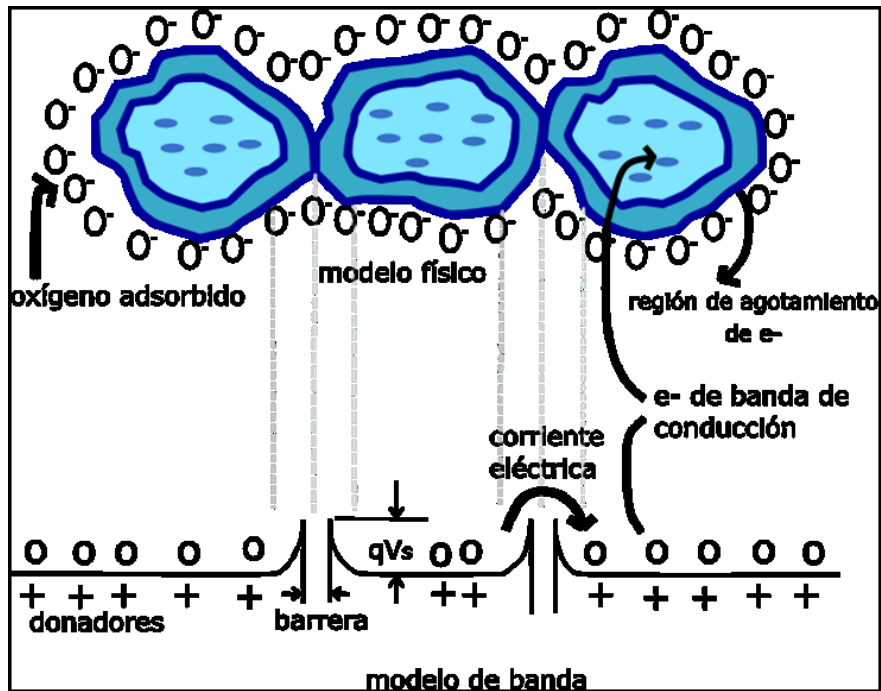
muestra que cuanto menos energética es una especie, más se vincula a la capa sensible.



**Fig 2.6. Diagrama de energía y ecuaciones químicas de las diferentes especies de oxígeno adsorbidas en la superficie de SnO<sub>2</sub>. Adaptado de [138]**

Cuando las moléculas de O<sub>2</sub> se adsorben en la superficie de óxidos de metal, extraen electrones de la banda de conducción y atrapan los electrones en la superficie en forma de iones. La extracción de electrones conduce a la formación de una región de depleción en el contacto intergranular como se representa en la Fig. 2.7. Para que se lleve a cabo la conducción eléctrica, los electrones deben pasar de un grano a otro y cruzar la barrera en los contactos intergranulares. Por lo tanto, la superficie del sensor es altamente resistiva [139].



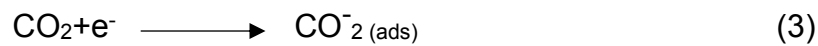


**Fig. 2.7 Modelo de contacto / límite de granos intergranulares de una superficie del sensor de gas de óxido de metal semiconductor tipo película delgada e ionosorción de oxígeno. Adaptado de [140]**

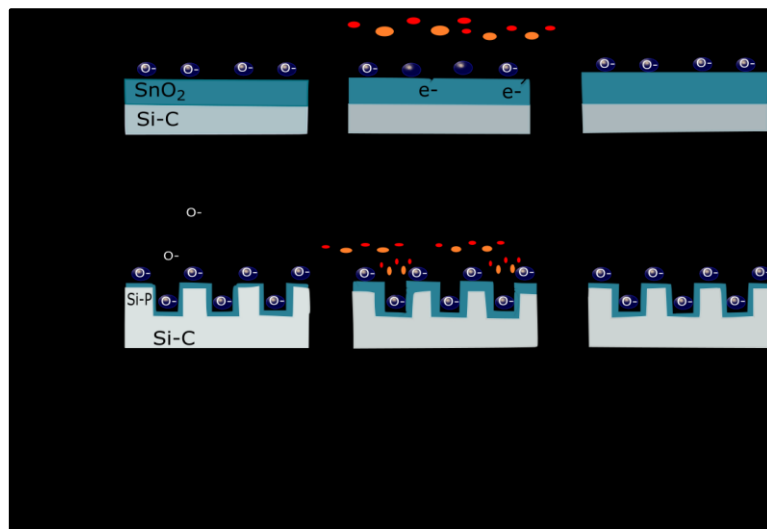
Una vez que el gas objetivo interactúa con la superficie de la película de óxido de metal a través de iones de oxígeno adsorbido, se genera un cambio en la concentración de los portadores de carga. Este cambio en la concentración del transportador de carga sirve para alterar la conductividad (o resistividad) del material. En un semiconductor de tipo n en el que la mayoría de los portadores son electrones, al interactuar con un gas reductor, éste inyecta electrones en la banda de conducción disminuyendo la barrera, es decir la banda se flexiona hacia abajo como consecuencia de la acumulación de e<sup>-</sup>, por lo que se producirá un aumento en la conductividad. Por el contrario, un suministro de gas oxidante originará un agotamiento de e<sup>-</sup> en la banda de conducción, provocando que la banda se doble hacia arriba, lo que resulta en una disminución de la conductividad. En un semiconductor de tipo p en donde la mayoría de los portadores son huecos, se observan los efectos opuestos [141].

### 2.6.1. Mecanismo de SnO<sub>2</sub> en presencia de CO<sub>2</sub>

Cuando las especies de oxígeno se adsorben en la superficie de SnO<sub>2</sub> extraen los electrones de los nanocristales de SnO<sub>2</sub>, formando una capa de agotamiento que actúa como una barrera de Schottky. Cuando el sensor de SnO<sub>2</sub> está expuesto al CO<sub>2</sub>, las moléculas de CO<sub>2</sub> pueden adsorberse directamente sobre la superficie de SnO<sub>2</sub> atrapando electrones como se muestra en la ecuación (3) y reacciona con la superficie adsorbida especie como se muestra en Ec. (4).



En ambos casos hay un aumento de resistencia debido a extracción de más electrones de la superficie de SnO<sub>2</sub> (Fig.2.8). Este cambio en la resistencia se considera como sensibilidad. [75]



**Fig. 2.8 Mecanismo de detección de SnO<sub>2</sub> depositado en silicio cristalino y poroso en presencia de CO<sub>2</sub>. Adaptado de [75]**

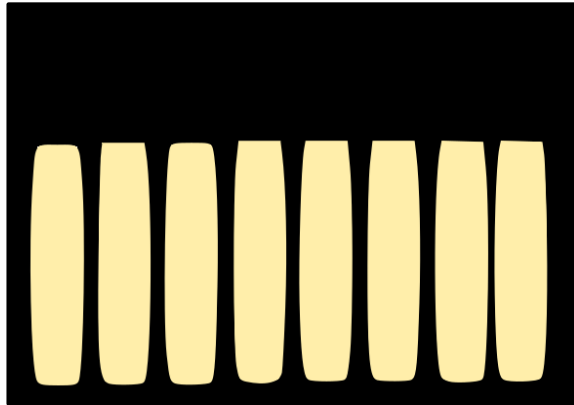
## 2.7. Factores que influyen en la sensibilidad

### 2.7.1 Morfología

La morfología del material juega un papel muy importante en la transducción; define la superficie específica y las propiedades de transporte dentro del material. De manera simple se pueden distinguir dos tipos de morfologías: Compacta y Porosa.

#### 2.7.1.1. Estructura compacta

En este tipo de estructura, el gas no puede penetrar (ver figura 2.9). Sin el efecto del gas, las propiedades de conducción del material son como las de cualquier semiconductor. La energía de conducción de los electrones es constante y paralela a la interfaz de gas sólido, o incluso a la capa de carga espacial; por lo tanto, la interacción con los gases ocurre en la superficie. Existe una barrera Schottky en los contactos de la capa sensible / electrodo. La distribución de portadores es homogénea. En contacto con un gas, la superficie de SnO<sub>2</sub> se cubre con átomos de oxígeno quimisorbido; esta capa crea una barrera de superficie y un área de carga espacial en el material. Idealmente, el material se puede considerar con dos zonas homogéneas: una intrínseca sin la influencia del gas, y una directamente influenciada por los fenómenos de la superficie. La profundidad de este último está relacionada con la longitud de Debye. Si la longitud de Debye es más ancha que la profundidad de la capa, el material estará influenciado por los efectos de la superficie. Por lo que esta configuración resulta la más conveniente para sensores de gas siempre y cuando el material sea compacto y muy delgado.



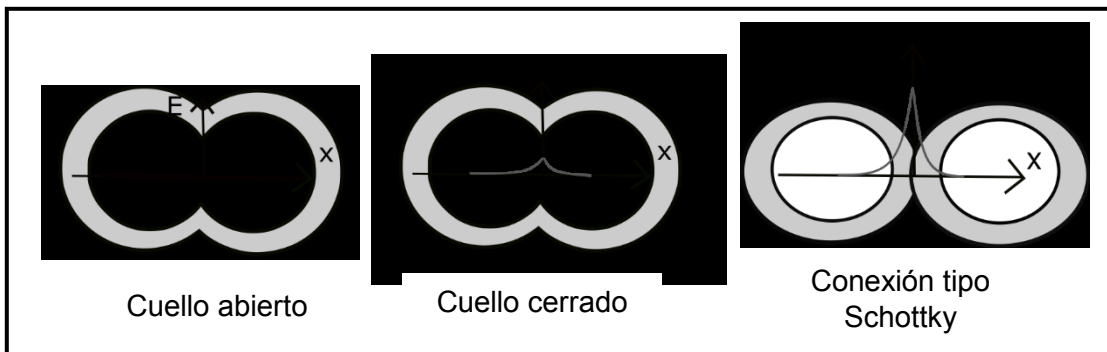
**Fig. 2.9 Diagrama de la interacción del gas en una estructura compacta. Adaptado de [127]**

### **2.7.1.2 Estructura Porosa**

En el caso de un material poroso, los fenómenos son más complejos porque los granos están unidos entre sí de diversas maneras. A diferencia del material compacto, el gas puede penetrar en la capa y afectar los contactos grano / grano. El área de superficie específica entre el gas y el material es muy importante en este caso.

Diversos autores, han propuesto tres categorías de contactos intergranulares entre las partículas de SnO<sub>2</sub>: cuello abierto, cuello cerrado y conexiones tipo Schottky, como se muestra en la figura 2.10.

En la primera configuración, no existe ninguna barrera que pasar por lo que la movilidad de e<sup>-</sup> depende únicamente del material. En la segunda configuración propuesta, el electrón tiene que cruzar una pequeña barrera para ir de un grano a otro. En la tercera configuración, la conducción ocurre en los límites de grano, formando una barrera Schottky en la interfaz de contacto de los 2 granos. Es esta barrera la que limitará la conducción [142, 18]



**Fig. 2.10** Categorías de contactos intergranulares entre las partículas de SnO<sub>2</sub> [136]

El tipo de contacto intergranular tiene una gran influencia en la sensibilidad del sensor. Desafortunadamente, los sensores no se componen sólo de una categoría de contactos. La condición más favorable es cuando el tamaño de grano es menor a la longitud de Debye [143].

### 2.7.2 Dopantes

La sensibilidad de los sensores puede mejorarse mediante la incorporación de aditivos. Usualmente se utilizan metales nobles ya que, al ser catalizadores de oxidación, mejoran las reacciones superficiales del sensor.

Se ha utilizado una amplia gama de metales nobles como Pd [144, 145], Pt [146, 147], Au [148], Ag [149], Cu [150], Co [151]. No obstante, el mecanismo de detección para sensores modificados con aditivos aún no se entiende completamente.

Comúnmente se utilizan dos mecanismos para detectar los procesos químicos y físicos en los sensores de SnO<sub>2</sub>. El mecanismo electrónico y el mecanismo catalítico.

En el mecanismo catalítico, los promotores residen en la superficie del óxido metálico facilitando las reacciones químicas entre el gas objetivo y la superficie del óxido metálico a través del fenómeno de derrame (también conocido como spill-over). Se cree que este mecanismo ocurre en Pt-SnO<sub>2</sub> y Pd-SnO<sub>2</sub>.

El mecanismo electrónico, la propiedad eléctrica del óxido metálico es modificada mediante el cambio en el estado Redox del promotor, mediante cargas del aceptor o donante a partir de moléculas de gas. La reacción involucra los átomos dopantes, y el material de óxido tiene que transducir los cambios electroquímicos en una señal de salida detectable. Un ejemplo de este mecanismo es la combinación Ag-SnO<sub>2</sub>.

Estos dos mecanismos han sido reportados de manera consistente en la literatura, sin embargo, aún existe mucha incertidumbre en estos modelos y sus limitaciones.

### 3.1. Fabricación de Silicio Poroso

El tamaño de poros y la homogeneidad de éstos, depende de diversos factores como: la disolución química, la celda de anodización, el tipo de oblea, etc. En este trabajo se fabricaron los sustratos de silicio macroporoso mediante el método de anodización electroquímica en solución de *Dimetilformamida* (DMF) y Ácido fluorhídrico (HF) utilizando una relación volumétrica de 33:1.

Se utilizó una oblea de SiC tipo p con una resistividad de 10-20  $\Omega\cdot\text{cm}$ , con orientación cristalográfica de (100) y pulido en una de las caras. El área de ataque de la celda electroquímica utilizada es de 0.78  $\text{cm}^2$  por lo que la oblea se fraccionó en piezas cuadradas de 1.5 cm x 1.5 cm.

Cada muestra de SiC se sometió a un proceso de limpieza como se explica en la siguiente sección, con el fin de: remover cualquier residuo (orgánico e inorgánico) producto del traslado, almacenar y/o manipular la oblea, y dar reproducibilidad al trabajo, debido a que estos contaminantes pueden influir de manera negativa en la preparación del material, produciendo cambios en sus propiedades morfológicas, ópticas, eléctricas, etc.

### 3.1.1. Limpieza del Sustrato

Existen diversos métodos para la limpieza de los sustratos. El protocolo utilizado en esta investigación es el siguiente:

1. Sumergir el sustrato en alcohol isopropílico con ultrasonido, durante 5 min.
2. Enjuagar con agua desionizada.
3. Secar el sustrato con flujo de N<sub>2</sub>.
4. Sumergir el sustrato en solución de HF (2%) durante 5 min por ambas caras (pulida y no pulida).
5. Enjuagar con agua desionizada.
6. Enjuagar con etanol (96%).
7. Secar el sustrato con flujo de N<sub>2</sub>.

El tiempo total aproximado para la limpieza es de aproximadamente 20 minutos. Este proceso, así como los que se describen en las secciones posteriores, deben realizarse utilizando las medidas de seguridad necesarias como usar bata de laboratorio, guantes de látex, gafas de seguridad, etc.

### 3.1.2. Preparación del electrolito

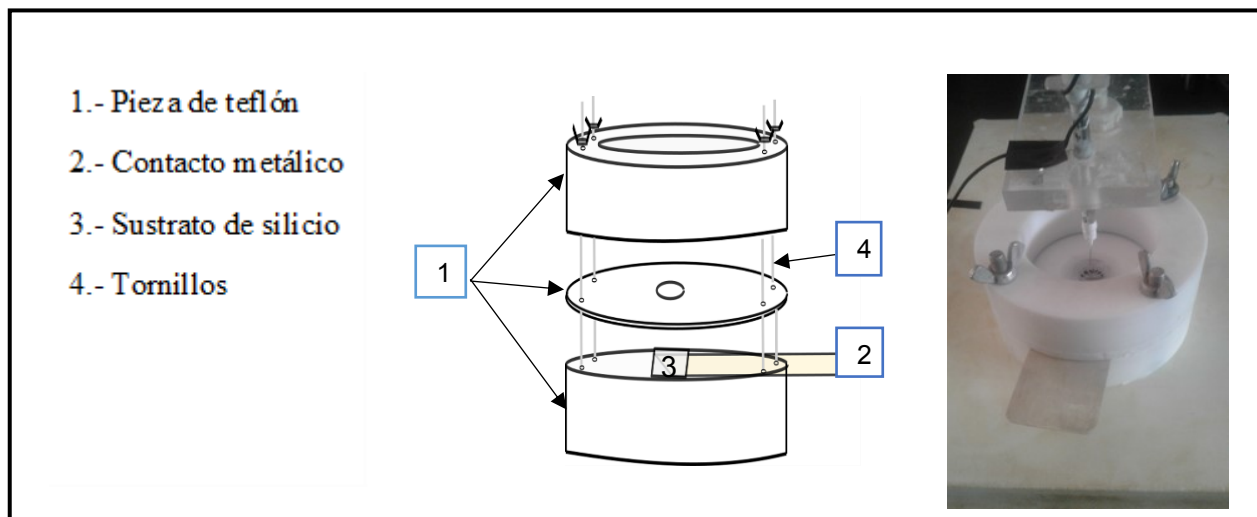
Para la preparación del electrolito se utilizan probetas graduadas, vasos precipitados y pipetas de plástico. Se toman 33 ml de DMF y 1 ml de HF y se vierten en un vaso de precipitado agregando primero DMF y después el HF, de lo



contrario el HF se evapora. Con ayuda de la pipeta se mezclan perfectamente. Posteriormente se reserva.

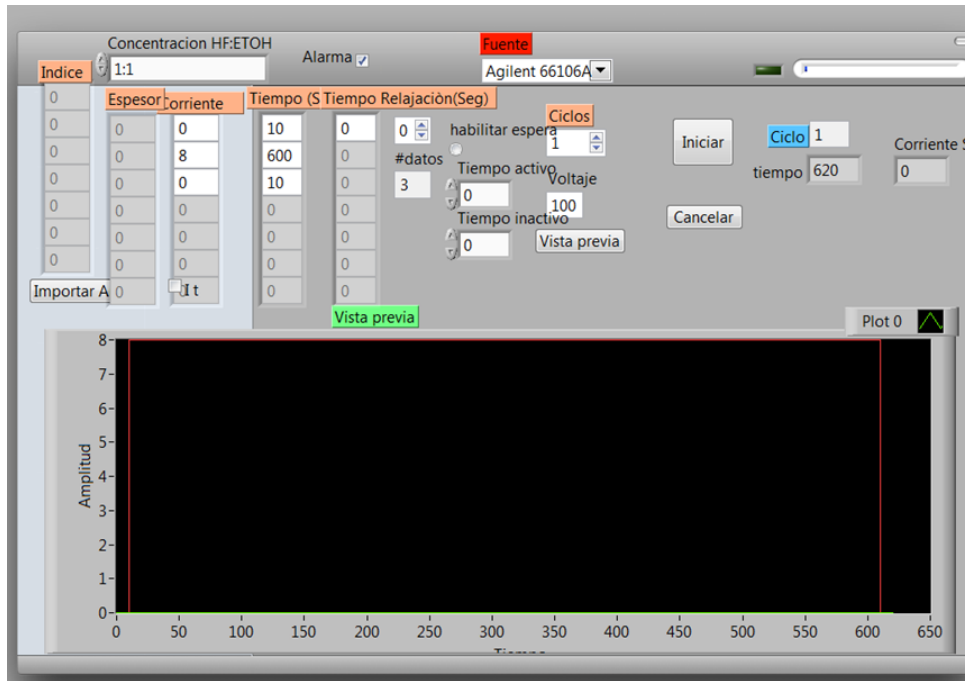
### 3.1.3. Anodización Electroquímica

Para realizar el proceso de anodizado químico, se utilizó una celda electroquímica de tanque simple, fabricada con teflón, en donde la muestra descansa sobre un contacto metálico trasero de plata (ver figura 3.1). Además, se usó un electrodo de platino como cátodo, una fuente Argilent 66106A, así como un programa específico en Lab View® que controla la corriente y el tiempo de anodizado (Fig. 3.1).



**Fig 3.1 Esquema y fotografía de la celda electroquímica**

También, se utilizó un multímetro para monitorear la corriente real durante todo el proceso.



**Fig. 3.2** Captura de pantalla del Software utilizado para controlar el anodizado químico

Una vez montada la muestra en la celda, se vierte el electrolito hasta que se cubra perfectamente el espiral de platino. En la tabla se muestran los parámetros utilizados en este proceso.

**Tabla 2. Parámetros de anodización electroquímica para la obtención de silicio poroso**

Concentración [DMF: HF]	Tiempo (min)	Corriente (mA)
[33:1]	10	8

Terminado el proceso de anodización, se retira y se desecha el electrolito de la celda. Después se enjuaga la celda con DMF 3 veces, con el objetivo de eliminar el remanente del electrolito. Posteriormente, se desmonta la celda y la muestra de SiP se sumerge en DMF durante 5 min. Luego, se sumerge durante otros 5 min en otro recipiente con DMF. Finalmente, se lava el sustrato de SiP con agua desionizada y se seca con un flujo de N<sub>2</sub>.

### 3.2. Síntesis y depósito de SnO<sub>2</sub>

El SnO<sub>2</sub> se obtuvo utilizando el método de precipitación homogénea [152]. Para ello se usaron los siguientes reactivos: cloruro de estaño dihidratado (SnO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O) como precursor, y urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) como agente precipitante, ambos de la marca Sigma Aldrich®. La solución se preparó a una concentración de 0.1 M, los cálculos se muestran en el apéndice. El proceso se llevó a cabo tal y como se describe a continuación:

Primero se disuelve SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O en 30ml de agua desionizada, a una concentración molar de 0.1 M. El cálculo se muestra en el anexo 1. Posteriormente se agita magnéticamente durante diez minutos.

Después, se disuelve urea en 60ml de agua desionizada y se agregan a la solución de cloruro de estaño manteniendo siempre la agitación.

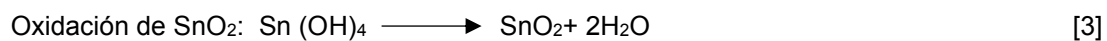
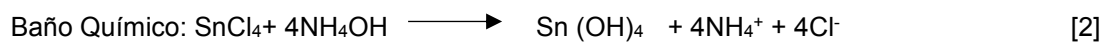
Posteriormente, se calientan hasta alcanzar una temperatura de 90 °C. Aunque la precipitación inicia a los 80 °C.

Una vez alcanzada la temperatura, se procede a hacer el depósito en los sustratos de SiP y SiC, mediante baño químico. Se sumerge el sustrato durante 2 min en la solución, luego se enjuagan con agua desionizada para retirar el excedente y se secan en flujo de N<sub>2</sub>.

Finalmente, los sustratos se calcinan a una temperatura de 800 °C en una mufla usando una rampa de calentamiento de 2 horas en atmósfera de aire.

Las partículas de SnO<sub>2</sub> sedimentadas se centrifugan durante 2 min y se enjuagan con agua desionizada, repitiendo este proceso 3 veces. Se forma una especie de pasta, la cual se deja secar durante 24 h. Por último, se calcina bajo las mismas condiciones de los sustratos y se reserva para su uso posterior.

Las reacciones químicas que ocurren durante el proceso se explican en las siguientes ecuaciones [153]:



En la figura 3.3 se muestra los pasos resumidos del procedimiento, así como las condiciones usadas.

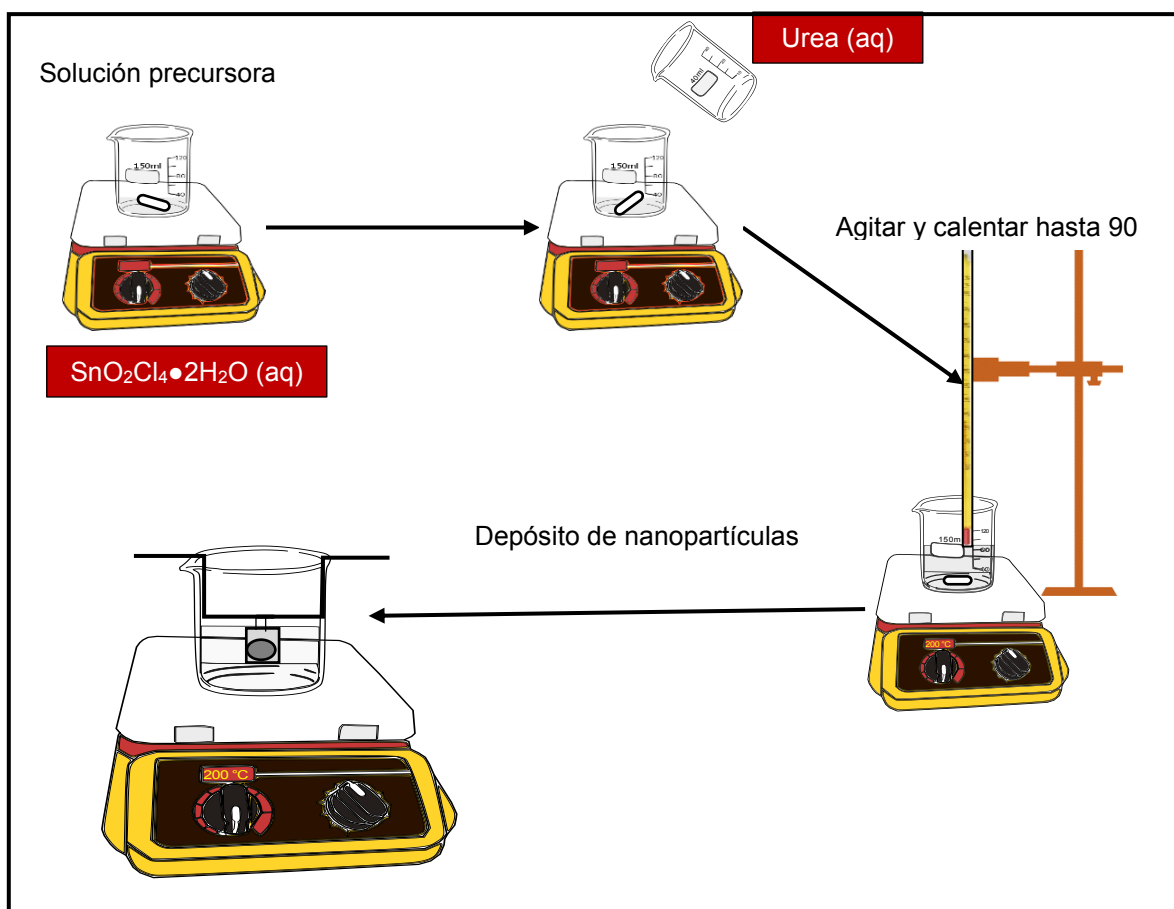


Fig. 3.3 Diagrama de la síntesis y el depósito de  $\text{SnO}_2$

### 3.3 Nanopartículas de Platino y Paladio

Para la fabricación de nanopartículas de platino, se utilizaron 26 ml de citrato de sodio acuoso solución (2,8 mM) y se añadió a 50 ml de ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado en solución (0,4 mM) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó hasta mezclar perfectamente, posteriormente se añadió 5 ml de NaBH<sub>4</sub> (a una concentración de 12 mM) gota a gota con agitación vigorosa. La solución de color amarillo pálido cambia a marrón oscuro en 5 min. Se mantuvo en agitación durante 2 h. La solución se mantuvo en refrigeración a 4 ° C para su uso posterior [154].

### 3.4. Depósito de nanopartículas de Pt y Pd

Para el depósito de nanopartículas en los sustratos de SiP y SiC, se utilizó el método de goteo, el cual consiste en esparcir gotas de la solución que contiene las nanopartículas, ya sea Pt o Pd, con ayuda de una micropipeta. En nuestro caso, se midió 1 µl de la solución con nanopartículas y se dispersó por el sustrato (ver Fig.3.4). Posteriormente, se calentó a 60 °C hasta que el agua se evaporó. Finalmente se almacenaron. Esto se repitió para todas las muestras reportadas en este trabajo.

Este método se eligió debido a que se utiliza cantidades muy pequeñas de solución por lo que el uso de otras técnicas tales como el spin coating no son adecuadas.

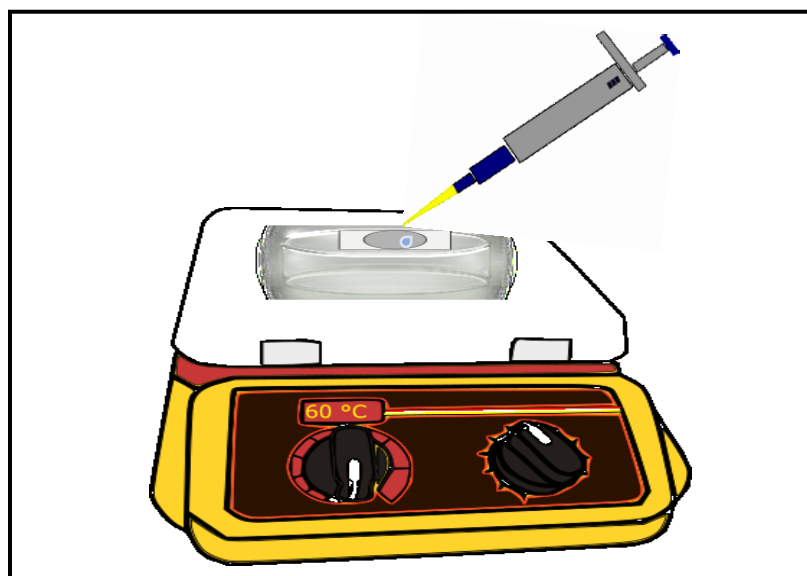
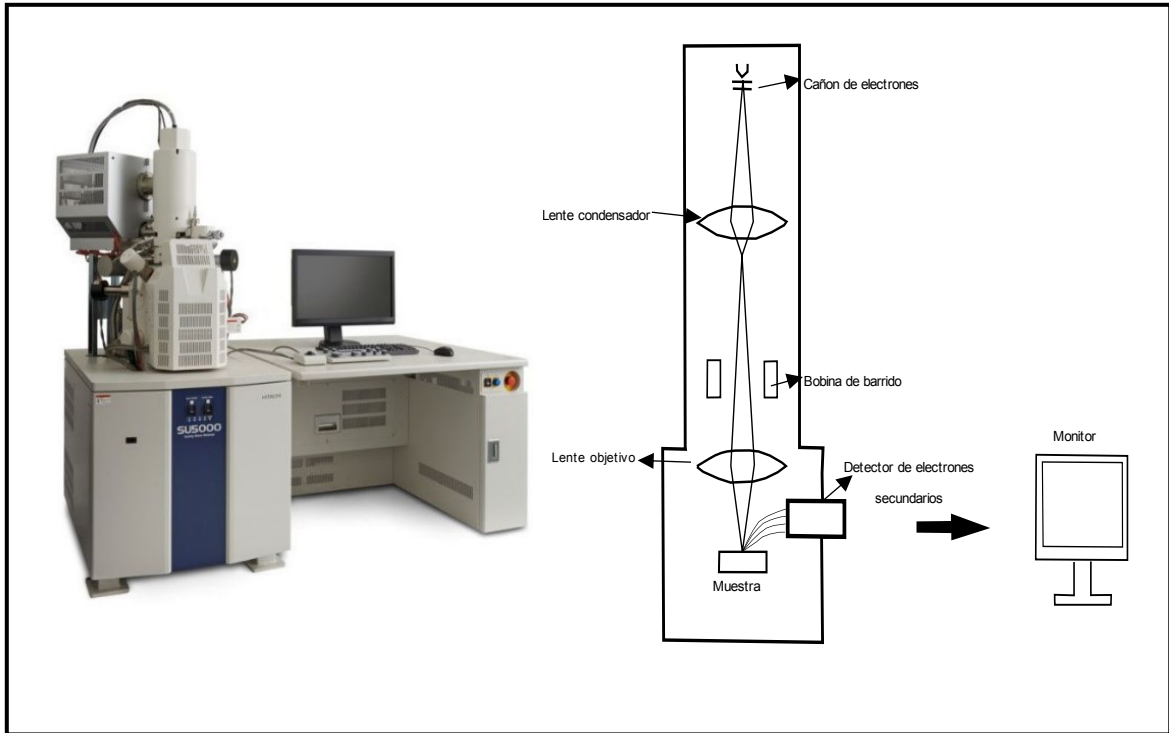


Fig.3.4 Método de goteo para el depósito de nanopartículas de Pt y Pd

## 3.6 Técnicas de Caracterización

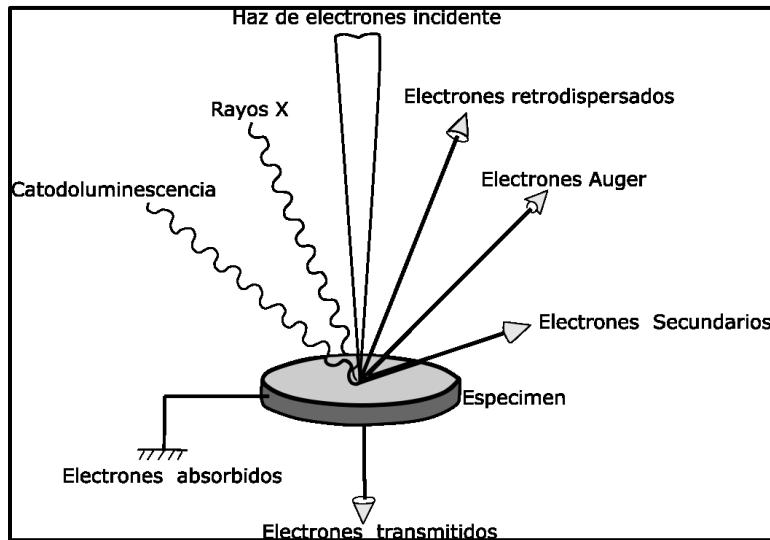
### 3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para analizar la superficie de los sustratos y el tamaño de las partículas depositadas, se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM; Scanning Electron Microscope) HITACHI SU5000 (Fig. 3.5). El cual básicamente está compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La técnica consiste en incidir un haz de electrones en la muestra.



**Fig 3.5 HITACHI SU500 y componentes principales de un SEM**

El haz, viaja a través de la columna con un valor de vacío de  $10^{-4}$  Pa. Dentro de la columna, el haz incidente pasa a través de las lentes electromagnéticas y una bobina de barrido permite manipularlo. Una vez que el haz interactúa con la superficie de la muestra, se generan diversas señales y a través de detectores adecuados se obtiene información del espécimen (Fig 3.6).



**Fig. 3.6 Diagrama de las señales emitidas por la muestra cuando el haz de electrones incidente ingresa.**

La señal de los electrones secundarios detectados proporciona la imagen en alta resolución de la topografía del material, y estos se producen a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos que conforman el espécimen. Dichos electrones son colectados por un detector, y a través de componentes eléctricos se amplifica y se convierte la señal enviándola hacia una pantalla de visualización generando la imagen, cuyo brillo dependerá del número de electrones secundarios que recoja el detector [155]

### **3.6.2. Difracción de Rayos X**

La fase y la estructura cristalina del material se determinaron mediante el análisis de difracción de rayos X. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta del mismo orden de magnitud de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, la mayor parte de la radiación se dispersan en todas las direcciones debido a las colisiones con los átomos que se encuentra durante el trayecto, creando así interferencias de tipo destructivas. Sin embargo, cuando los rayos X golpean ciertos planos



cristalográficos en ángulos específicos, por el ordenamiento periódico de los átomos estos se ven reforzados originando el fenómeno de **difracción** (ver Fig. 3.7).

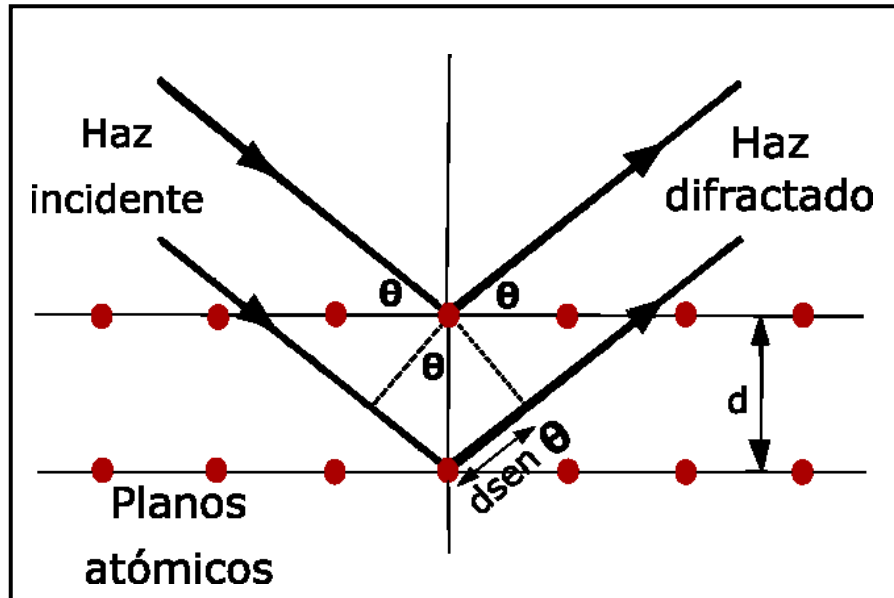


Fig. 3.7 Difracción de rayos X por los planos atómicos

La condición para que los rayos x sean difractados se conoce como ley de Bragg y matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

donde  $n$  es un número entero mayor a uno igual al número de orden de la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

Existen diversos métodos experimentales de difracción de rayos X. En esta investigación se utilizó el método de polvos, el cual consiste en exponer numerosos cristales pequeños orientados aleatoriamente a una radiación

monocromática de rayos X. Algunas de esas partículas estarán orientadas correctamente y sus planos cristalográficos cumplirán las condiciones adecuadas para que ocurra la difracción.

El instrumento utilizado para medir los ángulos en los que ocurre la difracción se llama difractómetro. La figura 3.8 muestra un diagrama simplificado de sus componentes. La muestra en polvo **C** se monta sobre el portamuestras, el cual puede girar alrededor del eje **O**, perpendicular al plano del esquema. En los puntos **A** y **B** se localizan las rendijas especiales cuya función es definir y difractar el haz incidente y difractado respectivamente. En el punto **T** se encuentra el tubo de rayos X y **S** es la fuente de los rayos; desde ahí se genera un haz monocromático de rayos X y son difractados por la muestra. El haz difractado convergente se focaliza en la rendija **F** para después ingresar al contador **G**. La rendija **F** esta soportada en un carril **E** que puede girar alrededor del eje **O**; su posición angular  $2\theta$  se puede leer en la escala graduada **K**. Cuando los planos cristalográficos cumplen con la ley de Bragg, se generará un espectro característico del material analizado llamado difractograma, cuyos picos corresponden a los índices de los planos [156].

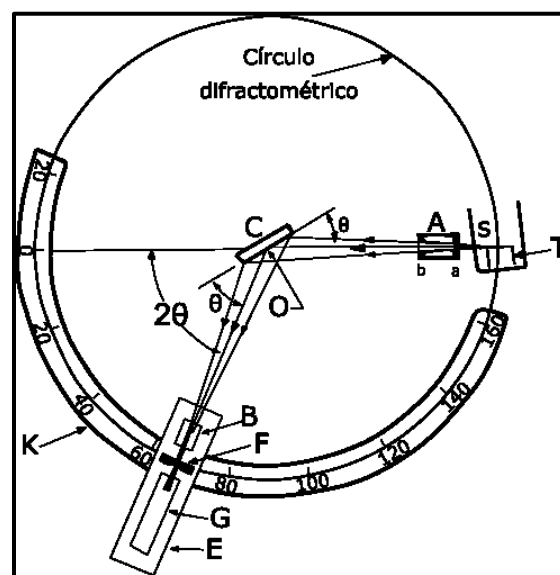


Fig. 3.8 Esquema de difractómetro de rayos X

### 3.6.3. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se realizó utilizando el equipo experimental que se muestra en la figura 3.9. El equipo está constituido por: una placa de calentamiento de cerámica anclada al termopar para la medición de la temperatura (sobre esta placa se coloca la muestra), 2 filamentos de cobre con los cuales se realiza la medición de la resistencia de las películas, una cámara de vidrio, y un potenciómetro para regular el voltaje que pasa a través del elemento resistivo para el proceso del calentamiento.

La inyección de CO<sub>2</sub> al interior de la cámara fue controlada por un regulador de presión de gas. El porcentaje de gas se obtuvo como se indica en el Anexo 2.

El sistema de adquisición de datos para la resistencia eléctrica se realizó con el software KickStart y se utilizó un multímetro Keithley 2010.

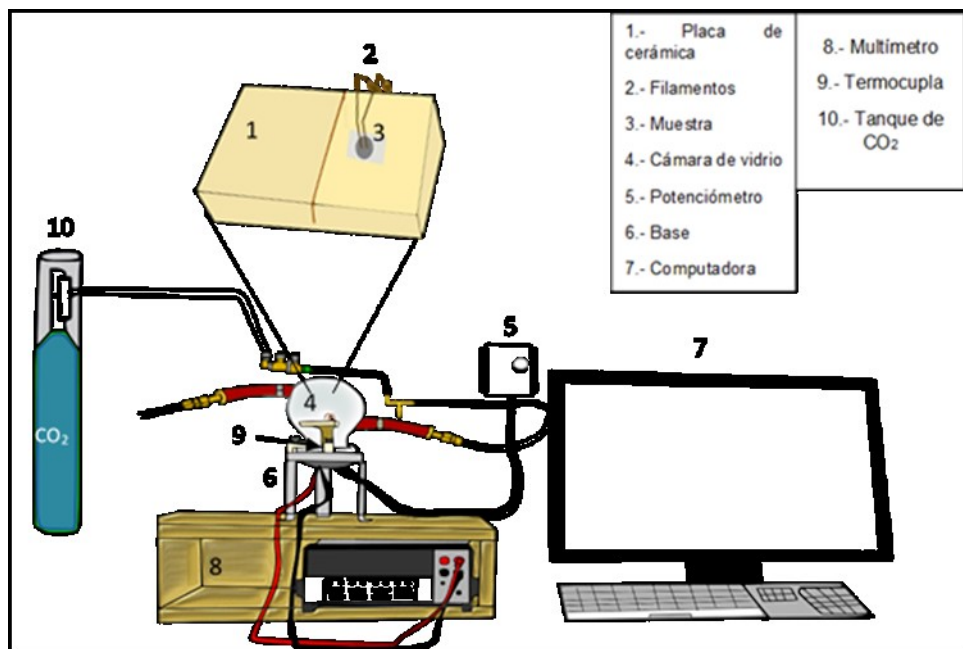


Fig. 3.9 Equipo de sensado

Para evaluar la respuesta eléctrica se depositaron contactos de plata en cada película delgada y se midió la respuesta a una temperatura de 100 °C en diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> (1, 5, 10 %).

La sensibilidad se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$(\%)S = \frac{R_g - R_a}{R_g} \times 100$$

donde R<sub>a</sub> es la resistencia del sensor en aire y R<sub>g</sub> es la resistencia del sensor cuando se expone al gas objetivo.

Los pasos por seguir para realizar la medición se describen en el anexo 3.

## CAPÍTULO IV. Resultados

En el presente capítulo se muestran y se discuten los resultados obtenidos durante la realización de esta tesis. En la sección 4.1, se muestran las imágenes correspondientes a la microscopía electrónica de barrido de los sustratos de SiC-SnO<sub>2</sub> y SiP- SnO<sub>2</sub>, así como de SiC-SnO<sub>2</sub>-Pt y SiP- SnO<sub>2</sub>-Pt en función de la concentración del Pt.

En la sección 4.2 se analiza y se discute el patrón de difracción de rayos X. La sección 4.3 corresponde a la respuesta eléctrica obtenida durante el sensado de CO<sub>2</sub>.

Por último, en la sección 4.4 se muestra una comparación de la sensibilidad obtenida en otras investigaciones y la sensibilidad alcanzada en el presente trabajo.

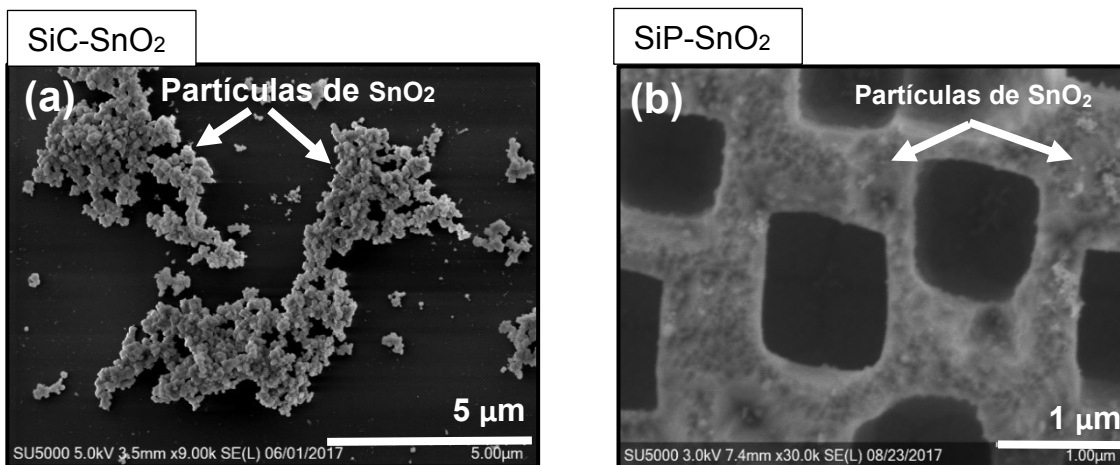
### 4.1 Estructura morfológica

Como se mencionó en la sección 2.7, la porosidad del material juega un papel importante en la transducción, por lo que se requiere un análisis morfológico de los poros formados a una corriente de 80 mA en una oblea tipo p. Como se puede observar en las imágenes 4.1 a la 4.6, todas las muestras de silicio poroso presentan buena repetibilidad, además, el diámetro promedio de los poros es de

1  $\mu\text{m}$ , medida que, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [157], corresponde al silicio macroporoso.

Asimismo, en las micrografías de SiP se puede ver rugosidad en las paredes que además de incrementar el área superficial del sustrato contribuye a mejorar la conducción eléctrica [158].

Por otra parte, en la Fig. 4.1 (a) muestra el depósito de las partículas de  $\text{SnO}_2$  con un tamaño de alrededor de 100 nm sobre silicio cristalino, donde se puede observar la formación de aglomerados nanoestructurados sin llegar a formar una capa uniforme, lo que impide hacer una estimación precisa del espesor de película. En contraste, en la Fig. 4.1 (b) se ve una distribución uniforme de las partículas de  $\text{SnO}_2$  sobre silicio poroso, la cual, en combinación con la alta porosidad del sustrato, favorece las reacciones catalíticas debido a que hay un mayor número de sitios activos [159].



**Fig 4.1 SEM vista superficial del  $\text{SnO}_2$  depositado sobre sustratos (a) silicio cristalino y (b) silicio poroso.**

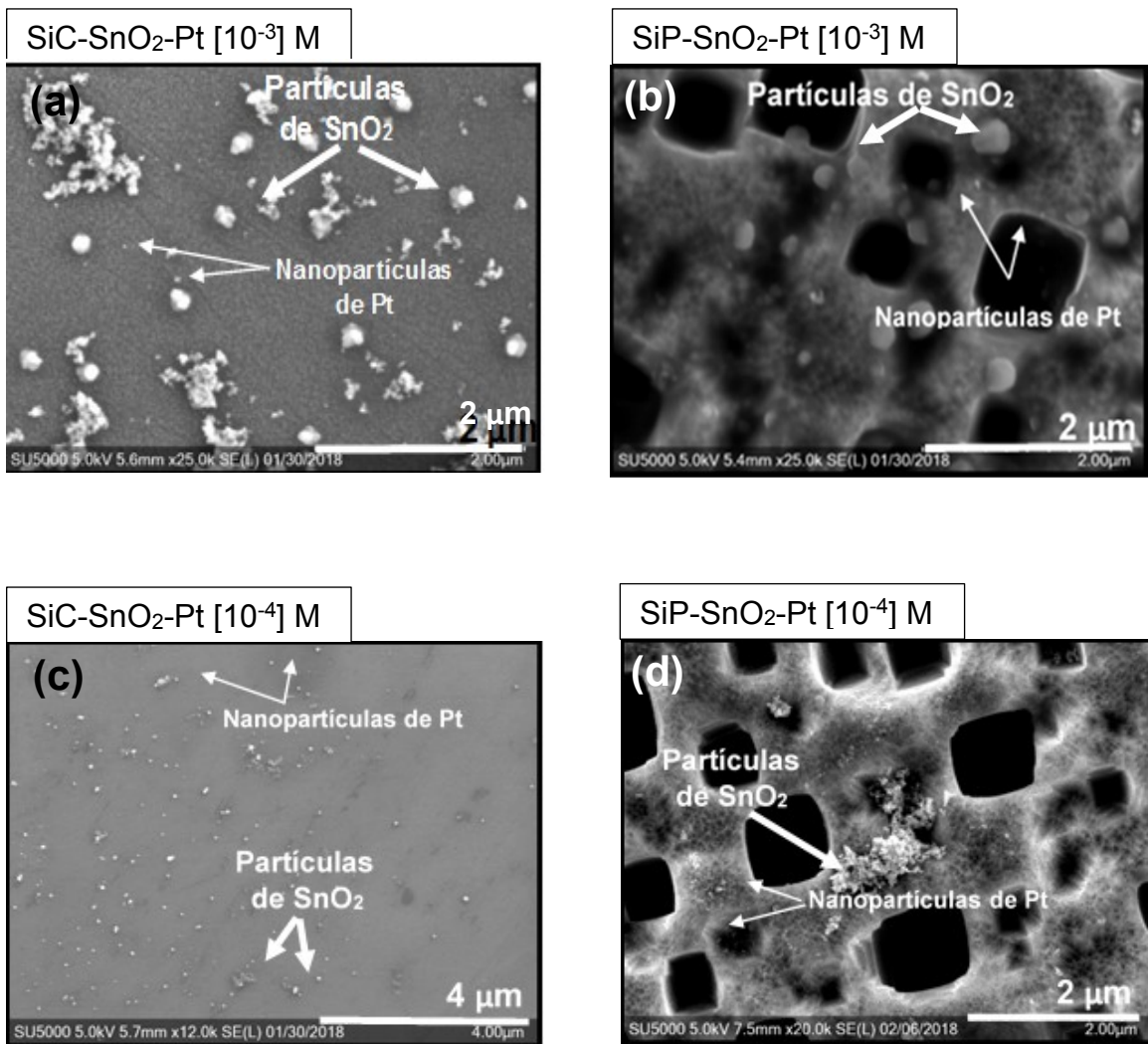
Las morfologías de las superficies de SiC-SnO<sub>2</sub> y SiP-SnO<sub>2</sub> con platino se muestran en la figura 4.2.

En la figura 4.2 (a) (b) se muestran la superficie de SiC-SnO<sub>2</sub> y SiP-SnO<sub>2</sub> respectivamente, con una concentración de platino de 10<sup>-3</sup> M. En ambas micrografías, se observa que los granos de SnO<sub>2</sub> tienen un tamaño ligeramente mayor (110-125 nm) y se encuentran dispersos; especialmente en la Fig. 4.2 (a) se nota cómo las estructuras formadas se encuentran aisladas. También, se pueden ver pequeños racimos de Pt en la superficie de SiC, mientras que en SiP (ver Fig. 4.2(b)) algunas de las nanopartículas de Pt quedaron atrapadas en las paredes rugosas.

Las micrografías 4.2 (c) y (d) corresponden a la superficie de SiC-SnO<sub>2</sub> y SiP-SnO<sub>2</sub> respectivamente, con una concentración de platino de 10<sup>-4</sup> M. En la fig. 4.2 (c) se observan las partículas de SnO<sub>2</sub> y Pt distribuidas de manera uniforme en la superficie de SiC, pero separadas unas de otras, lo cual afecta el proceso de transducción.

En la muestra SiP-SnO<sub>2</sub>-Pt [10<sup>-4</sup>] M [Fig.4.2 (d)] se formaron aglomerados en las paredes rugosas, de manera no homogénea, que tampoco favorecen la conducción eléctrica.

Lo descrito anteriormente, justifica la baja sensibilidad que mostraron estos sustratos como se muestra en la sección 4.3.2. Debido a que la sensibilidad del sensor puede aumentar significativamente cuando las partículas están conectadas mediante cuellos, ya que los electrones de estos cuellos estrechos están fuertemente vinculados con el oxígeno adsorbido, dando lugar a regiones muy sensibles y altamente resistivas sensibles a electrones débiles.



**Fig 4.2 SEM vista superficial de los sustratos (a) SiC y (b) SiP con SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-3}$  M de Pt; (c) SiC y (d) SiP con SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-4}$  M de Pt.**

En la figura 4.3 (a) se observan claramente diferentes tamaños de grano, en contraste con la figura 4.3 (b), donde no se observan partículas aglomeradas o de tamaño mayor, sino que están distribuidas en las paredes rugosas o infiltradas en los poros, sin llegar a cubrirlos. Como se mencionó en la sección 2.7 el tamaño de grano influye en la sensibilidad del sensor de manera inversamente proporcional,



por lo que se prefiere granos pequeños. Las condiciones utilizadas en los diversos métodos de síntesis permiten controlar el tamaño y la forma de las partículas. En nuestro caso, el tamaño y la morfología dependen de la temperatura y tiempo de depósito, el pH, y las condiciones usadas durante el tratamiento térmico. Estos parámetros se mantuvieron estables durante el proceso de síntesis, por lo que se esperaba un tamaño de grano convencional de 100-150 nm [160] . Por lo anterior, se realizó una medición de los diferentes granos de SnO<sub>2</sub> de la muestra SiC-SnO<sub>2</sub>-Pt [10<sup>-5</sup>] M, la cual nos da un panorama general de la distribución del tamaño grano y se reporta en la figura 4.4.

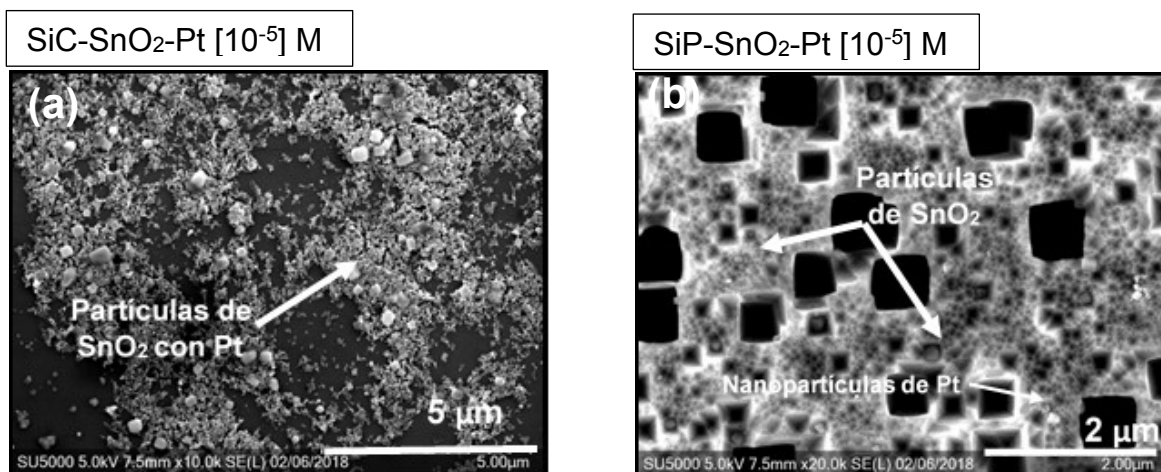
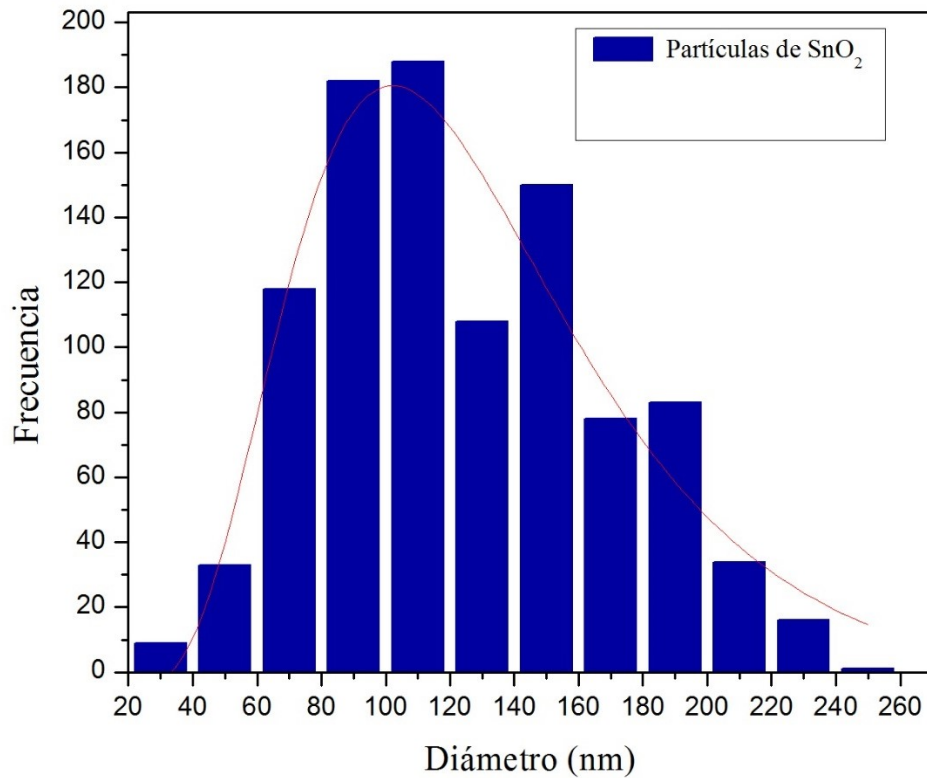


Fig 4.3 SEM vista superficial de los sustratos (a) silicio cristalino con SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-5</sup> M de Pt y (b) silicio poroso con SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-5</sup> M de Pt.



**Fig. 4.4. Distribución del tamaño de grano de SnO<sub>2</sub>**

Para determinar el diámetro medio y máximo se utilizaron las siguientes expresiones:

$$(D) = D_0 \exp(-\sigma^2/2)$$

$$D = D_0 \exp(-\sigma^2)$$

donde (D) es el diámetro medio, D es el diámetro máximo, D<sub>0</sub> es el diámetro de la distribución, y σ es la desviación estándar. Se obtiene un diámetro máximo de 102 nm y un diámetro promedio de 147 nm, por lo tanto, se encuentra dentro del rango reportado en la literatura.

En lo que respecta a la figura 4.5 (a) y (b) se muestran las superficies de silicio cristalino y poroso con SnO<sub>2</sub> respectivamente, con una concentración de 10<sup>-6</sup> M de Pt. Se observan aglomerados conectados. Sin embargo, por la forma que presentan, resulta difícil determinar el tamaño de las partículas.

La figura 4.5 (c) corresponde a la superficie de silicio cristalino con una concentración de 10<sup>-7</sup> M de Pt. En ella se observan las partículas de SnO<sub>2</sub> con Pt distribuidas linealmente a lo largo del sustrato conectadas mediante cuellos. De manera similar, en la micrografía 4.5 (d) se pueden apreciar aglomerados compactos de SnO<sub>2</sub> unidas por cuellos y con las partículas de Pt embebidas sobre la superficie de silicio poroso. Se encontró que esta concentración de platino favorece este tipo de conexión y disminuye los límites de grano entre las partículas.

En la Figura 4.5 (e) y 4.1 (f) se observan principalmente partículas de SnO<sub>2</sub>, esto se debe a la baja concentración de Pt que se usó en ambos sustratos.

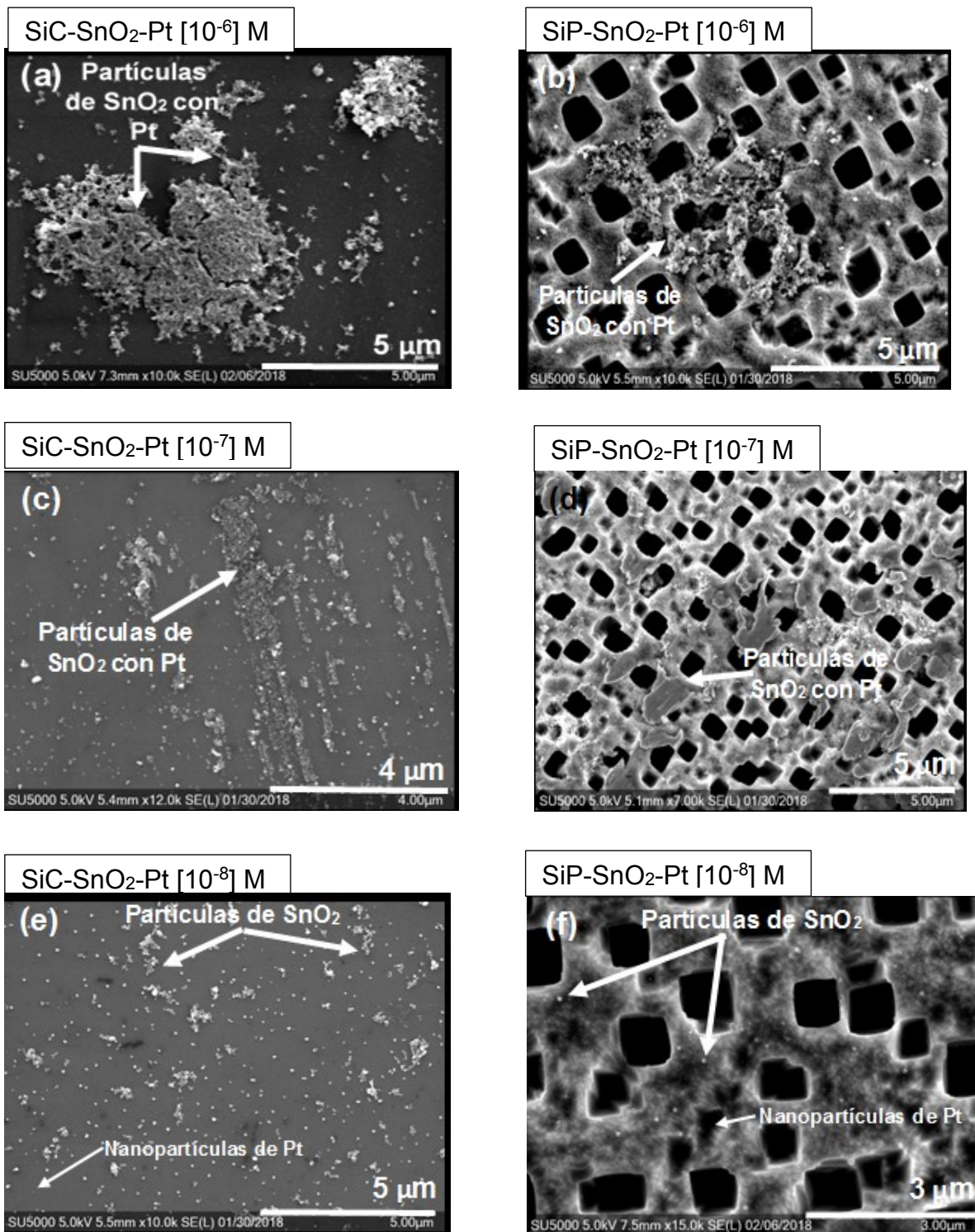


Fig 4.5 SEM vista superficial de los sustratos (a) SiC y (b) SiP con SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-6}$  M de Pt; (c) SiC y (d) SiP con SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-7}$  M de Pt; (e) SiC y (f) SiP con SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-8}$  M.

## 4.2 Difracción de rayos X

En la figura 4.6 se presenta el difractograma de rayos X de las partículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas por el método de precipitación homogénea. Se observan picos bien definidos, los cuales coinciden con las intensidades características del óxido de estaño en fase casiterita como se reporta en la tarjeta JCPDS (77-0450) y lo reportado para partículas fabricadas por la misma técnica [161, 152]. Además, se puede observar que no hay material contaminante.

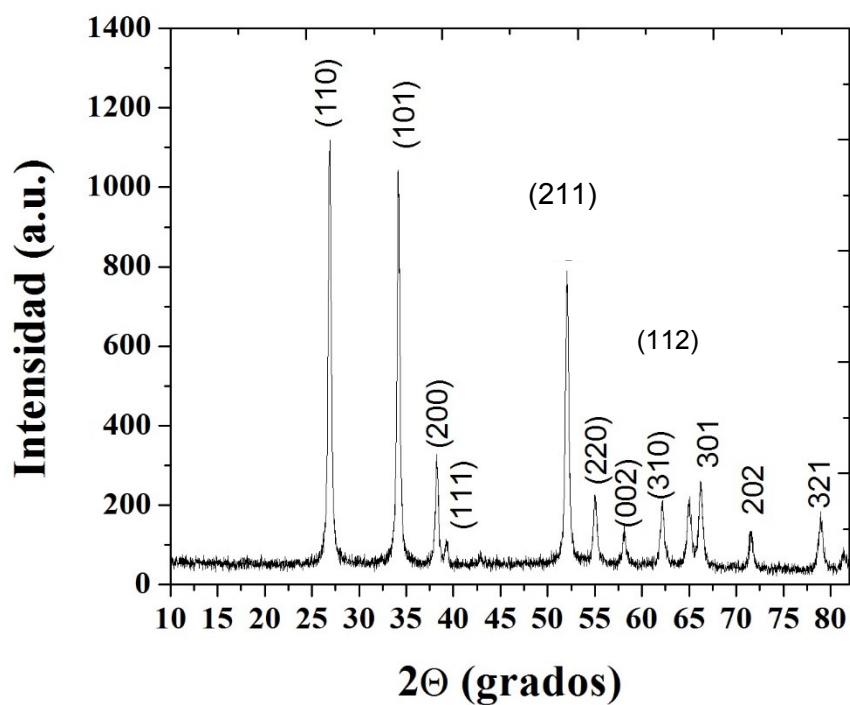


Fig. 4.6 Difractograma de DXR de los polvos de SnO<sub>2</sub>

### 4.3. Respuesta de sensado de CO<sub>2</sub>

La respuesta de los sensores se evaluó con los valores de resistencia obtenidos experimentalmente con el equipo mencionado en la sección 3.6.3. El valor de la respuesta se calculó como la relación entre la resistencia del sensor en el gas y la resistencia en el aire como se expresa a continuación:

$$r = \frac{R_g}{R_a}$$

Donde:  $r$ = Respuesta del sensor,  $R_g$ = Resistencia del sensor en el gas,  $R_a$ = Resistencia del sensor en el aire. Además, a partir de la respuesta transitoria se calcularon los valores de sensibilidad, tiempo de respuesta y de recuperación.

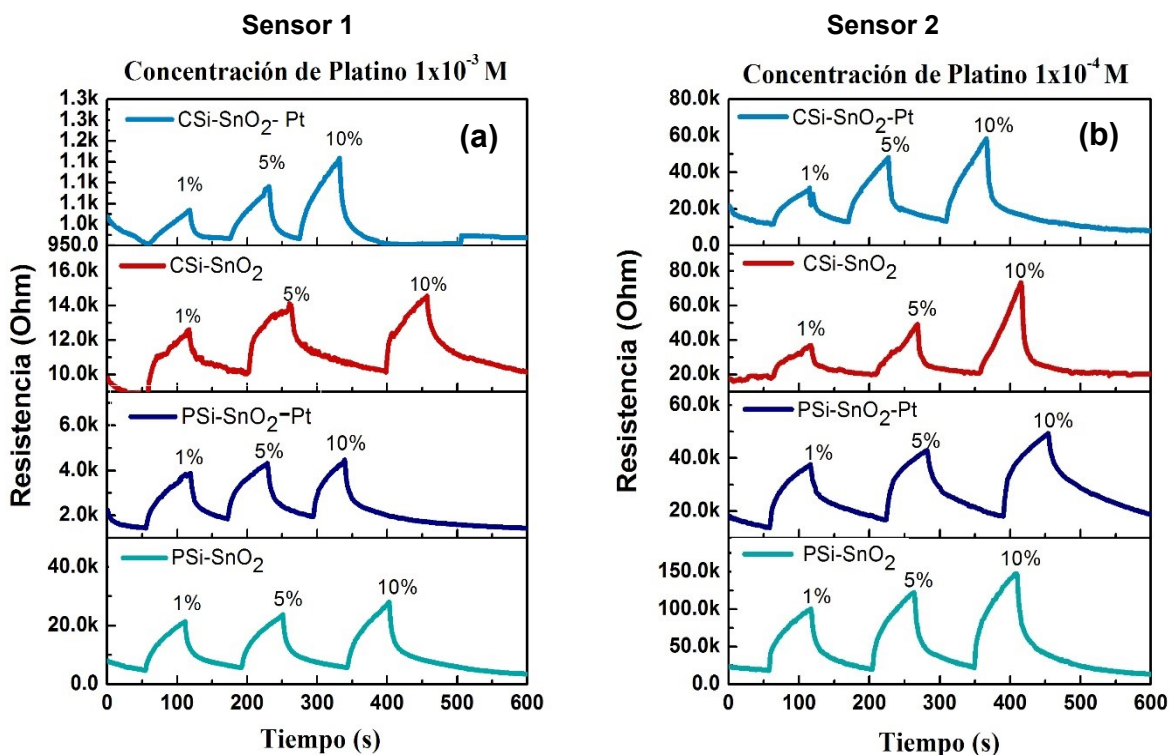
#### **4.3.1.1 Respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> con Pt**

Como se puede observar en las figuras todas las muestras exhibieron características de detección tipo interruptor después de la exposición al CO<sub>2</sub> a 100°C. El comportamiento de detección de todos los sensores es como la típica señal de un semiconductor de óxido de metal tipo n (es decir, un aumento en la resistencia eléctrica por un gas oxidante) [162].

Es evidente que la respuesta del sensor aumenta en todos los casos cuando se expone a una mayor concentración de CO<sub>2</sub> debido al aumento de las reacciones superficiales entre el oxígeno adsorbido y las moléculas de CO<sub>2</sub> [163].

En la figura 4.7 (a) y (b) podemos observar la influencia de la adición de platino, en una concentración de 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-4</sup> M se reduce el valor de la respuesta en todas las concentraciones de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, la muestra de SiP-SnO<sub>2</sub> del sensor 1 tuvo un valor de respuesta de 4, mientras que la misma muestra con una concentración

de platino de  $1 \times 10^{-3}$  M tuvo una respuesta de 2.5 (ver tabla 3). Este comportamiento representa una posible disminución de sitios disponibles de adsorción de oxígeno.



**Fig 4.7** Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO<sub>2</sub> y CSi-SnO<sub>2</sub> con Pt en diferentes concentraciones como se indica: (a)  $1 \times 10^{-3}$  M; (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, en un ambiente de CO<sub>2</sub>

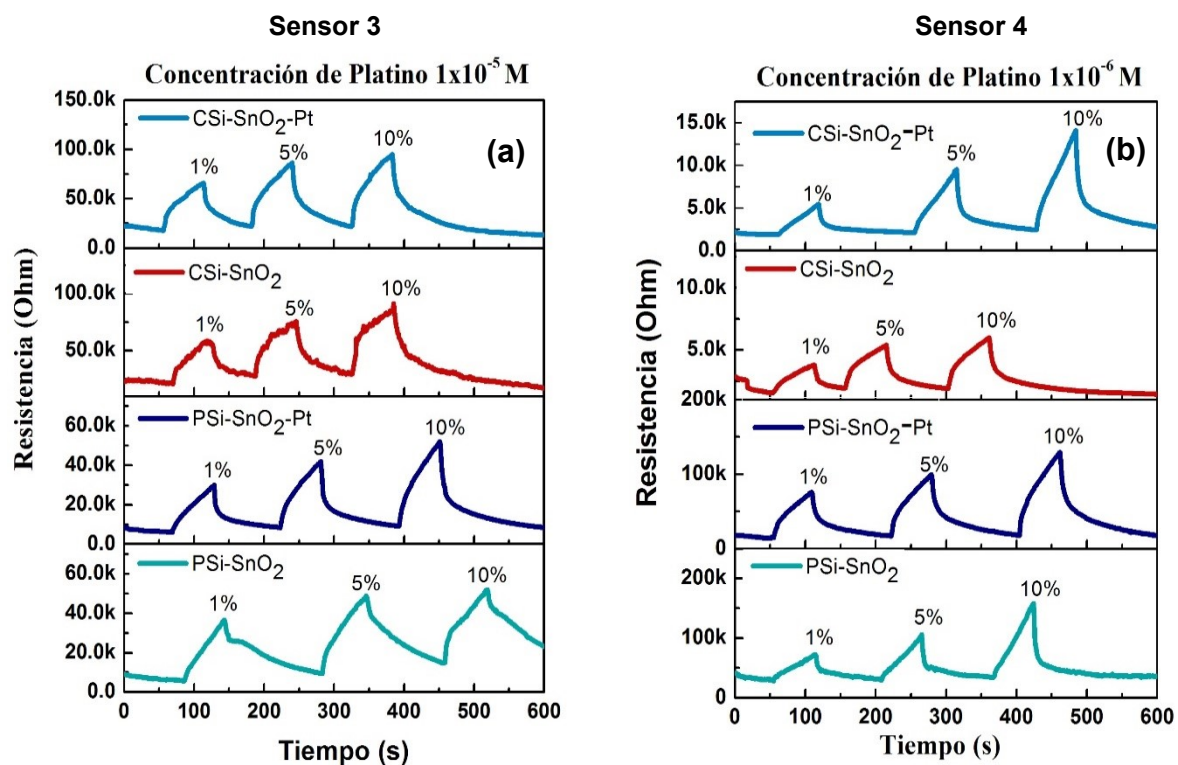
**Tabla 3**

**Respuesta de los sensores 1 y 2 para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>**

Muestra	Sensor 1				Sensor 2			
Configuración	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt.	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> - Pt	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt
Respuesta en 1 % de CO <sub>2</sub>	1.3	1	4	2.5	2.2	1.8	4.6	2.5
Respuesta en 5 % de CO <sub>2</sub>	1.4	1.1	4.5	2.8	2.8	2.8	6	2.9
Respuesta en 10 % de CO <sub>2</sub>	1.6	1.2	5.2	3	4.3	3.2	7	3.3

Nota. La concentración de platino utilizada en los sensores 1 y 2 es de  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M y respectivamente

En la figura 4.8 se muestra la respuesta obtenida para los sensores (a) P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub>-Pt 1x10<sup>-5</sup> y (b) P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub>-Pt 1x10<sup>-6</sup> M. En ella se puede ver un cambio en la resistencia. Esto nos habla de un aumento en la sensibilidad que se atribuye a la concentración de platino utilizada, además, estas concentraciones de platino también contribuyen a disminuir el ruido sobre todo en los sustratos de silicio cristalino. En la tabla 4 se reportan los valores de respuesta de los sensores 4 y 5, en ambos sensores se incrementó ligeramente la respuesta, a excepción de la configuración de SiC-SnO<sub>2</sub>-Pt del sensor 5 la cual registro la mayor respuesta de todos los sustratos cristalinos utilizados con un valor de 5.1.



**Fig 5.8** Respuesta transitoria de las muestras de P<sub>Si</sub>- SnO<sub>2</sub> y CSi-SnO<sub>2</sub> con Pt en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10<sup>-5</sup> M; (b) 1x10<sup>-6</sup> M, en un ambiente de CO<sub>2</sub>



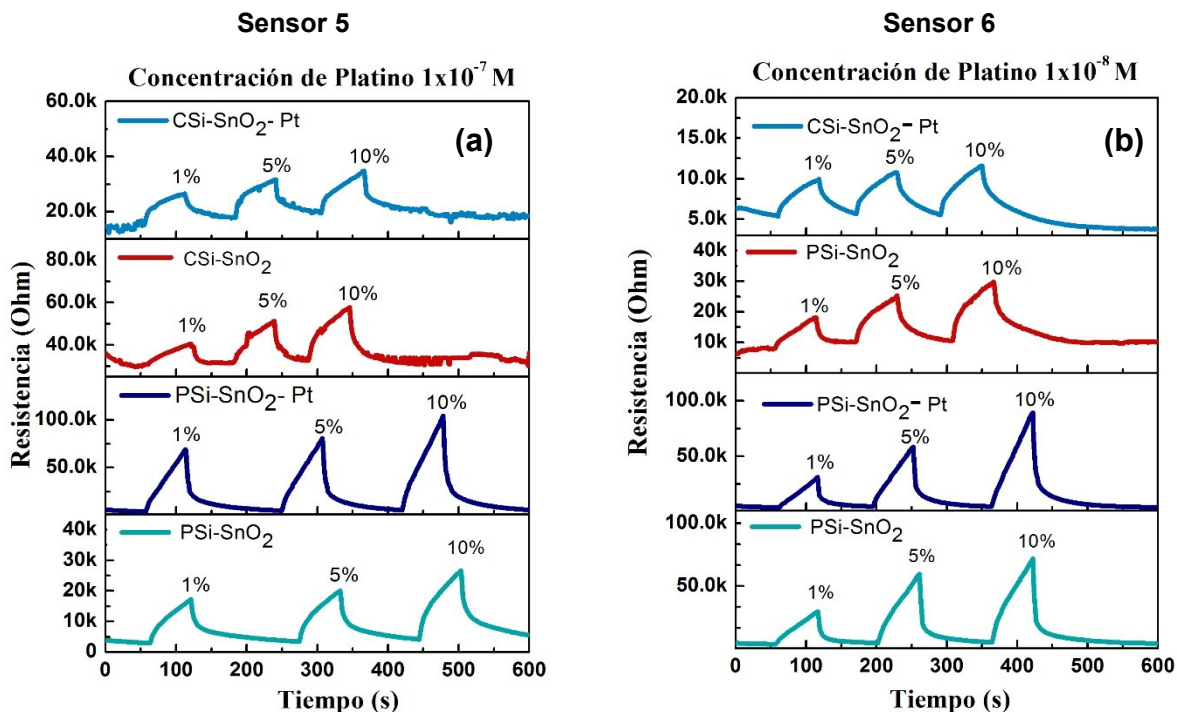
**Tabla 4**

**Respuesta de los sensores 2 y 4 para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>**

Muestra	Sensor 3				Sensor 4			
Configuración	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt.	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> - Pt	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt
Respuesta en 1 % de CO <sub>2</sub>	2.5	3.2	5.2	4.7	2	2.3	2.7	4.8
Respuesta en 5 % de CO <sub>2</sub>	3.1	3.6	7	6.5	2.7	3.4	4.8	6.3
Respuesta en 10 % de CO <sub>2</sub>	3.8	4.3	7.6	8.1	3.4	5.1	7	8.2

Nota. La concentración de platino utilizada en los sensores 3 y 4 es de  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M y respectivamente

En la figura 4.9 (a) se puede observar transientes bien definidos en las muestras que contienen platino en una concentración de  $1 \times 10^{-7}$ . Además, se encontró que esta es la concentración óptima de platino, debido a que se alcanzó un valor de respuesta de 20 (ver tabla 5). Del mismo modo, en la figura 4.9 (b) podemos observar los transientes bien definidos, pero sin un cambio significativo en la resistencia. Esto se debe a la pequeña concentración de partículas de Pt, prácticamente las reacciones ocurren sobre la superficie de SnO<sub>2</sub>.



**Fig 4.9 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO<sub>2</sub> y CSi-SnO<sub>2</sub> con Pt en diferentes concentraciones como se indica: (a)  $1 \times 10^{-7}$  M; (b)  $1 \times 10^{-8}$  M, en un ambiente de CO<sub>2</sub>**

**Tabla 5****Respuesta de los sensores 5 y 6 para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>**

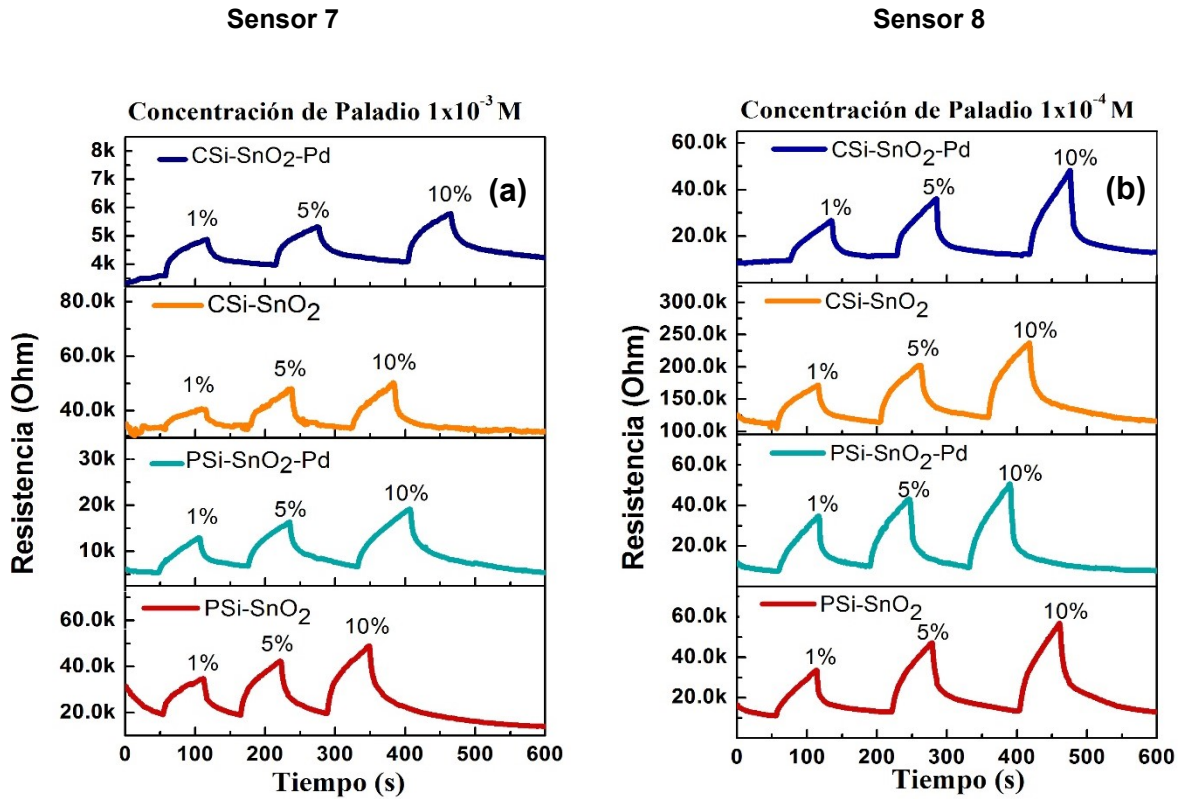
Muestra	Sensor 5				Sensor 6			
	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt.	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt
Respuesta en 1 % de CO <sub>2</sub>	1.3	1.7	5.6	13.2	2	2.2	7	7.1
Respuesta en 5 % de CO <sub>2</sub>	1.6	2	6.5	15.5	2	3.1	13.4	13.6
Respuesta en 10 % de CO <sub>2</sub>	2	2.2	8.7	20	2.1	3.6	16.6	17

Nota. La concentración de platino utilizada en los sensores 5 y 6 es de  $1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-8}$  M y respectivamente

**4.3.1.2. Respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> con Pd**

La figura 4.10 muestra los resultados de los sensores 7 y 8 con una concentración de paladio de (a)  $1 \times 10^{-3}$  y (b)  $1 \times 10^{-4}$  respectivamente. En la fig 4.10 (a) hay un ligero incremento en la respuesta de las muestras que contienen paladio, contrariamente a los sensores de platino que presentaron una disminución usando esta concentración.

Del mismo modo, en la gráfica 4.10 (b) se puede ver curvas bien definidas y picos grandes y estables en los sustratos que contienen Pd, lo cual nos habla de una respuesta mejorada. Lo anterior se confirma en la tabla 6, en donde se reporta un valor de respuesta de 6.4 para la configuración SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd expuesta a una concentración de 10% de CO<sub>2</sub>. Este comportamiento sugiere que Pd favorece la creación de nuevos sitios de adsorción de oxígeno.



**Fig 4.10** Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO<sub>2</sub> y CSi-SnO<sub>2</sub> con Pd en diferentes concentraciones como se indica: (a) 1x10<sup>-3</sup> M; (b) 1x10<sup>-4</sup> M, en un ambiente de CO<sub>2</sub>

**Tabla 6**

**Respuesta de los sensores 7 y 8 para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>**

Muestra	Sensor 7				Sensor 8			
	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt.	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> - Pt	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt
Respuesta en 1 % de CO <sub>2</sub>	1.2	1.4	1.7	2.3	1.5	2.8	3	4.4
Respuesta en 5 % de CO <sub>2</sub>	1.4	1.5	2	3	1.8	3.7	4	5.5
Respuesta en 10 % de CO <sub>2</sub>	1.5	1.7	2.3	3.5	2	4.7	5	6.4

Nota. La concentración de paladio utilizada en los sensores 7 y 8 es de 1x10<sup>-3</sup> y 1x10<sup>-4</sup> M y respectivamente

A partir de una concentración de Pd de  $1 \times 10^{-5}$  la respuesta comienza a disminuir, si bien esta concentración aumenta ligeramente la respuesta en comparación con las muestras de SnO<sub>2</sub> (ver fig. 4.11 (a)), la respuesta es menor a la obtenida en el sensor 8 (ver tablas 6 y 7).

En la figura 4.11 (b) se muestra los resultados de SnO<sub>2</sub> puro y SnO<sub>2</sub> con Pd con una concentración de  $1 \times 10^{-6}$ , en ella se puede apreciar una respuesta disminuida (ver tabla 7), no obstante, esta concentración permite a la muestra de SiC-SnO<sub>2</sub>-Pd estabilizarse una vez que el CO<sub>2</sub> se ha desorbido, regresando a los valores de resistencia muy cercanos a los iniciales, este comportamiento indica que el sensor presenta una buena reversibilidad.

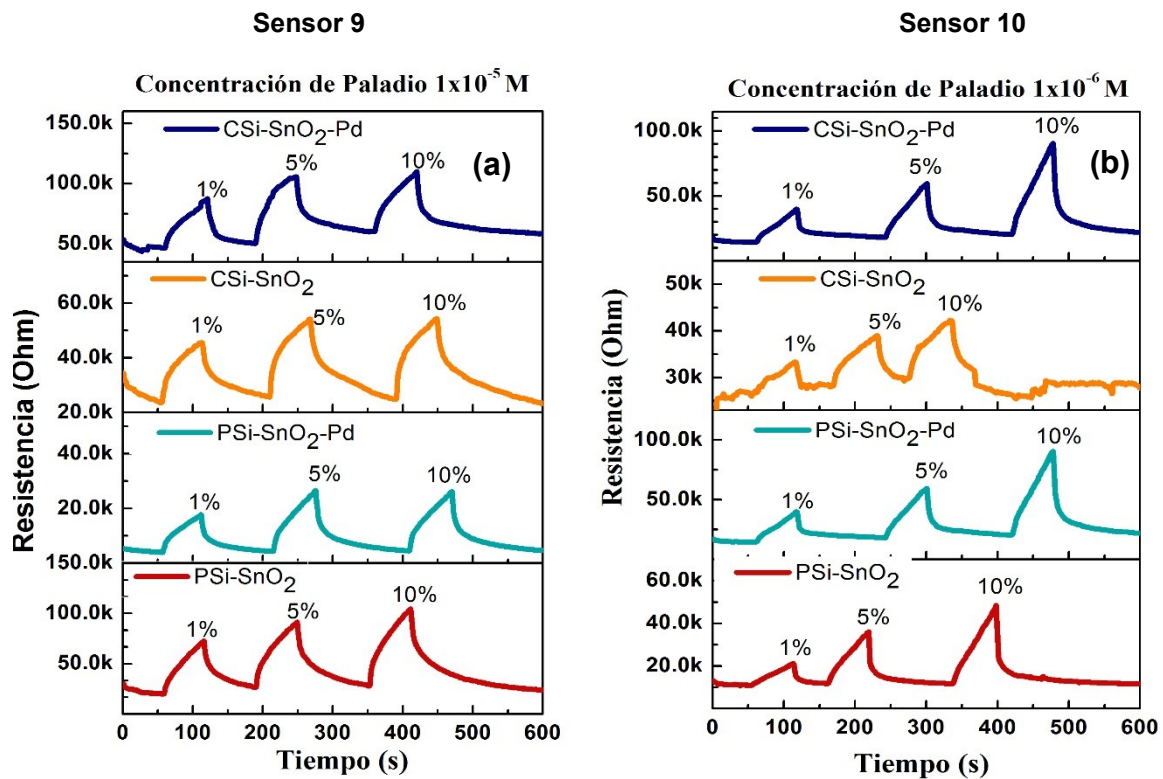


Fig 4.11 Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO<sub>2</sub> y CSi-SnO<sub>2</sub> con Pd en diferentes concentraciones como se indica: (a)  $1 \times 10^{-5}$  M; (b)  $1 \times 10^{-6}$  M, en un ambiente de CO<sub>2</sub>

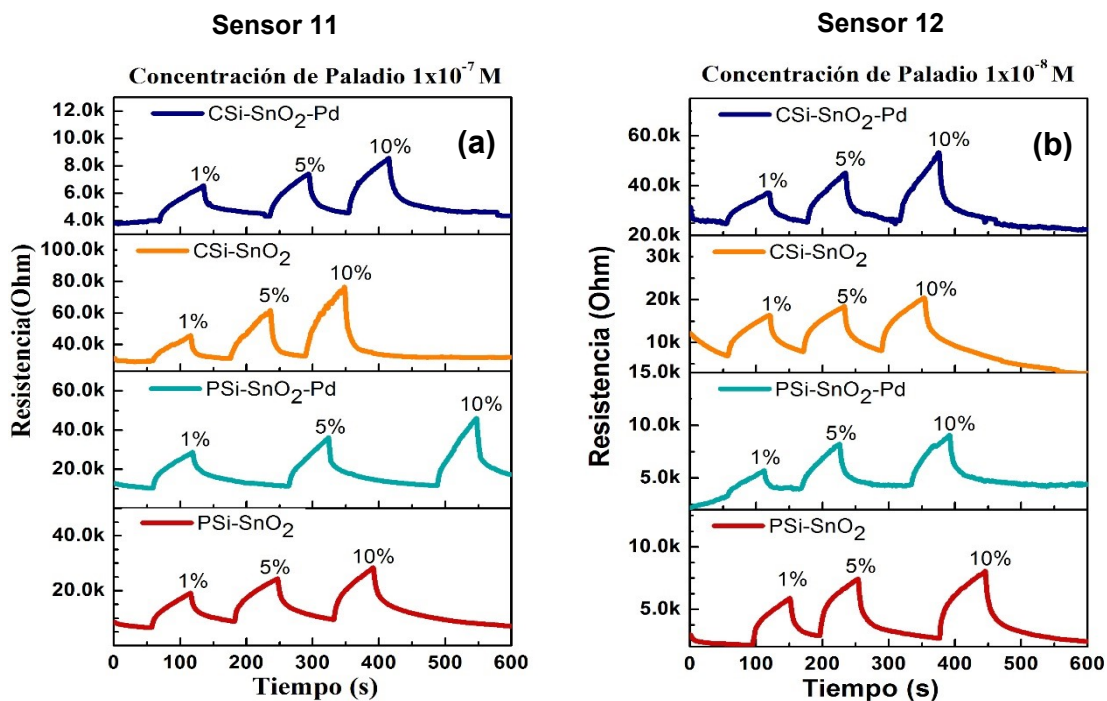
**Tabla 7**

**Respuesta de los sensores 9 y 10 para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>**

Muestra	Sensor 9				Sensor 10			
Configuración	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt.	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> - Pt	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt
Respuesta en 1 % de CO <sub>2</sub>	1.8	1.9	3.4	4.1	1.2	2	2.6	2.7
Respuesta en 5 % de CO <sub>2</sub>	2.2	2.3	4.2	6.1	1.4	3.1	3.8	4
Respuesta en 10 % de CO <sub>2</sub>	2.2	2.4	5	6	2	4.3	6	6

Nota. La concentración de paladio utilizada en los sensores 9 y 10 es de  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M y respectivamente

En la figura 4.13 se puede observar que los sensores 11 y 12 disminuyeron su respuesta cuando se utilizaron concentraciones de paladio de  $1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-8}$ . En la tabla 8 se puede apreciar que los valores de respuesta de los con paladio soy muy similares al de los sustratos que únicamente tienen SnO<sub>2</sub>, esto nos sugiere que las concentraciones pequeñas no contribuyen a la formación de sitios activos y las reacciones ocurren sobre la superficie de SnO<sub>2</sub>.



**Fig 4.12** Respuesta transitoria de las muestras de Psi- SnO<sub>2</sub> y CSi-SnO<sub>2</sub> con Pd en diferentes concentraciones como se indica: (a)  $1 \times 10^{-7}$  M; (b)  $1 \times 10^{-8}$  M, en un ambiente de CO<sub>2</sub>

**Tabla 8**

**Respuesta de los sensores 11 y 12 para diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>**

Muestra	Sensor 11				Sensor 12			
	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> -Pt.	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> -Pt	SiC-SnO <sub>2</sub>	SiC-SnO <sub>2</sub> - Pt	SiP-SnO <sub>2</sub>	SiP-SnO <sub>2</sub> - Pt
Respuesta en 1 % de CO <sub>2</sub>	1.5	1.5	2.7	2.6	2	1.4	2.5	1.2
Respuesta en 5 % de CO <sub>2</sub>	2	1.8	3.5	3.2	2.4	1.6	3.2	2.8
Respuesta en 10 % de CO <sub>2</sub>	2.5	2	4	3.9	2.6	2	3.5	3

Nota. La concentración de paladio utilizada en los sensores 11 y 12 es de  $1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-8}$  M y respectivamente

### 4.3.2. Sensibilidad

A partir de las curvas de resistencia electrica se calculó el porcentaje de sensibilidad utilizando la ecuación:

$$(\%)S = \frac{R_g - R_a}{R_g} \times 100$$

Donde: R<sub>a</sub>= Es la resistencia del sensor en aire. R<sub>g</sub>= Es la resistencia del sensor cuando se expone al gas objetivo.

#### **4.3.2.1 Sensibilidad de platino**

En la figura 4.13 se muestra la sensibilidad obtenida de cada uno de los sensores con diferente concentración de platino. Al comparar el valor de sensibilidad en los sustratos de silicio porosos vs silicio cristalino, se puede observar que todas las muestras porosas con SnO<sub>2</sub> presentan mayor sensibilidad en un factor de 1.7, en promedio. Así mismo, las muestras porosas con aditivo independientemente de la concentración de este la sensibilidad se incrementa, en promedio, en un factor de 1.2. Este hecho se relaciona con el aumento del área superficial, y la distribución homogénea de las partículas de SnO<sub>2</sub> como se mostró en las micrografías de la sección 4.1.

Por otra parte, en las figuras 4.13 (a) y (b) claramente se observa una disminución de la sensibilidad en los sustratos que contienen platino en una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$ .

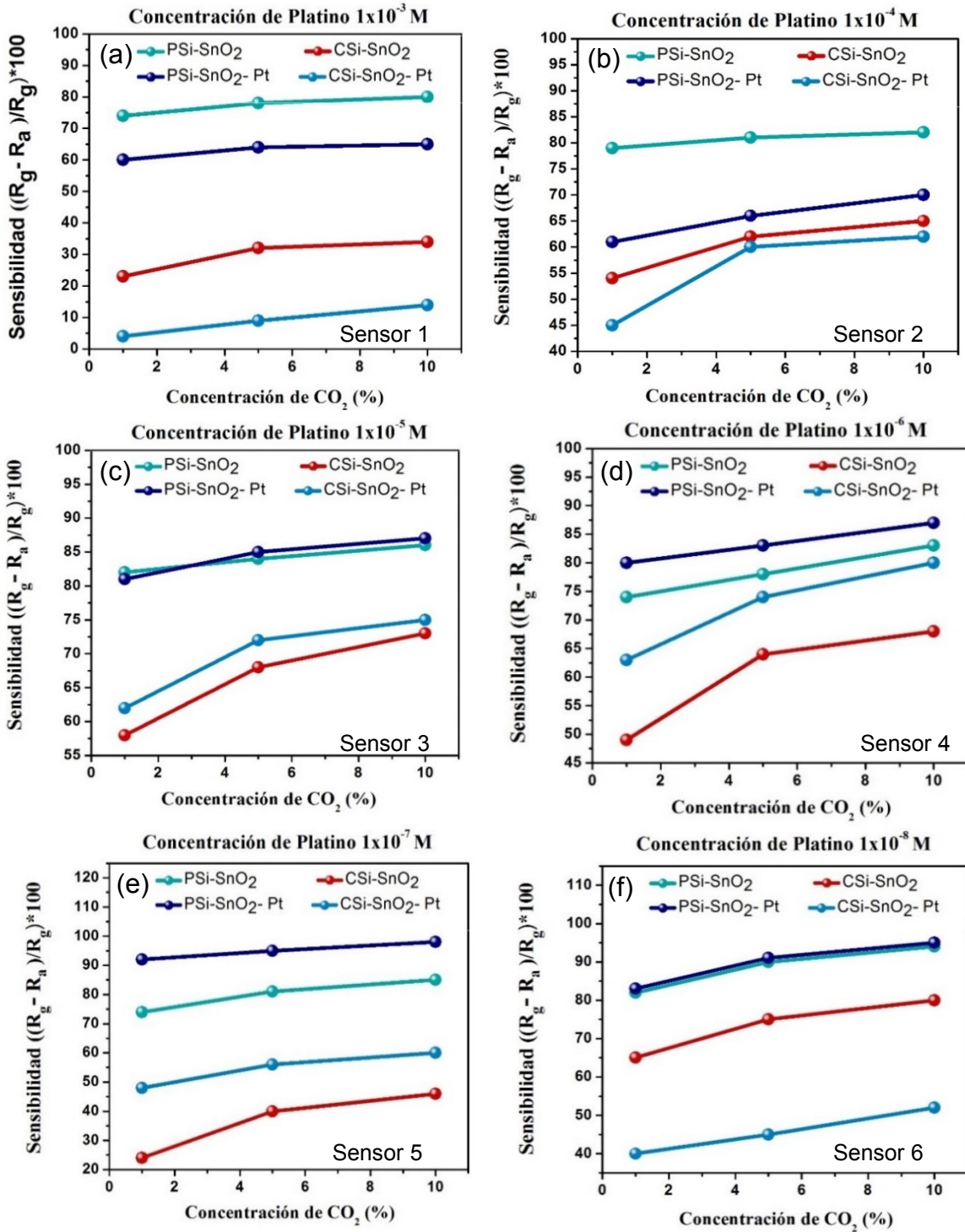


Fig 4.13 Sensibilidad de los sensores en función de la concentración de  $\text{CO}_2$  (a) Sensor 1  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-3}$  M de Pt; (b) Sensor 2  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-4}$  M de Pt; (c) Sensor 3  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-5}$  M de Pt; (d) Sensor 4  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-6}$  M de Pt; (e) Sensor 5  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-7}$  M de Pt y (f) Sensor 6  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-8}$  M de Pt.



La explicación de este comportamiento no es sencilla, debido a que como se discutió anteriormente, diversos factores influyen en la sensibilidad, por lo que no es posible atribuir este comportamiento a una sola variable, sino que es necesario evaluar este hecho en conjunto.

En primer lugar, la superficie mostrada en las imágenes SEM de ambos sustratos, revelaron que las partículas de  $\text{SnO}_2$  se encontraban muy dispersas principalmente en los sustratos cristalinos, por lo que los granos no están conectados, razón por la cual no se lleva a cabo el proceso de transducción. El otro factor que considerar es la concentración de platino utilizada, de acuerdo con el mecanismo de sensado la adsorción de las especies de oxígeno en el aire extrae los  $e^-$  del  $\text{SnO}_2$  formando una capa de depleción permitiendo la creación de sitios activos, en donde la molécula de  $\text{CO}_2$  va a reaccionar.

Al añadir platino, este reside en la superficie de  $\text{SnO}_2$ , y por la naturaleza catalizadora del Pt se facilitan las reacciones químicas entre el Pt y  $\text{CO}_2$  a través del “efecto de derrame,” [112] sin que la resistencia se vea afectada y el proceso de detección ocurre de la misma manera con o sin aditivo [18]. Mientras que los procesos de adsorción y desorción ocurren al azar, la adsorción se considera cuando existe un sitio vecino vacío, y la desorción ocurre si el elemento está cubierto [164].

Con base a la sensibilidad de los sensores reportada en la fig. 4.13 se propone que a mayor concentración de Pt se adsorbe una concentración mayor de oxígeno, aumentando el número de sitios activos. Cuando se expone al  $\text{CO}_2$  este no alcanza a ocupar todos los sitios, por lo que estos son ocupados por el CO de los productos. Una vez que se detiene el flujo de gas, el monóxido de carbono no alcanza a desorberse completamente [164]. Por tanto, las moléculas de CO deben reaccionar con el Pt para que el oxígeno pueda ser adsorbido nuevamente y queden disponibles los sitios activos, mientras esto no ocurra las especies de oxígeno de la atmósfera son adsorbidas en la superficie de  $\text{SnO}_2$  reaccionando en el límite de fase  $\text{SnO}_2$ - Pt y posteriormente migra hacia el Pt [165].

Así, el aumento o la disminución de la sensibilidad depende de la cantidad de partículas de SnO<sub>2</sub> adyacentes al Pt, del tamaño de grano, así como de su distribución. El mecanismo propuesto se ilustra en la Fig. 4.14.

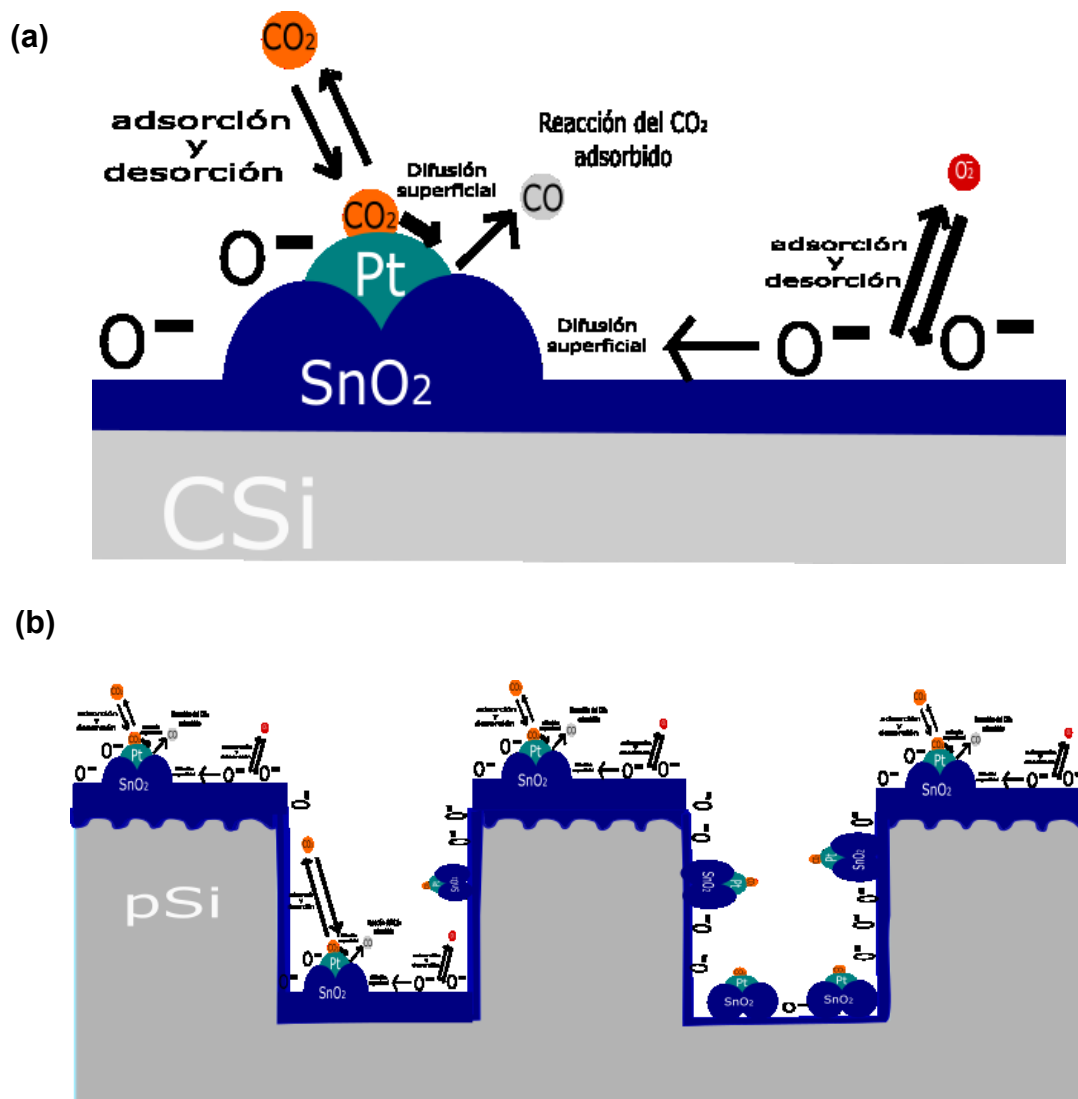


Fig 4.14. Mecanismo propuesto sobre una superficie de SnO<sub>2</sub> con Pt soportado en: a) Silicio cristalino b) Silicio poroso

Este mecanismo explica también el comportamiento todas las gráficas mostradas en la figura 4.13. De las cuales podemos sacar la conclusión de que, a mayor concentración de platino, más especies de CO quedarán atrapadas lo cual provoca la saturación del catalizador disminuyendo los sitios activos y como consecuencia la sensibilidad. De manera contraria, concentraciones a partir de  $1 \times 10^{-5}$  de Pt permiten que una menor cantidad de CO quede atrapada permitiendo la adsorción de oxígeno y mejorando la sensibilidad (ver fig. 4.13 (c) y (d)). Esto se puede comprobar en la Fig. 4.14 (e) la cual muestra la sensibilidad obtenida para una concentración de  $1 \times 10^{-7}$  M de platino. Utilizando esta concentración se logró aumentar la sensibilidad en promedio 15 % en silicio poroso y 18% en silicio cristalino. A partir de una concentración de  $1 \times 10^{-8}$  los resultados son muy similares a los de  $\text{SnO}_2$  (ver fig. 4.13 (f)) lo que sugiere que hay muy pocas partículas de Pt en la superficie de  $\text{SnO}_2$

#### **4.3.2.2 Sensibilidad de Paladio**

En la figura 4.15 se muestra la sensibilidad obtenida para los sensores de  $\text{SnO}_2$  con paladio, sobre silicio poroso y silicio cristalino. En todas las gráficas de la figura 4.15 se puede apreciar que la configuración SiP- $\text{SnO}_2$  presenta mayor sensibilidad en comparación con la configuración SiC- $\text{SnO}_2$  en un factor de 1.5 cuando se expone a una concentración de 10% de  $\text{CO}_2$ .

Además, en la 4.15 (a) se puede ver que el Pd en una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M aumenta 12% la sensibilidad tanto en silicio poroso como cristalino, cuando se expone a 10 % de  $\text{CO}_2$ .

De la misma forma, concentraciones de Pd  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-6}$  incrementan la sensibilidad en un rango de entre 5 a 14 % (ver fig. 4.15 (b)-(d)). Concentraciones menores de paladio disminuyen la sensibilidad (ver fig. 4.15 (e) y (f))

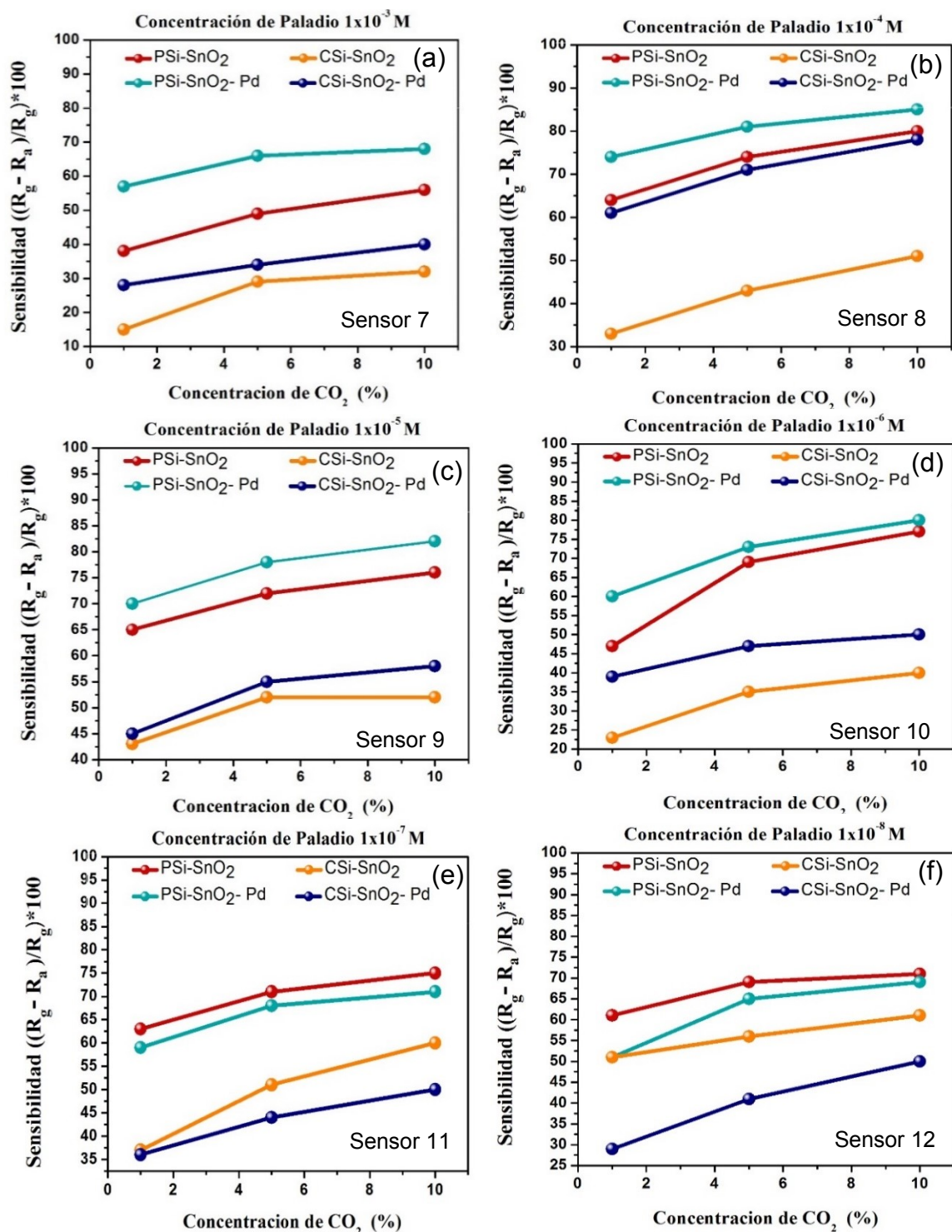


Fig 4.15 Sensibilidad de los sensores en función de la concentración de CO<sub>2</sub> (a) Sensor 7 SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-3</sup> M de Pd; (b) Sensor 8 SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-4</sup> M de Pd; (c) Sensor 9 SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-5</sup> M de Pd; (d) Sensor 10 SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-6</sup> M de Pd; (e) Sensor 11 SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-7</sup> M de Pd y (e) Sensor 12 SnO<sub>2</sub> con 1x10<sup>-8</sup> M de Pd

Estos resultados nos sugieren que los átomos de Pt proporcionan lugares de adsorción inicial para el  $\text{CO}_2$  a través de la formación de valencias libres. Estudios anteriores sobre la presencia de Pd en  $\text{SnO}_2$ , consideran que el Pd se dispersa en racimos muy pequeños sobre la superficie de  $\text{SnO}_2$ , uniéndose probablemente, a la superficie del oxígeno de la red cristalina [166]. El mecanismo propuesto se ilustra en la Fig. 4.16.

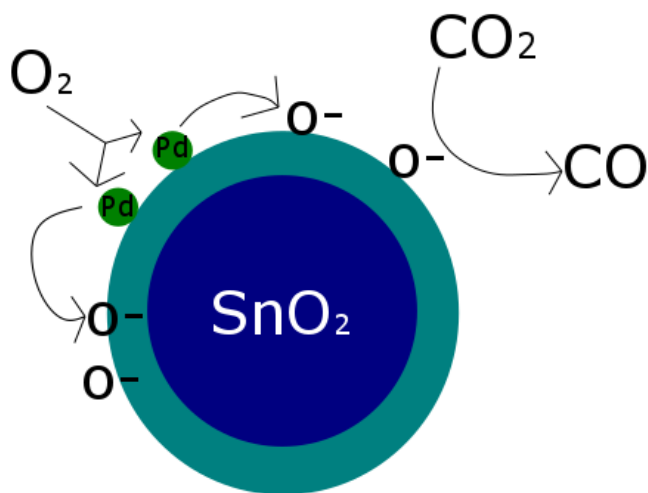


Fig 4.16. Mecanismo “spillover” sobre una superficie de  $\text{SnO}_2$  con Pd

Es por ello, que la sensibilidad de los sensores incremento cuando se usaron concentraciones mayores de Pd, encontrándose 2 concentraciones optimas  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M, contrariamente a lo que sucede en los sensores de Pt, en los cuales a mayor concentración de platino la sensibilidad disminuye. La figura 4.17 muestra la sensibilidad de los sensores de SiC y SiP en función de la concentración de platino y paladio utilizado.

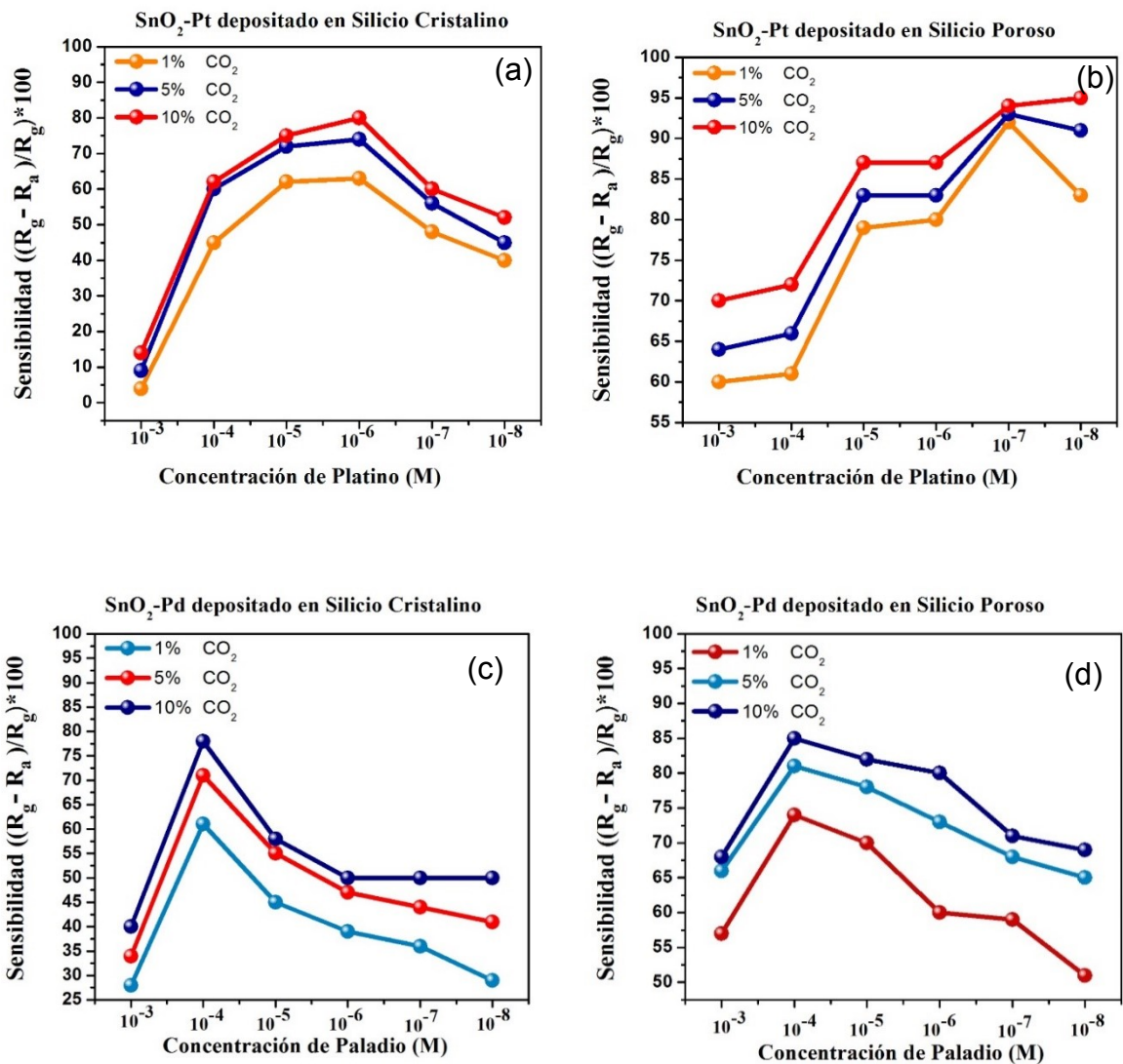


Fig 4.17 Sensibilidad en función de la concentración de Pt y Pd como se indica: (a) SiC -SnO<sub>2</sub>-Pt, (b) SiP-SnO<sub>2</sub>-Pt; (c) SiC -SnO<sub>2</sub>-Pd, (d) SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd

#### 4.3.5. Tiempo de respuesta

El tiempo de repuesta se calculó como el tiempo que lleva generar un cambio del 10% en el valor inicial de resistencia en la superficie del sensor hasta que alcanza un cambio del 90% [167].

##### 4.3.5.1 *Tiempo de respuesta de Platino*

En la fig. 4.18 se muestra el tiempo de respuesta para los sensores de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>-Pt, soportados sobre silicio cristalino y silicio poroso en función de la concentración de CO<sub>2</sub>. En las figuras 4.18 (a) y (b) se puede observar que los sustratos cristalinos registraron un tiempo de respuesta menor en comparación que los sustratos porosos, esto sucede porque el material se encuentra más cercano a la superficie del silicio. También, claramente se aprecia que la configuración SiP-SnO<sub>2</sub>-Pt del sensor uno tarda alrededor de 15 s más en reaccionar en las concentraciones de 1 y 5 % de CO<sub>2</sub>, en comparación con SiP-SnO<sub>2</sub> que, en condiciones iguales, registraron un tiempo de respuesta de 41 y 56 s.

Lo mismo ocurre en sensor dos, (configuración SiP-SnO<sub>2</sub>) el tiempo de respuesta fue de 53 y 56 s en las concentraciones de 5 y 10 % de CO<sub>2</sub>, mientras que la configuración Psi-SnO<sub>2</sub> tuvo un tiempo de respuesta de 45 s en ambas concentraciones de CO<sub>2</sub>. Contrariamente, la configuración SiC- SnO<sub>2</sub>-Pt disminuyó el tiempo de respuesta en todos los sensores, excepto en el sensor dos, en donde la respuesta se incrementó alrededor de 5 s en las concentraciones de 5 y 10% de CO<sub>2</sub>.

La fig. 4.18 (c)-(f) revelan que las concentraciones de  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-8}$  de Pt no influyen significativamente el tiempo de respuesta, ya que como se puede apreciar en las gráficas, es muy similar a las muestras que solo contienen SnO<sub>2</sub>. Cabe señalar que en ningún caso los sensores presentaron un tiempo de respuesta mayor a 1 minuto, tiempo registrado por los sensores comerciales [168, 169] .

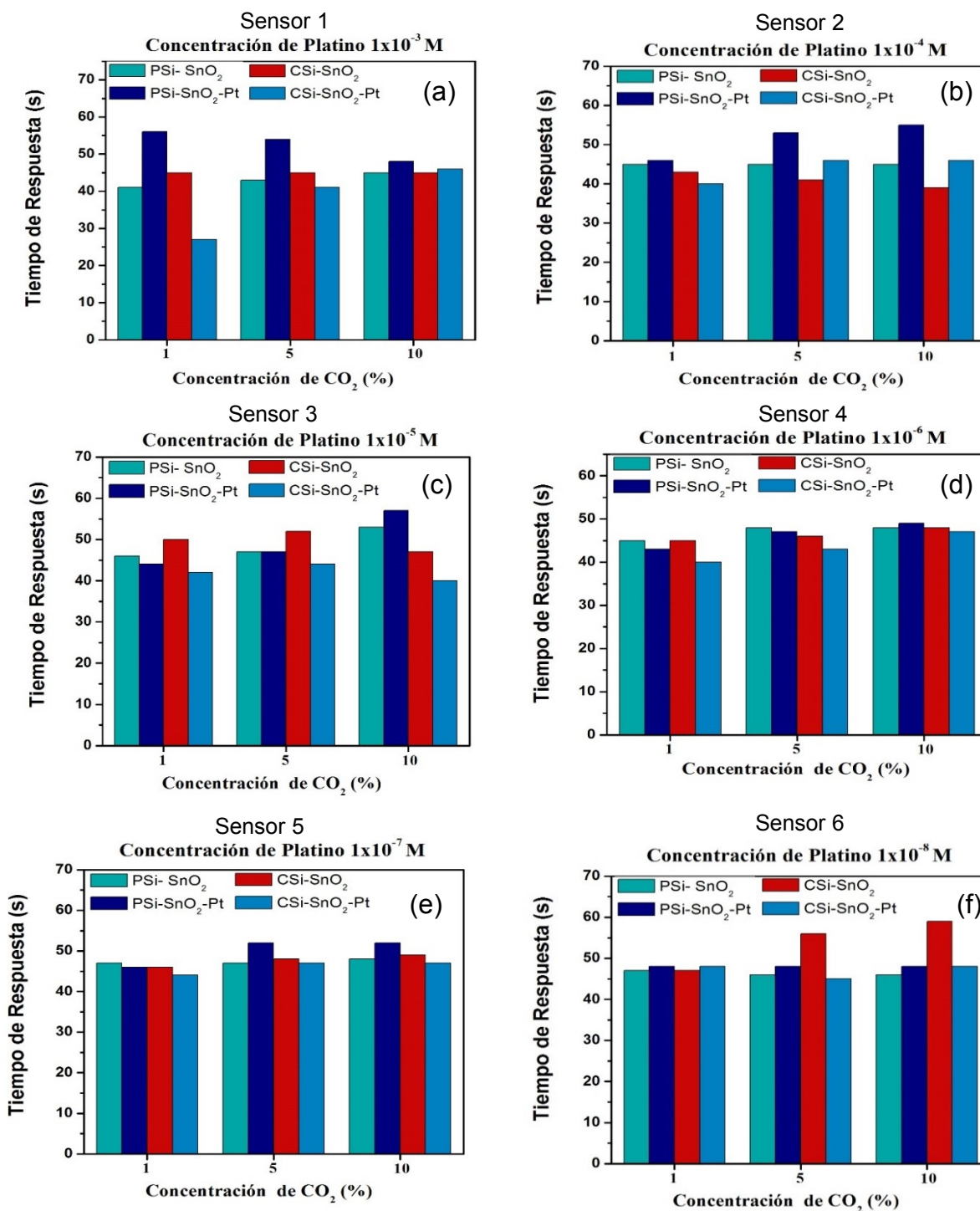


Fig 4.18 Tiempo de respuesta de los sensores en función de la concentración de CO<sub>2</sub> (a) Sensor 1 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-3}$  M de Pt; (b) Sensor 2 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-4}$  M de Pt; (c) Sensor 3 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-5}$  M de Pt; (d) Sensor 4 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-6}$  M de Pt; (e) Sensor 5 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-7}$  M de Pt y (f) Sensor 6 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-8}$  M de Pt.



#### **4.3.5.2 Tiempo de respuesta de Paladio**

En la figura 4.19 se muestra el tiempo de respuesta de los sensores 7 a 12. En 4.19 (a) podemos observar que la configuración SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd reacciona ligeramente después que la configuración P-Si-SnO<sub>2</sub> en 1% de CO<sub>2</sub>. En una concentración de 5% la configuración SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd registró un tiempo de 50 s, 11 s más que la configuración SiP-SnO<sub>2</sub>, mientras que para una concentración de 10% del mismo gas la muestra SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd tardó alrededor de 30 s más en reaccionar. Por otra parte, la configuración SiC-SnO<sub>2</sub>-Pd registró un tiempo de 35 s en todas las concentraciones de CO<sub>2</sub>, a diferencia de la configuración SiC-SnO<sub>2</sub> que tardó más de 45 s en reaccionar.

En sensor 8 el tiempo de respuesta fue menor en las configuraciones SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd y SiC-SnO<sub>2</sub>-Pd que registraron un tiempo en un rango de 27 a 38 s, en contraste con las muestras SiP-SnO<sub>2</sub> y SiC-SnO<sub>2</sub> las cuales registraron un tiempo mayor a 30s (ver fig. 4.18 (b)).

La concentración de paladio de  $1 \times 10^{-5}$  M mejora ligeramente el tiempo de respuesta de la configuración SiP-SnO<sub>2</sub>-Pd cuando se expone a 1% y 5% de CO<sub>2</sub>, no obstante, en concentraciones 10 % de CO<sub>2</sub> el tiempo de respuesta se incrementa 2 s (ver fig. 14.19 (c)). Por otro lado, la configuración SiC-SnO<sub>2</sub>-Pd incrementa 9 s el tiempo de respuesta en comparación con SiC-SnO<sub>2</sub>.

En la figura 14.19 (d) podemos observar que la concentración de paladio de  $1 \times 10^{-6}$  disminuye 3 s el tiempo de respuesta en los sustratos porosos y lo aumenta 4 s en sustratos cristalinos.

La concentración de  $1 \times 10^{-7}$  M de Pd aumentan alrededor de 3s el tiempo de respuesta en los sustratos porosos y en los sustratos cristalinos (ver fig. 4.19 (e)). Mientras que la configuración  $1 \times 10^{-8}$  M de Pd incrementó el tiempo de respuesta en un rango de 10 a 15 s en los sustratos porosos y entre 1 y 7 segundos en sustratos cristalinos.

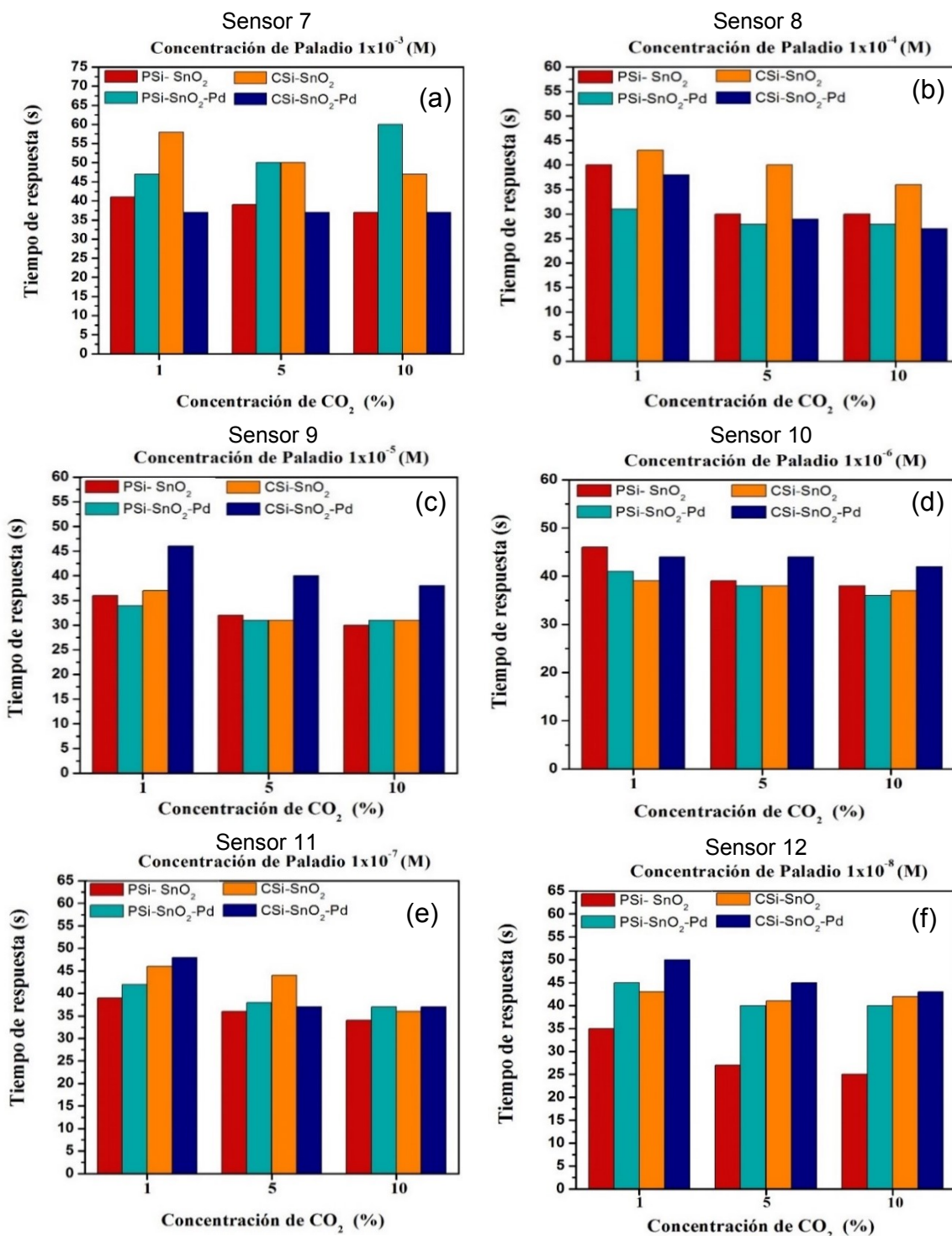


Fig. 4.19 Tiempo de respuesta de los sensores en función de la concentración de CO<sub>2</sub> (a) Sensor 7 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-3}$  M de Pd; (b) Sensor 8 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-4}$  M de Pd; (c) Sensor 9 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-5}$  M de Pd; (d) Sensor 10 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-6}$  M de Pd; (e) Sensor 11 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-7}$  M de Pd y (f) Sensor 12 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-8}$  M de Pd

### **4.3.6. Tiempo de Recuperación**

El tiempo de recuperación se definió como el tiempo necesario para que la respuesta del sensor después de desconectar el gas objetivo alcanzara un 10 % de su valor inicial.

#### **4.3.6.1 Tiempo de recuperación de Platino**

Como se puede observar en la fig. 4.20 todas las muestras de silicio cristalino lograron desorber el gas debido a que su estructura compacta no permite la infiltración de este.

Como se puede observar en la figura 4.20 (a) la configuración P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub> tuvo un tiempo de recuperación ultrarrápida de 4 s en una concentración de 1% de CO<sub>2</sub>, al aumentar la concentración del gas el tiempo de recuperación también fue incrementando hasta alcanzar un valor de 56 s en 10% de CO<sub>2</sub>. En el caso de P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub>-Pt y C<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub> no lograron desorber el gas en concentraciones de CO<sub>2</sub> de 1 y 5%. En contraste, la configuración C<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub>-Pt se recuperó ultrarrápido de 3, 8 y 11 s en 1, 5 y 10 % de CO<sub>2</sub> respectivamente.

En el sensor dos, la configuración P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub> no alcanzó a desorberse en ninguna concentración de gas, a diferencia de P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub>-Pt que le tomó entre 44 y 55 s desorber las concentraciones de gas anteriormente mencionadas (ver fig. 4.20 (b)).

Los sensores tres y cuatro tuvieron un comportamiento similar, es decir, la configuración P<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub> no logró desorber el gas en ninguna concentración y la configuración C<sub>Si</sub>-SnO<sub>2</sub>-Pt registro un tiempo de recuperación menor a 60 s en las tres concentraciones de gas.

La concentración  $1 \times 10^{-7}$  M de Pt influyó de manera importante en el tiempo de recuperación, ya que como se puede apreciar en la fig. 4.20 (e) la configuración P-Si-SnO<sub>2</sub> tardó 30 s menos que Si-P-SnO<sub>2</sub> en desorber el gas. En el caso de Si-C-SnO<sub>2</sub> en concentraciones de 1 y 5% de gas no alcanzó a recuperarse, en 10 % de CO<sub>2</sub> tardó 122 s en recuperarse, sin embargo, con  $1 \times 10^{-7}$  de Pt la muestra logró desorber el gas en 35, 63 y 72 s, en las concentraciones anteriormente mencionadas.

Por otro lado, el sensor 6 aunque presentó tiempos de recuperación rápidos (20s aproximadamente) no se puede atribuir este comportamiento a la concentración de platino usada, ya que como se puede observar en la fig. 4.20 (e) el tiempo de recuperación es similar al de las muestras con SnO<sub>2</sub> puro, a excepción de la configuración Si-C-SnO<sub>2</sub>-Pt que disminuyó el tiempo de recuperación 50 s en 10 % de CO<sub>2</sub>.

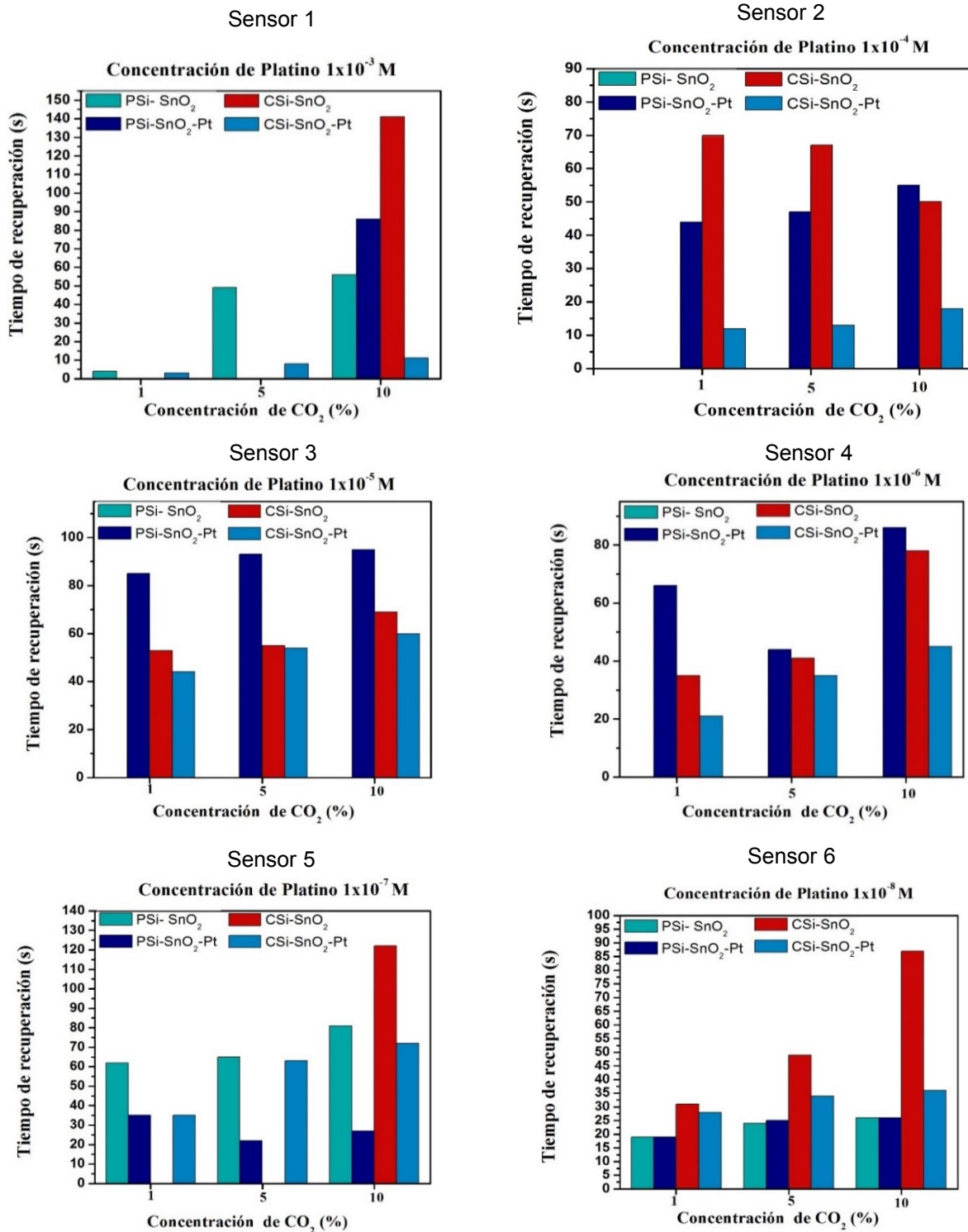


Fig. 4.20. Tiempo de recuperación de los sensores en función de la concentración de CO<sub>2</sub> (a) Sensor 1 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-3}$  M de Pt; (b) Sensor 2 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-4}$  M de Pt; (c) Sensor 3 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-5}$  M de Pt; (d) Sensor 4 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-6}$  M de Pt; (e) Sensor 5 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-7}$  M de Pt y (e) Sensor 6 SnO<sub>2</sub> con  $1 \times 10^{-8}$  M de Pt.

#### **4.3.6.2 Tiempo de recuperación de Paladio**

El tiempo de recuperación para los sensores con paladio se reporta en la figura 4.19, donde se puede observar que, no todas las concentraciones de paladio disminuyen el tiempo de recuperación, sino que algunas lo incrementan notablemente, sobre todo en los sustratos de silicio poroso, como puede apreciarse en la imagen 4.19 (a) en donde podemos notar que la concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de Pd incrementa 45s el proceso de desorción. Esto se debe probablemente a que una de las funciones del paladio es la creación de sitios activos, al utilizar concentraciones altas, se crea una mayor cantidad de sitios activos por lo que se adsorbe más gas y el proceso de desorción tiende a llevarse en mayor tiempo. De ahí la importancia de elegir correctamente la concentración del aditivo.

En secciones posteriores se exponía que la concentración de  $1 \times 10^{-4}$  logro optimizar la sensibilidad, así como el tiempo de respuesta, también logro disminuir el tiempo de recuperación, sobre todo a una concentración de 10 % de CO<sub>2</sub> que registro un tiempo de 50 s,

De igual la concentración de  $1 \times 10^{-5}$  se aprecia con mayor un cambio, no obstante, esta concentración solo es favorable cuando se utiliza en silicio poroso, ya que para silicio cristalino es mejor disminuir la concentración de platino a  $1 \times 10^{-6}$

Así mismo, se encontró que las concentraciones de  $1 \times 10^{-8}$  y  $10^{-7}$  en ningún caso son favorables.

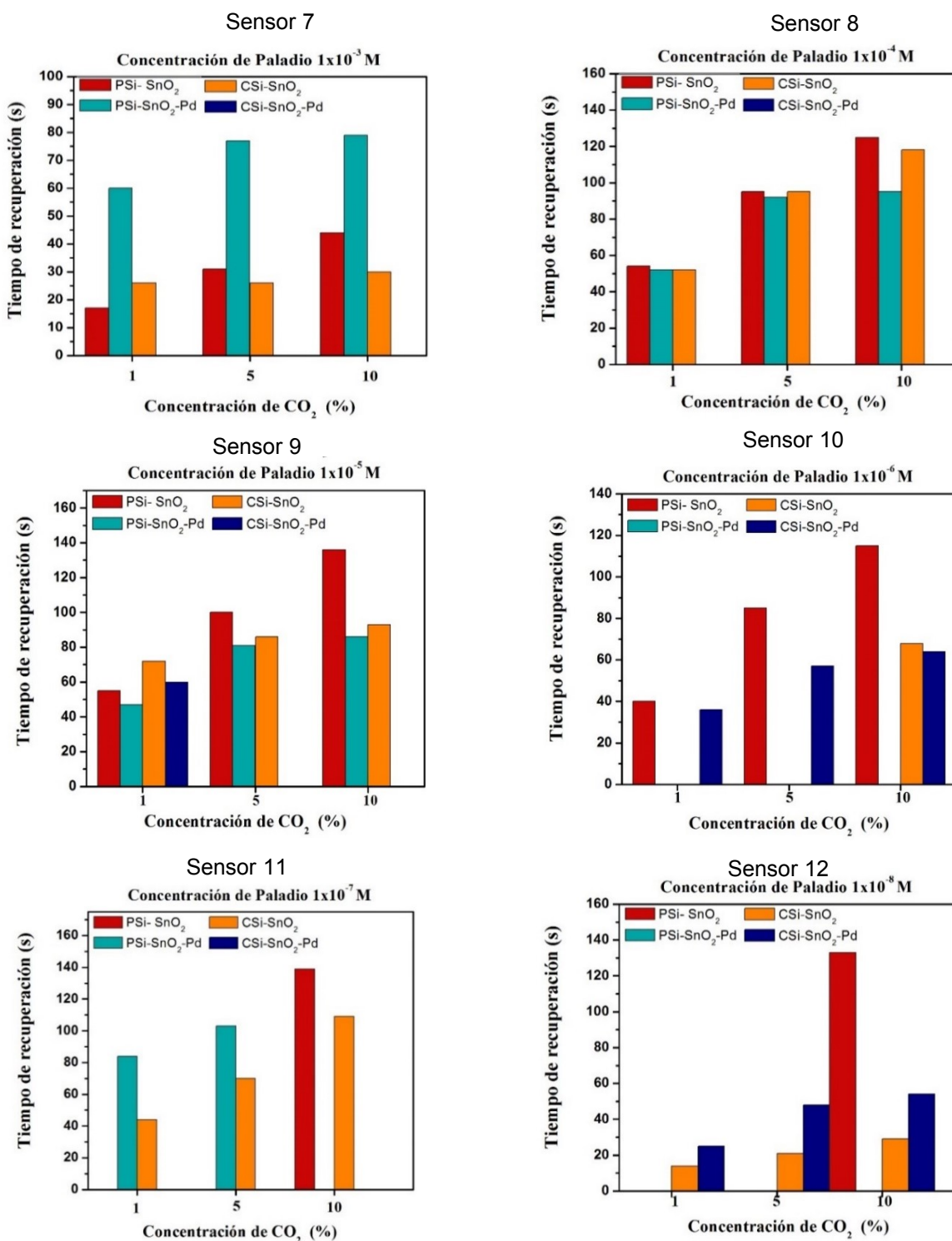


Fig 4.21. Tiempo de recuperación de los sensores en función de la concentración de  $\text{CO}_2$  (a) Sensor 7  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de Pd; (b) Sensor 8  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  de Pd; (c) Sensor 9  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  de Pd; (d) Sensor 10  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  de Pd; (e) Sensor 11  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  de Pd y (e) Sensor 12  $\text{SnO}_2$  con  $1 \times 10^{-8} \text{ M}$  de Pd

#### 4.4. Comparación de la sensibilidad obtenida en esta investigación con trabajos publicados

Como se mencionó en el capítulo 1, los sensores de SnO<sub>2</sub> para la detección de CO<sub>2</sub>, han sido poco explorados, y el número se reduce aún más para sensores fabricados con SnO<sub>2</sub> depositado en silicio cristalino y poroso. Los antecedentes más próximos se encuentran en las investigaciones realizadas por los doctores T.V.K. Karthik, L. Martínez, y V. Agarwal. En sus investigaciones, se reportan las mismas condiciones utilizadas en este trabajo con la diferencia de que ellos no modificaron la superficie con ningún tipo de aditivo. A partir de esta modificación, se logró incrementar la sensibilidad de los sensores y se disminuyó el tiempo de respuesta, de recuperación y la temperatura de operación.

En la tabla 9 se muestra la comparación de la sensibilidad obtenida en este trabajo con trabajos publicados recientemente.

**Tabla 9**  
**Comparación de las características más importantes de los sensores CO<sub>2</sub> fabricados con SnO<sub>2</sub>**

Sensor	Concentración de CO <sub>2</sub>	Sensibilidad	Tiempo de Res	Tiempo de Rec	Temp. de Operación	Ref.
SnO <sub>2</sub> -ZIF-67	5000 ppm	16.5 %	16 s	25 s	250°C	[170]
La-SnO <sub>2</sub>	1000 ppm	3.7	24 s	92s	300 °C	[171]
LaFeO <sub>3</sub> / SnO <sub>2</sub>	4000 ppm	3	20 s	-	250°C	[172]
SnO <sub>2</sub>	15%	19	80 s	88 s	300 °C	[106]
SnO <sub>2</sub> -Pt (concentración de Pt= 1x10 <sup>-7</sup> )	10%	98%	52 s	27 s	100 °C	En este trabajo
SnO <sub>2</sub> -Pd (concentración de Pd= 1x10 <sup>-4</sup> )	10%	85%	28 s	95 s	100 °C	En este trabajo



## CAPÍTULO V. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

En esta investigación se han obtenido, con resultados satisfactorios, diferentes sensores químicos ( $\text{SiC-SnO}_2$ ,  $\text{SiP-SnO}_2$ ,  $\text{SiC-SnO}_2\text{-Pt}$ ,  $\text{SiP-SnO}_2\text{-Pt}$ ,  $\text{SiC-SnO}_2\text{-Pd}$  y  $\text{SiP-SnO}_2\text{-Pd}$ ) para la detección de dióxido de carbono, en un rango de concentraciones de 1 a 5 % a una temperatura de 100 °C.

Se descubrió que las películas de  $\text{SnO}_2$  dopado con platino y depositadas sobre silicio macroporoso, aumentan la respuesta de detección en un factor de 3 con respecto a las películas depositadas en SiC. El análisis SEM confirma la formación de poros con un tamaño de ( $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ). La concentración óptima de Pt es de  $1 \times 10^{-7}$  M, presentando una sensibilidad del 94% a una concentración de  $\text{CO}_2$  del 10% a una temperatura de funcionamiento de 100 °C. En el caso de Pd la concentración  $1 \times 10^{-4}$  obtuvo la sensibilidad máxima ( $\sim 80\%$ ) a una concentración de  $\text{CO}_2$  de 10% y utilizando una temperatura de funcionamiento de 100 °C. Cabe señalar que todas las muestras mostraron una mejor sensibilidad en sustratos porosos dado que la cantidad de material depositado por unidad de área involucrada en la detección se incrementó, lo que aumentó aún más la respuesta de detección.

Esta investigación aporta información sobre las características del sensor que mejoran o disminuyen en función de la concentración de los aditivos. Se encontró que una concentración alta de platino mejora el tiempo de recuperación, pero se disminuye la sensibilidad. El tiempo de respuesta se mejora añadiendo Pd en una concentración de  $1 \times 10^{-4}$ . Esta información es crucial para el diseño de nuevos sensores.

## 5.2 Recomendaciones

Aunque estos dispositivos se pueden usar en diversas aplicaciones tales como control de calidad del aire, detección de fugas, etc., debido a que operan a una temperatura relativamente baja, tienen un buen tiempo de respuesta y recuperación, y exhiben una gran sensibilidad; se recomienda realizar estudios de química superficial, para tener una mayor comprensión de como los aditivos mejoran el desempeño del sensor, así como para confirmar el mecanismo de detección.

En cuanto a la fabricación de sensores, se debe mejorar la técnica de depósito de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con el fin de obtener películas delgadas homogéneas.

Además, es conveniente utilizar un sistema que controle y registre de manera sencilla la temperatura durante las pruebas de sensado, con el fin de aumentar la confiabilidad en las mediciones.

## Bibliografía

- [1] Navarro, J. «Cambio climático. org,» 2008. : <http://www.cambioclimatico.org/content/de-que-manera-las-actividades-humanas-producen-gases-de-invernadero>. [Último acceso: 27 12 2017].
- [2] Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division, «Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division,» 2009. [En línea]. Available: [https://www.esrl.noaa.gov/gmd/outreach/carbon\\_toolkit/basics.html](https://www.esrl.noaa.gov/gmd/outreach/carbon_toolkit/basics.html). [Último acceso: 18 Diciembre 2017].
- [3] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, « Cambio climático. Ciencia, evidencia y acciones,» México, 2009.
- [4] National Geographic, «National Geographic,» [En línea]. Available: <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-es-el-calentamiento-global>. [Último acceso: 3 Enero 2018].
- [5] Mondal, P, «Your article library,» [En línea]. Available: <http://www.yourarticlelibrary.com/environment/ecosystem/4-common-biogeochemical-cycles-explained-with-diagram/28229> .
- [6] National Council Reserch, «United States Environmental Protection Agency,» 2010. [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide>. [Último acceso: 3 Enero 2017].
- [7] Insitution of Oceanography Scripps, «Scripps CO2 Program,» Abril 2018. [En línea]. Available: [http://scrippsco2.ucsd.edu/graphics\\_gallery/mauna\\_loa\\_and\\_south\\_pole/merged\\_ice\\_core\\_record](http://scrippsco2.ucsd.edu/graphics_gallery/mauna_loa_and_south_pole/merged_ice_core_record). [Último acceso: 5 Abril 2018].
- [8] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, «Cambio Climático 2007 Informe de Síntesis,» Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, Suiza, 2008.
- [9] Centro Canadiense. de Seguridad. y Salud Ocupacional, «Recurso Nacional Canadiense de Seguridad y Salud Ocupacional,» 23 Diciembre 1997. [En línea]. Available: [http://www.ccsso.ca/oshanswers/chemicals/chem\\_profiles/carbon\\_dioxide/health\\_cd.html](http://www.ccsso.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/carbon_dioxide/health_cd.html). [Último acceso: 4 Enero 2018].
- [10] Balaguro, J. B., Rayappan y P. Shankar, «Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review,» *ScienceJet*, vol. 4, nº 126, pp. 1-19, 2006.

- [11] Fine, G. F. Cavanagh, L. M. Afonja A. y Binions R., «Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring,» *Sensors*, vol. 10, pp. 5469-5502, 2010.
- [12] Kruefua, V., Tuantranontb, A, Wetchakuna K., Samerjaia, T., Tamaekonga, N., Liewhirana, C, Siriwonga C. y Phanichphanta, S.«Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases,» *Sensors and Actuators B* , vol. 160, p. 580– 591, 2011.
- [13] Miller ,T. A., Brakania, S. Perez. D.C. y Wooldridge, M. S, «Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications.,» *Functional Nanomaterials*, vol. 30, pp. 453-476, 2006.
- [14] Montenegro, A., M. Ponce , M. Castro y J. Rodríguez, «Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema Sn-Sb,» *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 74, nº 151, 2007.
- [15] Choi, J., Hwang, I, Kim, S. Park,S. . Jeong, U., Kang, Y y Lee, J.«Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers,» *Sens. Actuators B: Chem.*, nº 150, p. 190–199. 2010.
- [16] Seiyama, T.A., Kato, Fujiishi K. y Nagatani, M.«A new detector for gaseous components using,» *Anal. Chem*, vol. 34, p. 1502–1503, 1962.
- [17] Yamazoe, N.«New approaches for improving semiconductor gas sensors,» *Sensors and Actuators B*, vol. 5, pp. 7-19, 1991.
- [18] Yamazoe, N.«Toward innovations of gas sensor technology,» *Sensors and Actuators B*, nº 108, pp. 2-14, 2005.
- [19] Huang, Q. W. J.*Sensors* , vol. 9, p. 9903, 2009.
- [20] Borzutzki, K., y Bruncklaus, G «Magnetic Resonance Imaging Studies of the Spatial Distribution of Charge Carriers. In Annual Reports on NMR Spectroscopy,» Academic Press, vol. 91, pp. 115-141, 2017.
- [21] Yamaura, H., Tamaki H., Moriya K. y Yamazoe, N.«Selective CO Detection by Using Indium Oxide-Based Semiconductor Gas Sensor,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 2, nº 143, pp. L36-L37, 1996.
- [22] Ilshibashi, C, Hyodo, T., Shimizu, Y, y Egashira «H<sub>2</sub>S sensing properties of macroporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sensors,» *Sensor Letters*, vol. 9, nº 1, pp. 369-373, 2011.
- [23] Xiangfeng, C., Caihong, W., Dongli, J., y Chenmou, Z. «Ethanol sensor based on indium oxide nanowires prepared by carbothermal reduction reaction,» *Chemical Physics Letters*, vol. 399, nº 4-6, pp. 461-464, 2004.

- [24] Waitz, T., Wagner, T., Sauerwald, T., Kohl, C. D., y Tiemann, M, «Ordered mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: synthesis by structure replication and application as a methane gas sensor,» *Advanced Functional Materials*, vol. 19, nº 4, pp. 653-661, 2009.
- [25] Gurlo, A., Barsan, N., Ivanovskaya, M., Weimar, U., y Göpel, W., «In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film semiconductor sensors: interaction with NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 47, nº 1-3, pp. 92-99, 1998.
- [26] Belysheva, T. V., Kazachkov, E. A., y Gutman, E. E. «Gas Sensing Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films for Detecting Carbon Monoxide in Air,» *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 56, nº 7, pp. 676-678, 2001.
- [27] S. Davis , A. Chadwick y J. Wright, «The effects of crystallite growth and dopant migration on the carbon monoxide sensing characteristics of nanocrystalline tin oxide based sensor materials.,» *J. Mater. Chem*, vol. 8, nº 9, p. 2065–2071., 1998.
- [28] Prim, A., Pellicer, E., Rossinyol, E., Peiró, F., Cornet, A., y Morante, J. R., «A Novel Mesoporous CaO-Loaded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Material for CO<sub>2</sub> Sensing,» *Advanced Functional Materials*, vol. 17, nº 15, pp. 2957-2963, 2007.
- [29] Obata, K., Kumazawa, S., Shimano, K., Miura, N., y Yamazoe, N. «Potentiometric sensor based on NASICON and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for detection of CO<sub>2</sub> at room temperature— modification with foreign substances.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 76, nº 1-3, pp. 639-643, 2001.
- [30] Macwan, D. P., Dave, P. N., y Chaturvedi, S. «A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol–gel type syntheses and its applications,» *Journal of Materials Science*, vol. 46, nº 11, pp. 3669-3686, 2011.
- [31] Seeley, Z., Choi, Y. J., y Bose, S., «Citrate–nitrate synthesis of nano-structured titanium dioxide ceramics for gas sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 140, pp. 98-103, 2009.
- [32] Skubal, L. R., Meshkov, N. K., y Vogt, M. C., «Detection and identification of gaseous organics using a TiO<sub>2</sub> sensor.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 148, nº 1-3, pp. 103-108., 2002.
- [33] Karunakaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S. J., Velumani, S., y Suh, E. K, «TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor for monitoring ammonia,» *Materials Characterization*, vol. 58, nº 8-9, pp. 680-684, 2007.
- [34] Rella, R., Spadavecchia, J., Manera, M. G., Capone, S., Taurino, A., Martino, M., y Tunno, T, «Acetone and ethanol solid-state gas sensors based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles thin film deposited by matrix assisted pulsed laser evaporation,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 127, nº 2, pp. 426-431, 2007.

- [35] Hu, P., Du, G., Zhou, W., Cui, J., Lin, J., Liu, H., y Chen, S, «Enhancement of Ethanol Vapor Sensing of TiO<sub>2</sub> Nanobelts by Surface Engineering,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, nº 11, pp. 3263-3269, 2010.
- [36] Kim, I. D., Rothschild, A., Lee, B. H., Kim, D. Y., Jo, S. M., y Tuller, H. L. «Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers,» *Nano Letters*, vol. 6, nº 9, pp. 2009-2013, 2006.
- [37] Mor, G. K., Carvalho, M. A., Varghese, O. K., Pishko, M. V., y Grimes, C. A. «A room-temperature TiO<sub>2</sub>-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination.,» *Journal of Materials Research*, vol. 19, nº 2, pp. 628-634, 2004.
- [38] Zhuiykov, S., Wlodarski, W., y Li, Y. «Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> thin-films for oxygen sensing prepared by sol-gel process,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, nº 1-2, pp. 484-490, 2001.
- [39] Li M. y Chen. Y. «An investigation of response time of TiO<sub>2</sub> thin-film oxygen sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 32, nº 1, pp. 83-85., 1996.
- [40] Francioso, L., Taurino, A. M., Forleo, A., y Siciliano, P. TiO<sub>2</sub> nanowires array fabrication and gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130(1), 70-76. (2008)
- [41] Li, X. L., Lou, T. J., Sun, X. M., y Li, Y. D, «Highly sensitive WO<sub>3</sub> hollow-sphere gas sensors,» *Inorganic chemistry*, vol. 43, nº 17, pp. 5442-5449, 2004.
- [42] Aguir, K., Lemire, C., y Lollman, D. B. B, «Electrical properties of reactively sputtered WO<sub>3</sub> thin films as ozone gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, nº 1, pp. 1-5, 2002.
- [43] Lee, D. S., Han, S. D., Huh, J. S., & Lee, D. D. « Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO<sub>3</sub>-based nanocrystalline thick film gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 60, nº 1, pp. 57-63, 1999.
- [44] Penza, M., Tagliente, M. A., Mirengi, L., Gerardi, C., Martucci, C., y Cassano, G, «Tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) sputtered thin films for a NO<sub>x</sub> gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 50, nº 1, pp. 9-18, 1998.
- [45] Kim, T. S., Kim, Y. B., Yoo, K. S., Sung, G. S., y Jung, H. J, «Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO<sub>3</sub> thin films as an NO<sub>x</sub> gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 62, nº 2, pp. 102-108, 2000.
- [46] Tao, W. H., y Tsai, C. H., «H<sub>2</sub>S sensing properties of noble metal doped WO<sub>3</sub> thin film sensor fabricated by micromachining,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 81, nº 2-3, pp. 237-247, 2002.

- [47] Righettoni, M., Tricoli, A., Gass, S., Schmid, A., Amann, A., y Pratsinis, S. E «Breath acetone monitoring by portable Si: WO<sub>3</sub> gas sensors,» *Analytica chimica acta*, vol. 738, pp. 69-75, 2002.
- [48] Yu-De, W., Zhan-Xian, C., Yan-Feng, L., Zhen-Lai, Z., y Xing-Hui, W, «Electrical and gas-sensing properties of WO<sub>3</sub> semiconductor material,» *Solid-State Electronics*, vol. 45, n° 5, pp. 639-644, 2001.
- [49] Maekawa, T., Tamaki, J., Miura, N., & Yamazoe, N, «Gold-loaded tungsten oxide sensor for detection of ammonia in air,» *Chemistry Letters*, vol. 21, n° 4, pp. 639-642, 1992.
- [50] Kanda, K., y Maekawa, T., «Development of a WO<sub>3</sub> thick-film-based sensor for the detection of VOC,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 180, n° 1-2, pp. 97-101, 2005.
- [51] Ippolito, S. J., Ponzoni, A., Kalantar-Zadeh, K., Wlodarski, W., Comini, E., Faglia, G., y Sberveglieri, G, «Layered WO<sub>3</sub>/ZnO/36 LiTaO<sub>3</sub> SAW gas sensor sensitive towards ethanol vapour and humidity,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 117, n° 2, pp. 442-450, 2006.
- [52] Ke, M. T., Lee, M. T., Lee, C. Y., y Fu, L. M., «A MEMS-based benzene gas sensor with a self-heating WO<sub>3</sub> sensing layer,» *Sensors*, vol. 9, n° 4, pp. 2895-2906, 2009.
- [53] Hübner, M., Simion, C. E., Haensch, A., Barsan, N., & Weimar, U, «CO sensing mechanism with WO<sub>3</sub> based gas sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 151, n° 1, pp. 103-106, 2010.
- [54] Leng, J. Y., Xu, X. J., Lv, N., Fan, H. T., y Zhang, T., «Synthesis and gas-sensing characteristics of WO<sub>3</sub> nanofibers via electrospinning,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 356, n° 1, pp. 54-57, 2011.
- [55] Dhannasare, S. B., Yawale, S. S., Unhale, S. B., y Yawale, S. P, «Application of nanosize polycrystalline SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> solid material as CO<sub>2</sub> gas sensor,» *Revista mexicana de física*, vol. 58, n° 6, pp. 445-450, 2012.
- [56] Vanalakar, S. A., Mali, S. S., Pawar, R. C., Dalavi, D. S., Mohalkar, A. V., Deshamukh, H. P., y Patil, P. S, «Farming of ZnO nanorod-arrays via aqueous chemical route for photoelectrochemical solar cell application,» *Ceram. Int.*, vol. 38, p. 6461-6467, 2012.
- [57] Inamdar, A. I., Mujawar, S. H., y Patil, P. S, «The influences of complexing agents on growth of zinc oxide thin films from zinc acetate bath and associated kinetic parameters.,» *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 2, pp. 797-808, 2007.
- [58] Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, P. S., y Kim, J. H, «Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO<sub>2</sub> gas sensor via SILAR technique.,» *Sensors and*

*Actuators B: Chemical*, vol. 239, pp. 1185-1193, 2017.

- [59] Lupan, O., Ursaki, V. V., Chai, G., Chow, L., Emelchenko, G. A., Tiginyanu, I. M., ... y Redkin, A. N, «Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 144, nº 1, pp. 56-66., 2010.
- [60] Kanungo, J., Saha, H., & Basu, S, «Pd sensitized porous silicon hydrogen sensor— influence of ZnO thin film.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 147, nº 1, pp. 128-136, 2010.
- [61] Martins, R., Fortunato, E., Nunes, P., Ferreira, I., Marques, A., Bender, M., .. y Kiriakidis, G, «Zinc oxide as an ozone sensor.,» *Journal of Applied Physics*, vol. 96, nº 3, pp. 1398-1408, 2004.
- [62] Chien, F. S. S., Wang, C. R., Chan, Y. L., Lin, H. L., Chen, M. H., y Wu, R. J, «Fast-response ozone sensor with ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 144, nº 1, pp. 120-125., 2010.
- [63] Zeng, Y., Qiao, L., Bing, Y., Wen, M., Zou, B., Zheng, W., ... y Zou, G, «Development of microstructure CO sensor based on hierarchically porous ZnO nanosheet thin films.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 173, pp. 897-902, 2012.
- [64] Gong, H., Hu, J. Q., Wang, J. H., Ong, C. H., y Zhu, F. R, «Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 115, nº 1, pp. 247-251, 2006.
- [65] Gong, H., Hu, J. Q., Wang, J. H., Ong, C. H., & Zhu, F. R., «Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH<sub>3</sub> at room temperature.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 55, nº 2-3, pp. 166-169, 1999.
- [66] Miki-Yoshida, M., Morales, J., y Solis, J, «Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour.,» *Thin Solid Films*, vol. 373, nº 1-2, pp. 137-140, 2000.
- [67] Chang, S. J., Hsueh, T. J., Chen, I. C., Hsieh, S. F., Chang, S. P., Hsu, C. L y Huang, B. R, «Highly sensitive ZnO nanowire acetone vapor sensor with Au adsorption.,» *IEEE transactions on nanotechnology*, vol. 7, nº 6, pp. 754-759., 2008.
- [68] Chen, M., Wang, Z., Han, D., Gu, F., y Guo, G., «Porous ZnO polygonal nanoflakes: synthesis, use in high-sensitivity NO<sub>2</sub> gas sensor, and proposed mechanism of gas sensing.,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, nº 26, pp. 12763-12773, 2011.
- [69] Al-Salman, H. S., y Abdullah, M. J, «Preparation of ZnO nanostructures by RF-magnetron sputtering on thermally oxidized porous silicon substrate for VOC



- sensing application,» *Measurement*, vol. 59, pp. 248-257, 2015.
- [70] Saito, S., Miyayama, M., Koumoto, K., y Yanagida, H. «Gas sensing characteristics of porous ZnO and Pt/ZnO ceramics.,» *Journal of the American Ceramic Society*,, vol. 68, nº 1, pp. 40-43., 1995.
- [71] Ling, Z., Leach, C., y Freer, R, «Heterojunction gas sensors for environmental NO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> monitoring.,» *Journal of the European Ceramic Society*,, vol. 21, nº 10-11, pp. 1977-1980., 2001.
- [72] Samarasekara, P., Yapa, N. U. S., Kumara, N. T. R. N., y Perera, M. V. K., «CO<sub>2</sub> gas sensitivity of sputtered zinc oxide thin films.,» *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, nº 2, pp. 113-116, 2007.
- [73] Kannan, P. K., Saraswathi, R., y Rayappan, J. B. B. «CO<sub>2</sub> gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film.,» *Ceramics International*, vol. 40, nº 8, pp. 13115-13122, 2014.
- [74] Jeong, Y. J., Balamurugan, C., & Lee, D. W. «Enhanced CO<sub>2</sub> gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*,, vol. 229, pp. 288-296., 2016.
- [75] Martínez, L., Holguín-Momaca, J. T., Karthik, T. V. K., Olive-Méndez, S. F., Campos-Alvarez, J., y Agarwal, V, «Sputtering temperature dependent growth kinetics and CO<sub>2</sub> sensing properties of ZnO deposited over porous silicon.,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 98, pp. 8-17, 2016.
- [76] Chang, J. F. Kuo H. H., Leu I. C. y Hon M. H., «The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor.,» *The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor.*, pp. 258-264, 2002.
- [77] Van Hieu, N., Kim, H. R., Ju, B. K., y Lee, J. H., «Enhanced performance of SnO<sub>2</sub> nanowires ethanol sensor by functionalizing with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Sensors and Actuators B: Chemical*,, vol. 133, nº 1, pp. 228-234., 2008.
- [78] Li, W. Q., Ma, S. Y., Luo, J., Mao, Y. Z., Cheng, L., Gengzang, D. J., ... y Yan, S. H, «Synthesis of hollow SnO<sub>2</sub> nanobelts and their application in acetone sensor,» *Materials Letters*, vol. 132, pp. 338-341., 2014.
- [79] Qin, L., Xu, J., Dong, X., Pan, Q., Cheng, Z., Xiang, Q., & Li, F, «The template-free synthesis of square-shaped SnO<sub>2</sub> nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors.,» *Nanotechnology*, vol. 19, nº 18, p. 185705., 2008.
- [80] Fang Y. y Lee J. J., *Thin Solid Films*, vol. 169, nº 51, 1989.

- [81] Van Hieu, N., Thuy, L. T. B., y Chien, N. D., «Highly sensitive thin film NH<sub>3</sub> gas sensor operating at room temperature based on SnO<sub>2</sub>/MWCNTs composite.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, n° 2, pp. 888-895, 2008.
- [82] Demarne V., Sanjines R., Rosenfeld D., Levy F. y Grisel A., *EUROSENSORS V. Rome*, 1991.
- [83] Dibbern U., Kiirsten G. y Willich P., *Proc. of the 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors. Bordeaux*, p. 127, 1986.
- [84] Ippommatsu M. y Sasaki H., *J. Electrochem. Soc*, vol. 136, n° 7, p. 2123, 1989.
- [85] Grisel A. y Demarne V., *Chemical Sensor Technology*, vol. 2, n° 43, 1989.
- [86] Korotcenkov, G., Blinov, I., Ivanov, M., y Stetter, J. R., «Ozone sensors on the base of SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, n° 2, pp. 679-686., 2007.
- [87] Berry, L., & Brunet, J., «Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO<sub>2</sub> sensors.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, n° 1, pp. 450-458, 2008.
- [88] Hubner H. P. y Drost S., *EUROSENSORS IV.*, 1990.
- [89] Szklarski, Zakrzewska K. y Rekas M., *Thin Solid Films*, vol. 174, n° 269, 1989.
- [90] Rao C., Raju A. y Vijayamohan K., Gas-Sensor Materials, in *New Materials* (S. K. Joshi, T. Tsuruta, C. N. R. Rao, and S. Nagakura), Nueva Delhi: Narosa, 1992.
- [91] Micocci G., «CO sensing characteristics of reactively sputtered SnO, thin films prepared under different oxygen partial pressure values.,» *Vacuum*, vol. 47, p. 1175–1177., 1996.
- [92] Sears, W. Colbow K. y Consadori F., *Semicond. Sci Technol*, vol. 4, n° 351, 1989.
- [93] Harkoma A., Torvela H., Romppainen P. y Lepp S., *Combust. Sci. Tech.*, vol. 62, n° 21, 1988.
- [94] Schierbaum K., Vaihinger S., Gapel W., Van Den Vlekkert H. H, Kloeck B. y De Rooij N. F., *Sensors and Actuators, B1*, vol. 171, 1990.
- [95] Williams G y Coles G., «An evaluation of thick and thin film tin oxide based sensors for the selective detection of NO<sub>2</sub>,» *Sensors VI: technology, Systems and Applications*, 1993.
- [96] Lantto V., Romppainen P., Rantela T. y Leppärvuori S., «, Equilibrium and non-equilibrium conductance response of sintered SnO<sub>2</sub> samples to H<sub>2</sub>S.,» *Sensors*

- and Actuators B*, vol. 4, pp. 451-455, 1991.
- [97] Gong, J., Chen, Q., Lian, M. R., Liu, N. C., Stevenson, R. G., & Adami, F, «Micromachined nanocrystalline silver doped SnO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S sensor.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 114, n° 1, pp. 32-39., 2006.
- [98] Labeau M., Toutheron B., Delabougllise G., Peña J., Ragel V., Varela A., Román J., Martinnez, J. Vallet-Regi, J. G.-C. M. y González Calbet, J. «Synthesis, structure and gas sensitivity properties of pure and doped SnO<sub>2</sub>,» *Sensors and Actuators B*, Vol. 1 de 215-16, pp. 379-387, 1993.
- [99] Cobianu, C., Savaniu, C., Siciliano, P., Capone, S., Utraiainen, M., y Niinisto, L, «SnO<sub>2</sub> sol-gel derived thin films for integrated gas sensors.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, n° 1-2, pp. 496-502, 2001.
- [100] Yamazoe, N., Sakai, G., y Shimano, K. «Oxide semiconductor gas sensors.,» *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, n° 1, pp. 63-75, 2003.
- [101] Hunter, G. W., Neudeck, P. G., Chen, L. Y., Knight, D., Liu, C. C., & Wu, Q. H., «SiC-based Schottky diode gas sensors.,» 1997.
- [102] Hofer, U. Kühner G., Schweizer W., Sulz G. y Steiner, K. «CO and CO<sub>2</sub> thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors on Si substrates.,» *Sens. Actuat. B-Chem.*, vol. 22, p. 115–119., 1994.
- [103] Kim, D., Yoon, J., Park H y K. Kim, «CO<sub>2</sub>-sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thick film by coating lanthanum oxide.,» *Sens. Actuat. B-Chem.*, vol. 62, p. 61–66., 2000.
- [104] Marsal A., Dezanneau, G. Cornet A. y Morante J., «A new CO<sub>2</sub> gas sensing material.,» *Sens. Actuat. B-Chem.*, vol. 95, p. 266–270., 2003.
- [105] Wang, D., Chen, Y., Liu, Z., Li, L., Shi, C., Qin, H., y Hu, J, «CO<sub>2</sub>-sensing properties and mechanism of nano-SnO<sub>2</sub> thick-film sensor.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 227, pp. 73-84, 2016.
- [106] Karthik, T. V. K., Martinez, L., & Agarwal, V., «Porous silicon ZnO/SnO<sub>2</sub> structures for CO<sub>2</sub> detection.,» *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.1, p. 731, 2018.
- [107] Wilson J. S., *Sensor Technology Handbook*, Oxford: Elsevier, 2005.
- [108] Corona, L., Ramírez, G., Abarca G., Jiménez S. y Mares J.C. *Sensores y actuadores. Aplicaciones con Arduino®*, México: Grupo Editorial Patria, 2014.
- [109] Bochenkov V. G., «Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures,» *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, vol. 3, pp. 31-52, 2010.

- [110] Yamazoe, N., Sakai, G., y Shimano, K., «Oxide semiconductor gas sensors,» *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, nº 1, pp. 63-75, 2003.
- [111] Dey A., «Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, pp. 206-217, 2018.
- [112] Shankar, P., y Rayappan, J. B. B. «Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review.,» *Sci. Lett. J.*, vol. 4, nº 1, p. 126, 2015.
- [113] Franke, M. E., Koplín, T. J., y Simon, U. «Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter.,» *Small*, vol. 2, nº 1, pp. 36-50, 2016.
- [114] Kalantar-Zadeh K., *Sensors: an introductory course.*, Australia: Springer Science & Business Media., 2013.
- [115] G.-O. Ricardo, «Intelligent Sensor Systems,» Wright State University, Dayton, Ohio, 2001.
- [116] Mejía B.I., L. y Alvarez P.S. «MODELO DE "DIRECCIÓN PARA LA APLICACIÓN DE SIX SIGMA,» de *Tesis para obtener el grado de Licenciatura*, México, Universidad Autónoma de México, 2011.
- [117] Ronconi E. A., «Cátedra de Instrumentos y Mediciones,» Universidad Nacional de Quilmes Ingeniería en Automatización y Control Industrial, Buenos Aires.
- [118] Sensors. in. IoT, «Sensors in IoT,» Sensors in IoT, 17 Marzo 2017. [En línea]. Available: <https://www.bootcamplab.com/sensor-characteristics/>. [Último acceso: 3 Febrero 2018].
- [119] Centro Español de Metrología, « Centro Español de Metrología,» 2 Julio 2011. [En línea]. Available: <http://www.cem.es>. [Último acceso: 3 Febrero 2018].
- [120] Senar J., «La Medición de la Repetibilidad y el Error de Medida,» *etología*, 1997.
- [121] Fundación Centro de Calidad y Metrología, «Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología,» [En línea]. Available: [http://biblioteca.sena.edu.co/exlibris/aleph/u21\\_1/alephe/www\\_f\\_spa/icon/45896/Inf\\_ormador62/3/vocabulario9.html](http://biblioteca.sena.edu.co/exlibris/aleph/u21_1/alephe/www_f_spa/icon/45896/Inf_ormador62/3/vocabulario9.html). [Último acceso: 5 Febrero 2018].
- [122] Rodríguez M., «Transductores y sensores: propiedades y características técnicas,» *Revista digital INESEM*, 2015.
- [123] Vázquez. GA, «SENSORES, CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS Y DINÁMICAS,» 2006.
- [124] Callister W., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Reverté, 2002.

- [125] Horrillo G. M. d. C, «"ESTUDIO Y REALIZACION DE SENSORES PARA CO BASADOS EN LA MODULACION DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL SEMICONDUCTOR SnO2" (Tesis doctoral),» Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1992.
- [126] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., y Gao, R., «Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors.,» *Sensors*, vol. 10, nº 3, p. 2088–2106, 2010.
- [127] Bârsan N., «"Transduction in Semiconducting Metal Oxide Based Gas Sensors Implications of the Conduction Mechanism.",» *Procedia Engineering*, vol. 25, pp. 100-103, 2011.
- [128] Chacón, M., Abrego, I., Watson, A., y Ching, E., «Preparación de Películas de Óxidos de Estaño como Sensores de Gases,» *Revista CIATEC – UPF*, vol. 1, nº 1, pp. 59-65, 2009.
- [129] Garnica Pérez, S. A., Gochi-Ponce, Y., y Paraguay-Delgado, F. «Caracterización de películas delgadas de SnO2 obtenidas sobre vidrio por aspersion pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel.,» *Superficies y vacío*, vol. 26, nº 2, pp. 36-41, 2013.
- [130] Gobby P, Ph.D. thesis, Montana: Montana State University, 1977.
- [131] Weisz, P. J. *Chemical* vol. 21, pp. 1531, 1953..
- [132] Fort, A., Rocchi, S., Serrano-Santos, M. B., Spinicci, R., y Vignoli, V «Surface state model for conductance response during thermal modulation of SnO2 based thick films sensors part I model derivation,» *TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*, vol. , pp. 2102-2106, December 2006., vol. 55 , pp. 2102-2106, 2006.
- [133] Fort, A., Mugnaini, M., Rocchi, S., Serrano-Santos, M. B., Spinicci, R., & Vignoli, V., «Surface State Model for Conductance Responses During Thermal-Modulation of SnO2-Based Thick Film Sensors: Part II—Experimental Verification,» *TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*, vol. 55, pp. 2101- 2117, 2006.
- [134] Batzill, M., y Diebold, U. «The surface and materials science of tin oxide,» *Progress in Surface Science*, vol. 79, p. 47–154, 2005.
- [135] Sun, Y., Liu, S., Meng, F. Liu, J. Jin, Z., Kong L.y Liu, J. «Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review.,» *Sensors*, vol. 12, nº 3, pp. 2610-2631, 2012.
- [136] Tropis, C. *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO2 nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO2 (Tesis doctoral)*,

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE: Francia, 2009.

- [137] Brynzari, V. «Chemisorbtional model of thin film gas sensor,» *Eurosensors*, vol. XI, 1997.
- [138] Khol, D.«Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices,» *Sensors and Actuators*, pp. 71-113, 1989.
- [139] Akbar, S. A. y Younkman L., «Sensing mechanism of a carbon monoxide sensor based on anatase titania.,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, n° 5, pp. 1750-1753, 1997.
- [140] Sharma S. y Madou, M.«Review article: A new approach to gas sensing with nanotechnology,» *Phil. Trans. R. Soc*, vol. 370, pp. 2448-2473, 2012 .
- [141] Fine, G., Cavanagh, L. Afonja M A. y Binions, R. «Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring.,» *Sensors*, vol. 6, n° 5469-5502., p. 10, 2010.
- [142] Park C. y Akbar, S.«Ceramics for chemical sensing,» *Journal of materials science*, vol. 38, n° 23, 2003.
- [143] Rothschild A. y Komem, Y. «The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors,» *J. Appl. Phys.* , vol. 95, p. 6374–6380, 2004.
- [144] Xiao, L. Xu, S. Yu G. y Liu, S.«Efficient hierarchical mixed Pd/SnO<sub>2</sub> porous architecture deposited microheater for low power ethanol gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, pp. 2002-2010, 2018.
- [145] Wang, M. Sun, B. Jiang, Z. Liu, Y.. Wang X, Tang Z .y Chen, W. «Preparation and Extraordinary Room-Temperature CO Sensing Capabilities of Pd–SnO<sub>2</sub> Composite Nanoceramics,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, n° 6, pp. 4176-4181, 2018.
- [146] Peng, R. Chen, J. Nie, X. Li, D.. Si, P Feng J. y Ci, L.«Reduced graphene oxide decorated Pt activated SnO<sub>2</sub> nanoparticles for enhancing methanol sensing performance,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 762, n° 25, pp. 8-15, 2018.
- [147] Hong, Z. Wu C. y Wu, R.«Application of Pt@ SnO<sub>2</sub> nanoparticles for hydrogen gas sensing,» *Journal of the Chinese Chemical Society.*, 2018.
- [148] Li, F. Zhang, T. Gao, X., Wang R. y. Li, B «Coaxial electrospinning heterojunction SnO<sub>2</sub>/Au-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanofibers for acetone gas sensor,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 252, pp. 822-830, 2017.
- [149] Baratto, C. Cattabiani, N. Donarelli, M., Ponzoni A., Zappa, D. Comini E. y Bontempi, N. «Tin oxide nanowires decorated with Ag nanoparticles for plasmon-

- driven chemical sensing at room temperature (Conference Presentation). In Photonic and Phononic Properties of Engineered Nanostructures VIII,» *International Society for Optics and Photonics.*, vol. 10541, p. 105411P, 2018.
- [150] Malik, R. Tomer V., Chaudhary V., Dahiya, M., Nehra, S. Duhan S. y Kailasam, K. «A low temperature, highly sensitive and fast response toluene gas sensor based on In (III)-SnO<sub>2</sub> loaded cubic mesoporous graphitic carbon nitride,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, pp. 3564-3575, 2018.
- [151] Aroutiounian, V., Arakelyan, V., Aleksanyan, M., Sayunts, A., Shahnazaryan, G., Kacer, P., y Joost, B. «Hydrogen peroxide vapours sensors made from ZnO< La> and SnO<sub>2</sub>< Co> films.,» *In Proceedings of the Second International Conference on Advances in Sensors, Actuators, Metering and Sensing (ALLSENSORS'17)*, pp. 36-38, 2017.
- [152] Karthik, T. V. K., Maldonado, A., y Olvera, M. D. L. L «Synthesis of tin oxide powders by homogeneous precipitation. Structural and morphological characterization,» *In Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*, pp. 1-7, 2012.
- [153] Song, K. C., y Kang, Y. «Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method,» *Materials letter*, vol. 42, n° 5, pp. 283-289, 2000.
- [154] Zhang, N., Han, C., Xu, Y. J., Foley IV, J. J., Zhang, D., Codrington, J., y Sun, Y «Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles,» *Nature Photonics*, vol. 10, n° 7, pp. 473-482, 2016.
- [155] JEOL, *Scanning Electron Microscope A To Z. Basic Knowledge For Using The SEM*, Japan, 2009.
- [156] Guerrero, A. F. *Fundamentos de la Difracción de rayos X*, Programa de Física, Universidad del Quindío., 2010.
- [157] IUPAC, «Manual os Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1,» *Colloid and Surface Chemistry Pure Appl. Chem.*, vol. 31, p. 572, 1972.
- [158] Timoshevskii, V. Ke, Y. Guo H. y Gall, D.«The influence of surface roughness on electrical conductance of thin Cu films: an ab initio study,» *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 11, p. 113705, 2008.
- [159] Larin, A. Womble P. C.y Dobrokhotov, V.«Hybrid SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Selective Detection of Ultra-Low Hydrogen Sulfide Concentrations in Complex Backgrounds,» *Sensors*, vol. 16, n° 9, p. 1373, 2016.
- [160] Xu, R., Pang W. y Huo, Q. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elseiver

publications,, 2011.

- [161] Van Toan, N., Van Tong, P., Van Duy ,N., Hoa N. y Van Hieu, N.«Synthesis of single-crystal SnO<sub>2</sub> nanowires for NO<sub>x</sub> gas sensors application.,» *Ceramics International*, vol. 38, nº 8, pp. 6557-6563., 2012.
- [162] Williams, D.«Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 57, nº 1-16, pp. 1-16, 1999.
- [163] Fine, G., Cavanagh, L., Afonja A. y Binions, R.«Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring,» *Sensors*, vol. 10, nº 6, pp. 5469-5502, 2010.
- [164] Müller, S. Degler, D. Feldmann, C. Türk, M. Moos, R. Fink, K. Studt, F.D. Gerthsen, Barsan N y Grunwaldt, J.-D «Exploiting synergies in catalysis and gas sensing using noble metal-loaded oxide composites,» *ChemCatChem*, vol. 10, nº 1002, pp. 2-15, 2017.
- [165] Grass K. y Lintz, H.-G.«The Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation on Tin(IV) Oxide Supported Platinum Catalysts,» *JOURNAL OF CATALYSIS*, vol. 172, p. 446–452, 1997.
- [166] Koziej, D., Hübner, M., Barsan, N., Weimar, U., Sikorazc M y Grunwaldt, J.-D.«Operando X-ray absorption spectroscopy studies on Pd-SnO<sub>2</sub> based sensors,» *Physical Chemistry*, vol. 11, p. 8620–8625, 2009.
- [167] Bai S., Chen, L., Chen, S., Luo, R. Li, D. Chen A. y Liu, C «Reverse microemulsion in situ crystallizing growth of ZnO nanorods and application for NO<sub>2</sub> sensor.,» *Sens. Actuators B: Chem*, vol. 190, p. 760–767 , 2014.
- [168] Logicbus, «Logicbus,» 2015. [En línea]. Available: <http://www.logicbus.com.mx/LBTG469.php>. [Último acceso: 23 mayo 2018].
- [169] Centre For Microcomputer Applications, «CENTRE FOR MICROCOMPUTER APPLICATIONS,» 31 marzo 2016. [En línea]. Available: [https://cma-science.nl/resources/dealers/es/manuals/ml\\_sensors/ML60m\\_es.pdf](https://cma-science.nl/resources/dealers/es/manuals/ml_sensors/ML60m_es.pdf). [Último acceso: 23 mayo 2018].
- [170] Joshi, S., Antolasic, F. Sunkara, M. Bhargava S. y Ippolito S. J., «Highly Selective CO<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of CaO-BaTiO<sub>3</sub> Heterostructures Effectuated through Discretely Created nn Nanointerfaces.,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, nº 3, pp. 4086-4097, 2018.
- [171] Xiong, Y., Xue Q., Ling, C., Lu, W, Ding, D, Zhu L. y Li, X.«Effective CO<sub>2</sub> detection based on LaOCl-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers: insight into the role of oxygen in carrier gas.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 241, pp. 725-734, 2017.
- [172] Zhang, W. Xie, C. Zhang, G. Zhang, J., Zhang S.y Zeng, D.«Porous LaFeO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>



nanocomposite film for CO<sub>2</sub> detection with high sensitivity.,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 186, pp. 228-236, 2017.

- [173] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., y Gao, R. «Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors,» *Sensors*, vol. 10, nº 3, pp. 2088-2106, 2010.
- [174] Lu, F., Liu, Y., Dong M. y Wang, X.«Nanosized Tin Oxide as the Novel Material with Simultaneous Detection towards CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>,» *Sensors and Actuators B*, vol. 66, p. 225–227, 2000.
- [175] Wang, X. Yee S. y Carey, W. P.«Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, nº 1-3, pp. 454-457, 1995.
- [176] Roy S. y Sarkar, C. MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors, CRC Press, 2017.
- [177] Batzill M. y Diebold, U. «The surface and materials science of tin oxide,» *Progress in surface science*, vol. 79, nº 2-4, pp. 47-154, 2005.

## Anexo 1. Cálculo de solución para realizar la síntesis de óxido de estaño.

**Precursor:** Cloruro de estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Agente precipitante:** Urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )

**Solvente:** Agua desionizada

**Concentración:** 0.1 M

**Volumen:** 30 ml

**Fórmulas utilizadas:**

Molaridad =  $n/V$ -----(ec.1)      no. de moles =  $g/PM$ ----- (e.c.2)

Despejando obtenemos:

$g = M \cdot V \cdot PM$ ----- (ec.3)

Donde:

M= Molaridad

V= Volumen

PM= Peso molecular

***Cálculo del peso molecular del precursor:***

$$\text{Sn} = 118.71$$

$$\text{O} = 15.999$$

$$\text{Cl} = 35.453$$

$$\text{H} = 1.007$$

$$\text{PM de SnCl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O} = (118.71) + 2(35.453) + 2[2(1.007) + 15.999]$$

$$\text{PM} = 225.65$$

***Cálculo del peso molecular del agente precipitante:***

$$\text{N} = 14.006$$

$$\text{H} = 1.007$$

$$\text{C} = 12.010$$

$$\text{O} = 15.999$$

$$\text{PM de NH}_2\text{CONH}_2 = 14.006 + 2(1.007) + 12.010 + 15.999 + 14.006 + 2(1.007)$$

$$\text{PM} = 60$$

**Cálculo de la masa:**

Sustituyendo en la e.c. 3 para  $\text{SnCl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  obtenemos:

$$g = 0.1 \cdot 0.03 \cdot 225.65$$

$$g = 0.6769$$

Sustituyendo en la e.c. 3 para  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  obtenemos:

$$g = 0.1 \cdot 0.03 \cdot 60$$

$$g = 0.18$$

Por lo tanto, se mezclan 0.6769 g de cloruro de estaño en 30 ml de agua desionizada y 0.18 g de urea para obtener los polvos de óxido de estaño.

## Anexo 2. Cálculo del flujo volumétrico del CO<sub>2</sub>

Datos:

PM del Aire= **28.966 g/mol**

PM del CO<sub>2</sub>= **44.01 g/mol**

Volumen de la cámara de sensado= 0.6 l = **0.0006 m<sup>3</sup>**

Constante de los gases (R)= **8.3145 m<sup>3</sup> Pa K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>**

Presión 1(P1) = 1 atm =**101.325 KPa**

Temperatura 1 (T1) = 25 °C = **298 K**

no. de moles 1 (n1) = (P1\*V) / R\*T1) = **0.024537 moles**

masa 1= (n1\* PM aire) = **0.0710729 gramos**

Presión 2=**0.010101 atm**

Temperatura 2=25°C = **298 K**

no. de moles 2 (P2\*V) / R\*T2) = **0.000248 moles**

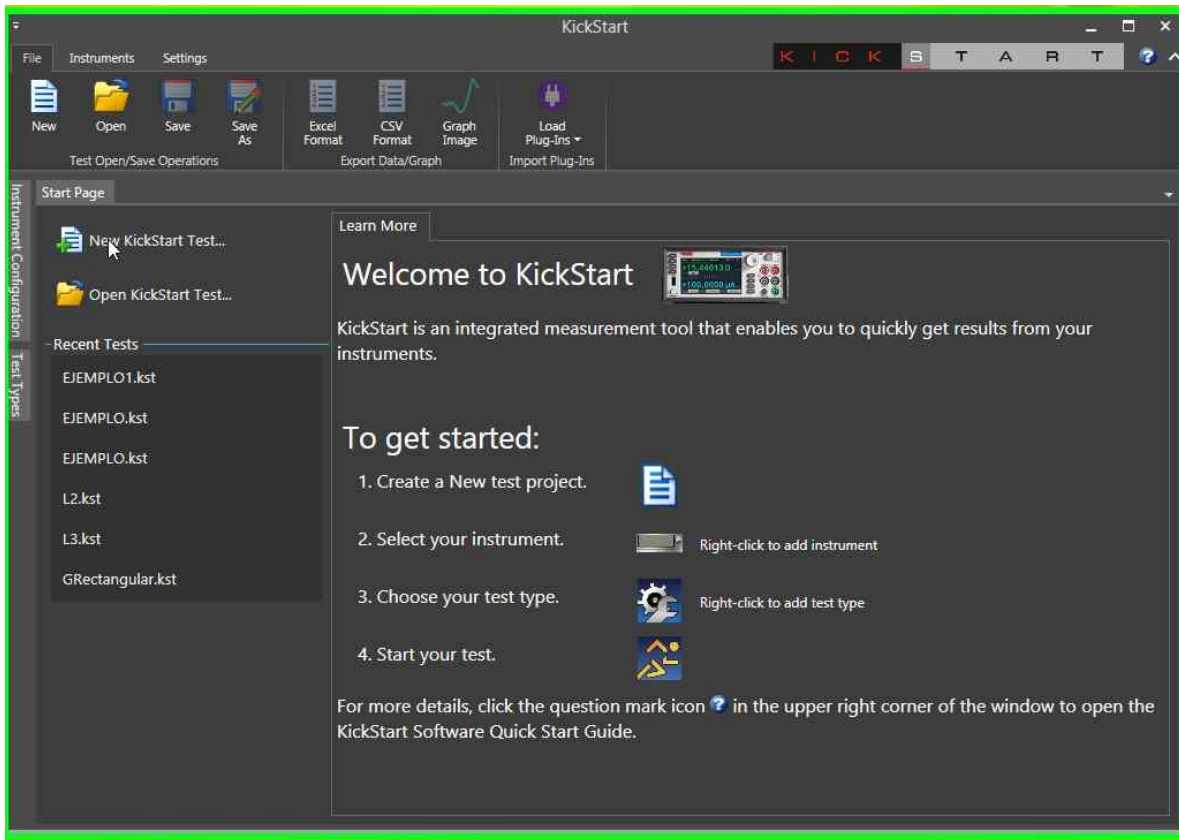
masa 2 (n2\* PM de CO<sub>2</sub>) = **0.010908 gramos**

Porcentaje de CO<sub>2</sub> en la cámara = (P2/P2+P1) \* 100 = 1 %

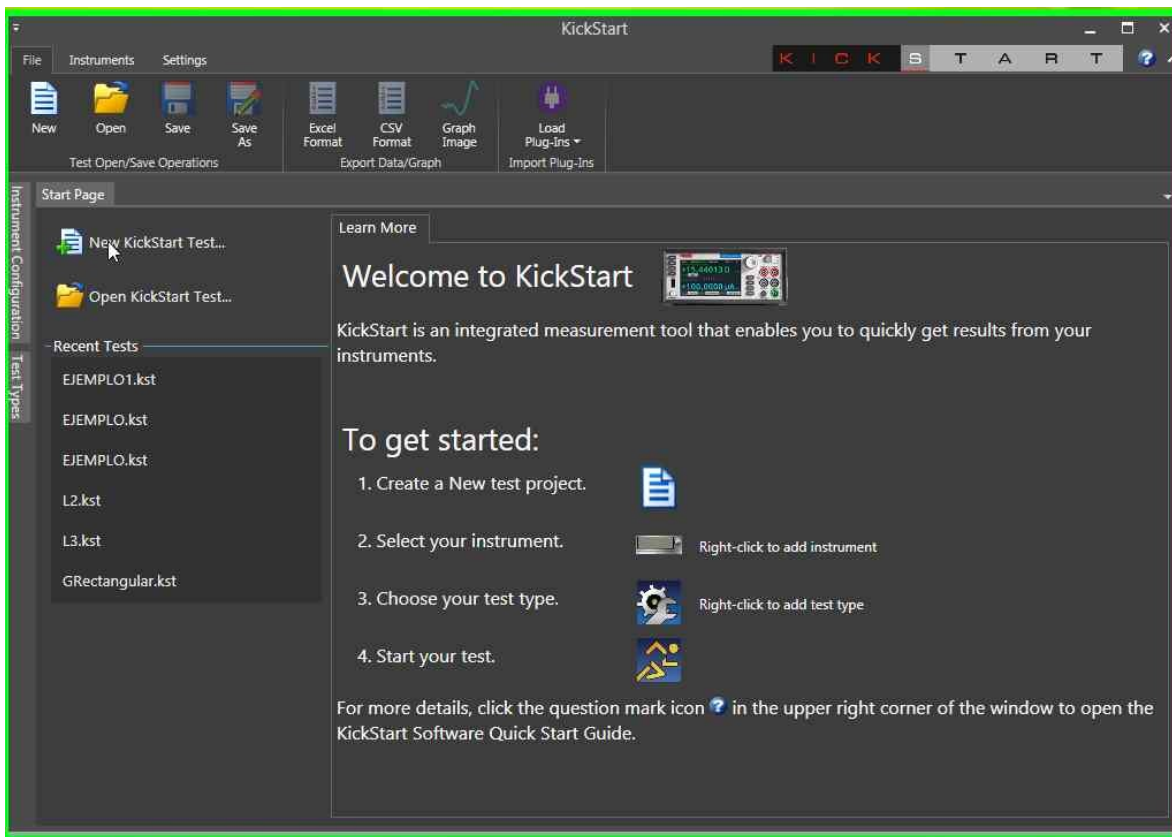
<b>% CO2</b>	<b>P2 (Kpa)</b>
<b>1</b>	<b>1.0234</b>
<b>5</b>	<b>5.3328</b>
<b>10</b>	<b>11.2583</b>
<b>15</b>	<b>17.8808</b>
<b>20</b>	<b>33.775</b>

## Anexo 3. Caracterización eléctrica en KickStart

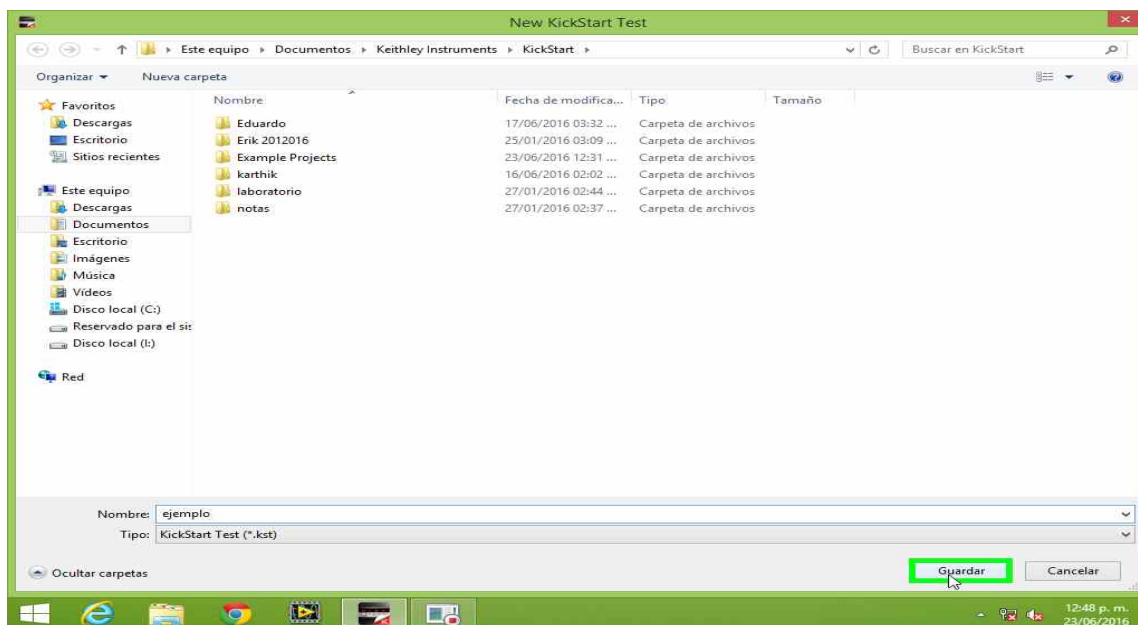
Paso 1: Al abrir el programa, aparecerá la siguiente ventana



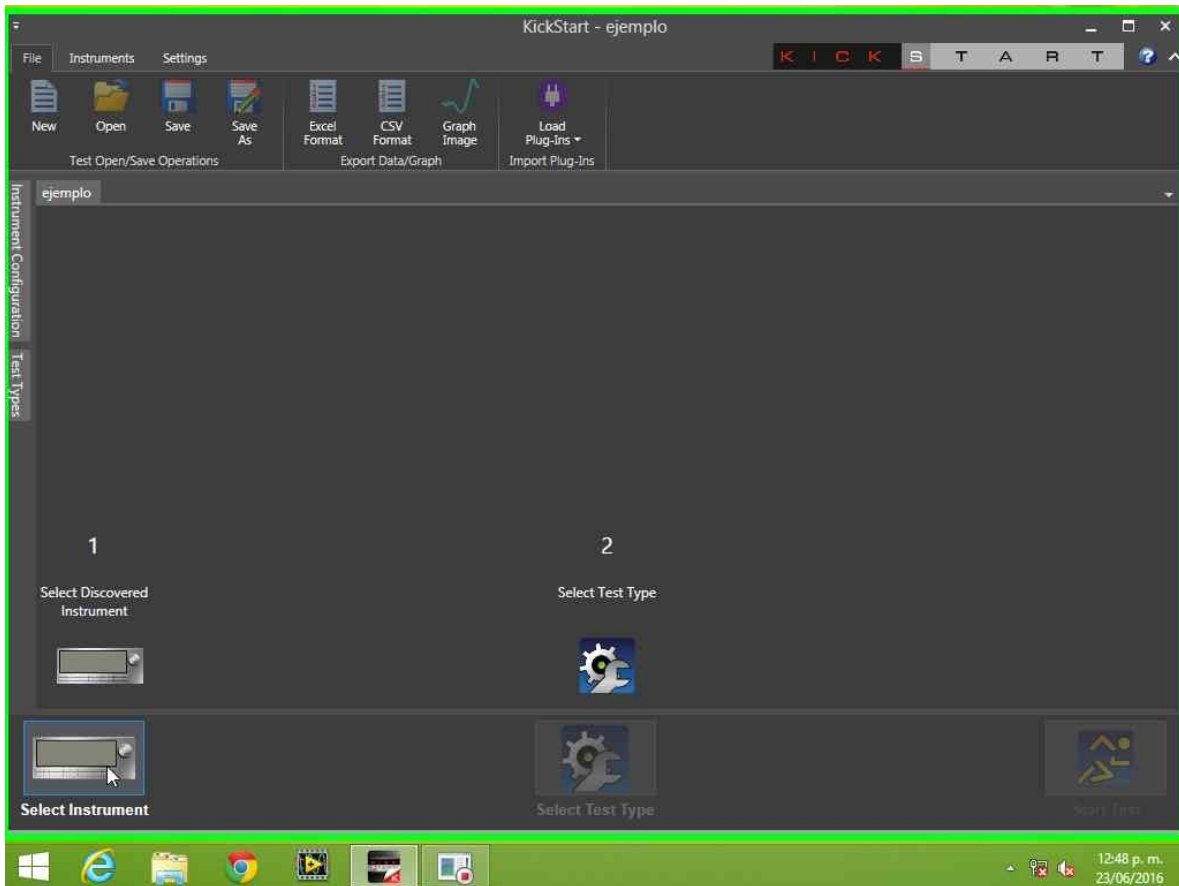
Paso 2: Seleccionar la opción “New KickStart”



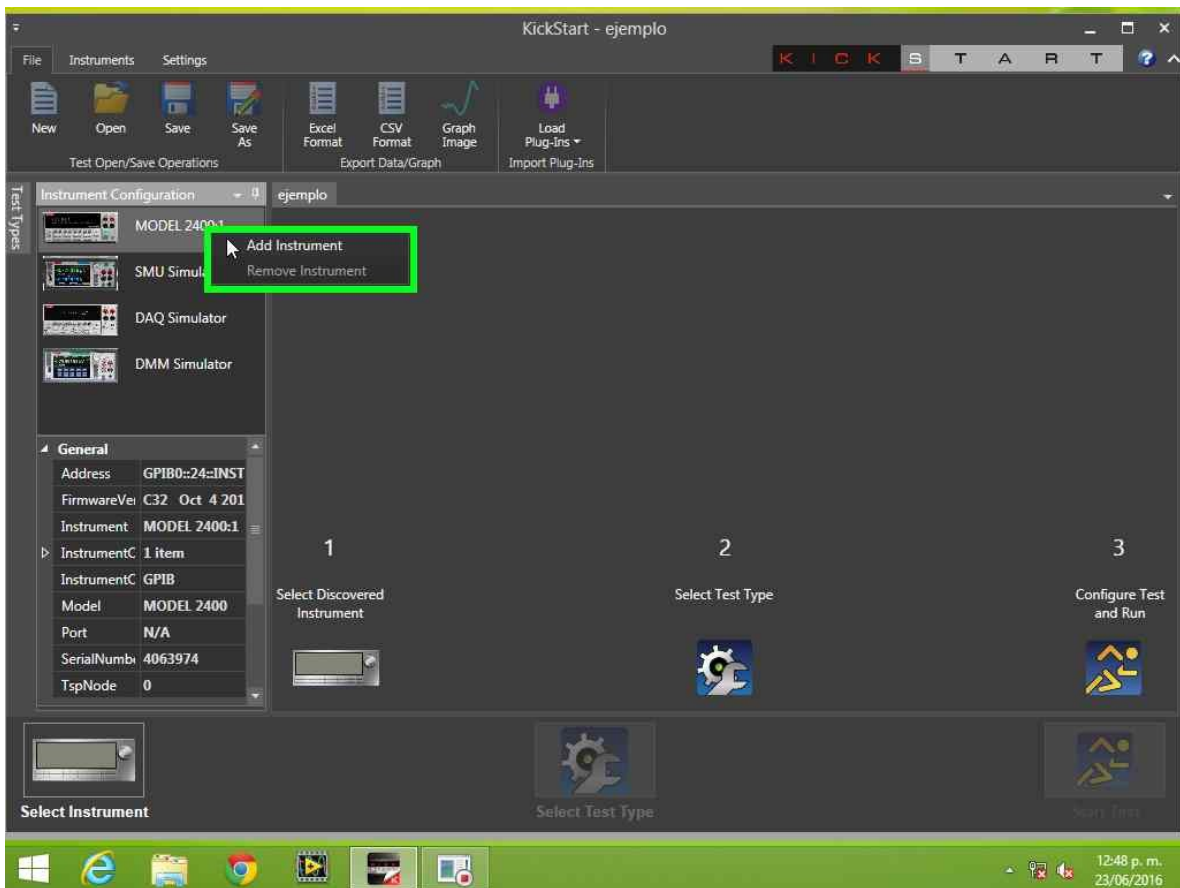
Paso 4: Se elige la carpeta destino, y se coloca un nombre al archivo. Seleccionar guardar.



Paso 5: Una vez realizado esto, se elige el modelo de fuente como se muestra a continuación

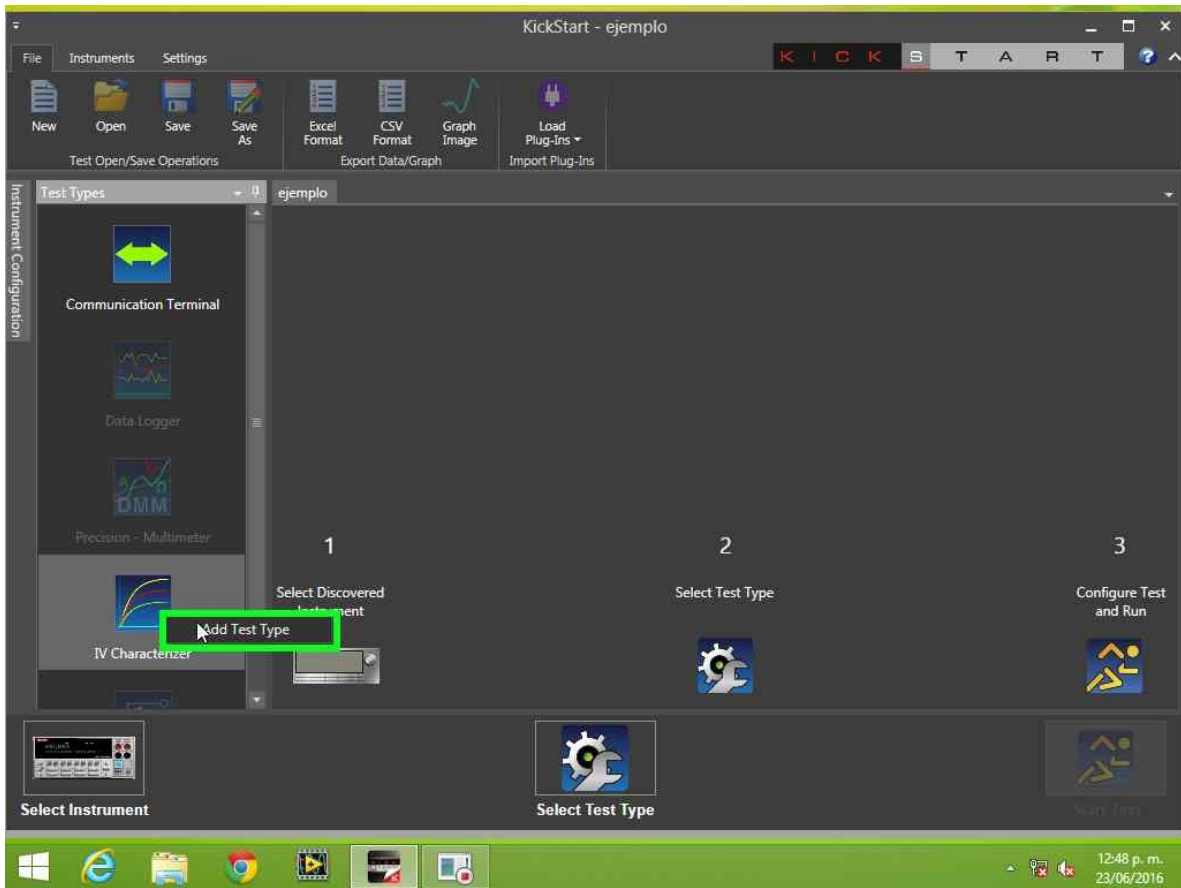


Del lado izquierdo de la pantalla se desplegará una lista de los diferentes modelos de fuentes. Para este estudio se selecciona el modelo 2400:1, para añadirla se da clic con el botón secundario y elige la opción “Add Instrument”

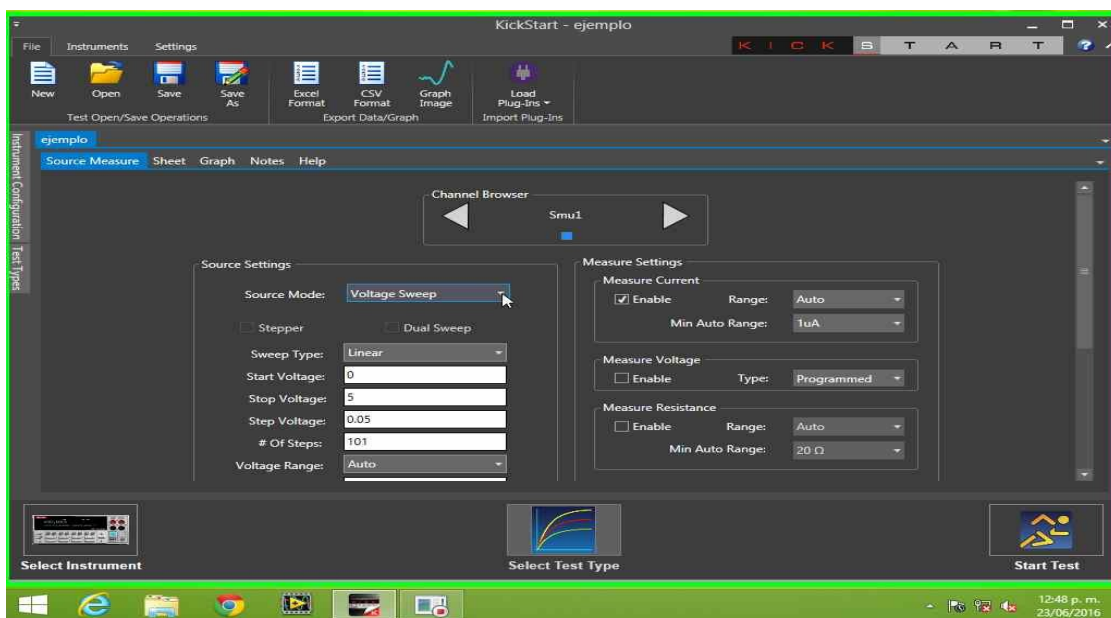


Paso 6: Posteriormente se elige el tipo de prueba a realizar. Nuevamente, del lado izquierdo se desplegará una lista de opciones, clic derecho sobre la opción “IV-Characterizer” y se selecciona la opción “Add Test Type”





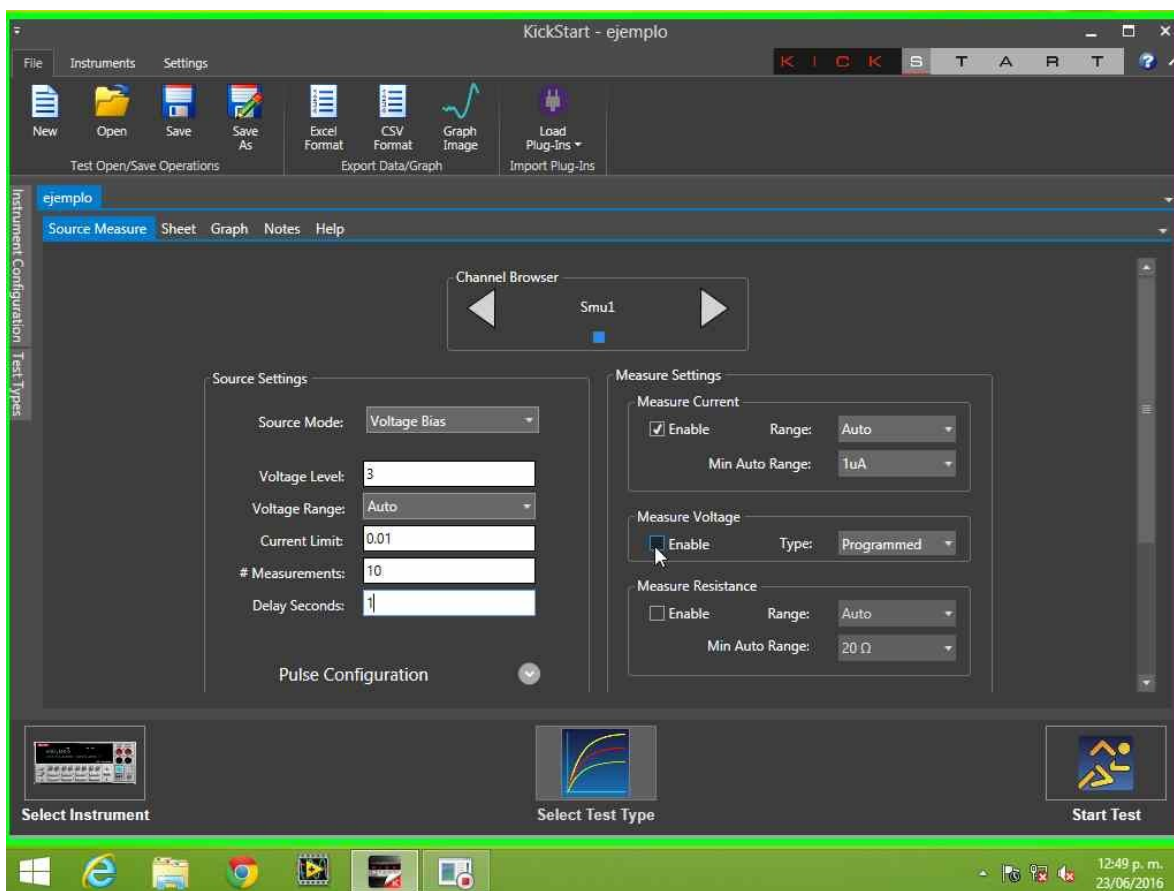
Paso 7: Una vez terminado el paso 6 aparecerá la siguiente pantalla



Ahora se procede a configurar el equipo. En **Source Mode** elegimos la opción Voltage Bias.

Se cambia el voltaje a 3, el valor de la corriente utilizamos el que está por default. Luego ingresamos el número de mediciones y fijamos el tiempo de delay en 1 s.

Por último, se seleccionan las casillas de corriente, voltaje y resistencia que aparecen del lado derecho, como se muestra en la imagen



Paso 8: Finalmente, se da clic en Start Test para iniciar la medición.

Nota: Una vez iniciada la medición, no se debe interrumpir, de lo contrario los datos no se almacenarán y será necesario repetir todos los pasos anteriores.