



*"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"*

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN ELECTRÓNICA

Estudio de capas semiconductoras de ZnO con nanopartículas de plata para su aplicación como sensor de gas

TESIS PRESENTADA POR:

ING. JESÚS VÍCTOR LÓPEZ FERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
ELECTRÓNICA

DIRECTOR DE TESIS: DR. ANTONIO RAMOS CARRAZCO

CODIRECTOR DE TESIS: DR. DAINET BERMAN MENDOZA

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Resumen

Este trabajo de investigación se enfoca en producir películas de óxido de zinc (ZnO), a las cuales se han incorporado en su superficie nanopartículas de plata (AgNPs), para su aplicación como sensor de gases. A través de un sistema de depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés), se realizó una serie de experimentos utilizando un precursor de zinc, en forma de micro trazas, polvos con granos del orden de 150 μm , para la obtención de nanovarillas de ZnO. Las AgNPs fueron sintetizadas por la técnica de electrolisis e incorporadas en la superficie del semiconductor mediante micro-aspersión. La caracterización de las AgNPs fue realizada mediante las técnicas de dispersión dinámica de la luz y espectroscopía UV-VIS, para determinar el tamaño de partícula y el plasmón de resonancia característico de las AgNPs. Las mediciones en películas de ZnO y de aquellas en las que se incorporaron las AgNPs, se llevaron a cabo utilizando las técnicas de fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía de fuerza atómica; así como la caracterización eléctrica mediante la técnica de 4 puntas colineales. Esto nos permitió demostrar la formación de nanovarillas de ZnO, la presencia de AgNPs en su superficie y conocer sus características eléctricas y fisicoquímicas. La adición de las AgNPs en la superficie del ZnO, modificó las propiedades eléctricas de las películas. Lo cual permitirá estudiarlas como una capa activa semiconductor, para ser aplicado en un sensor, orientado a la detección de gases. Como etapa final del proyecto, se diseñó y fabricó una cámara de pruebas con atmósfera controlada, en donde se propone medir la resistividad eléctrica de las películas basadas en ZnO. Los resultados demuestran la adecuada producción de nanovarillas de ZnO decoradas con nanopartículas de plata.

Dedicatoria

Este trabajo de investigación lo dedico a mi familia, a mi padre Jesús Víctor López Félix que es mi primer maestro de vida, a mi madre Francisca Aurora Fernández Alegría que está conmigo apoyándome siempre, a mi hermana María de las Rosas López Fernández para que no se rinda en su aventura para ser profesionista y a toda mi familia que me ve desde el cielo.

Agradecimientos

A mi tía Guadalupe y a mi abuela Angelina que siempre me apoyan en mis proyectos, a mí y mi familia.

A mi tío Alfonso que siempre creía en mí potencial, por ayudar a mi papá y mi familia en todo lo que pudo, espero hayas visto desde el cielo como ayudé en lo que pude.

A mis directores de tesis el Dr. Antonio Ramos Carrazco y el Dr. Dainet Berman Mendoza, los cuales fueron guías personales y profesionales en mi formación como maestro, ingeniero y persona, muchas gracias por toda su ayuda.

Al Dr. José Ricardo Rangel Segura el cual fue un apoyo indispensable en la culminación de mi proyecto, es un gran amigo y escucha, el cual estimo, respeto y aprecio mucho.

A mis amigos y compañeros de licenciatura y maestría, Ángel Martín Martínez Moreno, Jesús Roberto Ramírez Espinoza y Juan Antonio Martínez Zamora, por todos esos momentos que nos juntamos para afrontar los problemas de esta aventura escolar.

A la Universidad de Sonora por ser el alma máter que me cobijó durante mi proyecto profesional y al Laboratorio Nacional de Nano fabricación (Nanofab) por haberme brindado el equipo necesario para la culminación de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por su apoyo económico, el cual hizo posible mi estadía durante el tiempo de maestría.

A Dios por permitirme resguardarme a mí y mi familia al mismo tiempo que desarrollaba este proyecto profesional durante los tiempos tan duros que se vivieron de pandemia.

Lista de figuras

Figura 1) Espectro de absorción del plasmón de superficial calculada para AgNPs en agua (10^{-5} g/cm ³ Ag ₀) para varios radios de partículas (en nm). (a) $r = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ y 7 nm. (b) $r = 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19$ y 20 nm. (c) $r = 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ y 40 nm [41].	6
Figura 2) Imágenes TEM de nano placas de Ag triangulares (izquierda), AgNPs casi esféricas (centro) y cúbicas (derecha) soportadas en rejillas Cu-TEM y sus modelos estructurales. Los recuadros muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (esquina superior izquierda) y patrones de difracción de electrones de áreas seleccionadas (esquina superior derecha) [44].	7
Figura 3) Consumo en toneladas por año de AgNPs a nivel mundial [30].	8
Figura 4) Procedimientos generales para sintetizar nanopartículas de plata utilizando métodos como los (a) físicos, (b) químicos y (c) biológicos.	9
Figura 5) Esquema de funcionamiento de un espectroscopio UV-Vis.	12
Figura 6) El principio de funcionamiento básico de un AFM.	13
Figura 7) Esquema de los componentes del TEM [53].	14
Figura 8) Polvo de Óxido de Zinc.	15
Figura 9) Estructura cubica Rocksalt (a), estructura ZincBlenda (b), estructura Wurtzita (c) para el material ZnO, donde las esferas negras corresponden a los átomos de Oxígeno y las esferas grises corresponden a los átomos de Zinc.	16
Figura 10) Esquema general de una pulverizadora catódica RF.	19
Figura 11) Películas delgadas de ZnO producidas por la técnica de deposición por pulverización catódica: (a) Película de ZnO, Presión de Ar = 2 mTorr; (b) Película de ZnO, Presión de Ar = 20 mTorr.	20
Figura 12) Proceso esquemático del depósito por láser pulsado (PLD).	21
Figura 13) Microscopia SEM de una película de ZnO por PLD, película registrada en un ángulo de incidencia de 45° (imagen izquierda), película con vista lateral que muestra una columna densa de nanoestructuras (imagen derecha).	21
Figura 14) Equipo de depósito por baño químico (CBD).	22
Figura 15) Esquema horizontal de un CVD que se utiliza para depositar películas de ZnO sobre sustratos de silicio [80].	24
Figura 16) Esquema general de un SEM convencional, los SEM modernos están controlados por una PC. BSE: electrones retrodispersados; CL: catodoluminiscencia; SE: electrones secundarios; STEM: señal de microscopio electrónico de transmisión de barrido; X-ray: detector de rayos x.	25
Figura 17) Dibujo esquemático de las señales generadas por los electrones primarios para una película delgada.	25
Figura 18) Análisis de EDS para una película delgada de ZnO.	26
Figura 19) Transiciones que producen emisión de fotones en semiconductores.	27
Figura 20) Espectro de PL de nanovarillas de ZnO.	29

Figura 21) Niveles de energía esquemáticos para diferentes tipos materiales: Conductor, Semiconductor y Aislante.....	30
Figura 22) Imagen esquemática de un sensor electroquímico.	32
Figura 23) Diagrama del mecanismo de detección de oxígeno en ZnO a) presión atmosférica, b) baja presión, oxígeno que abandona la superficie del material [99].	33
Figura 24) Curva I-V de nanoalambres de ZnO a diferentes presiones usados como sensor de presión de aire con 50% de humedad. [100].	34
Figura 25) Arreglo esquemático de medición eléctrica 4 puntas.	36
Figura 26) Arreglo de 4 puntas colineales mostrando el flujo de la corriente inyectada y el voltaje medido. .	37
Figura 27) Formación electroquímica de las AgNPs en agua destilada.	40
Figura 28) Interfaz de parámetros (izquierda), interfaz de proceso (derecha).	41
Figura 29) Sistema de electrolisis automatizado (izquierda), baño maría (derecha).	42
Figura 30) Horno de laboratorio utilizado para el crecimiento controlado de SiO ₂	42
Figura 31) Diagrama esquemático del sistema CVD utilizado.	43
Figura 32) Sistema CVD para la síntesis de películas de ZnO.	44
Figura 33) Izquierda porta muestras de alúmina con una oblea de silicio, derecha cubeta de alúmina para el polvo de Zinc.	45
Figura 34) Diagrama esquemático 3D de la zona de reacción del sistema CVD.	45
Figura 35) Sistema de microaspersión.	46
Figura 36) Sistema de microaspersión con AgNPs.	46
Figura 37) Diagrama a bloques del circuito trazador de curvas I-V.	47
Figura 38) Fuente lineal de DC reguladora de voltaje.	48
Figura 39) Circuito atenuador de -15 V a 5 V usado para una referencia de voltaje.	48
Figura 40) Circuito amplificador que funciona como escalador de voltaje lineal.	49
Figura 41) Rangos de voltaje de entrada y salida requeridos para la fuente de corriente de Howland.	50
Figura 42) Circuito amplificador diferencial de transconductancia (Fuente de corriente de Howland).	51
Figura 43) Circuito trazador de curvas I-V.	52
Figura 44) Diagrama esquemático del sistema para el control de gases.	52
Figura 45) Sistema de control de gases.	53
Figura 46) Conexiones de oxígeno, aire seco y medidor de presión.	54
Figura 47) Porta muestras y porta agujas para sensores de gases.	54
Figura 48) Tamaños de AgNPs de cada síntesis.	55
Figura 49) Gráfica de corriente contra tiempo de cada síntesis de AgNPs.	56
Figura 50) Relación tamaño voltaje de los experimentos de AgNPs.	57
Figura 51) Espectro de absorbancia los coloides de plata.	58
Figura 52) Curvas de concentración respecto al tiempo en Moles para los coloides de AgNPs.	59
Figura 53) Imágenes SEM de las muestras sintetizadas a baja temperatura.	60
Figura 54) Imágenes SEM de las muestras sintetizadas a alta temperatura.	61

Figura 55) Gráfico de efectos principales de la relación parámetros estructura de la síntesis de ZnO por medio del sistema CVD.....	62
Figura 56) Formación de estructuras variando los valores en los parámetros.	63
Figura 57) Gráfico de efectos principales de la relación parámetros tamaño de la síntesis de ZnO por medio del sistema CVD.	64
Figura 58) Crecimiento de tamaños variando los valores en los parámetros.....	64
Figura 59) Espectro de fotoemisión característico del ZnO.	65
Figura 60) Espectro catodoluminiscente característico del ZnO.	66
Figura 61) Imágenes de AFM mostrando la topografía de las AgNPs incorporadas sobre sustratos de silicio.67	
Figura 62) Muestra de ZnO (izq) y AgNPs/ZnO (drch).	68
Figura 63) Espectro de XPS muestra S1 sin AgNPs.	69
Figura 64) Espectro de XPS muestra S1 con AgNPs (AgNPs/ZnO).	70
Figura 65) Espectros de EDS, muestra S1 sin AgNPs.....	71
Figura 66) Imágenes SEM de la muestra S1 sin AgNPs.	72
Figura 67) Espectros de EDS, muestra S1(AgNPs/ZnO).	72
Figura 68) Imágenes SEM de la muestra S1 con AgNPs.	73
Figura 69) Equipo de caracterización eléctrica Keithley 4200 (izq), estación de trabajo con micro manipuladores y microscopio óptico (drch).....	74
Figura 70) 4 puntas colineales en ZnO.	74
Figura 71) Resistencia de la muestra S1 con pulsaciones de 10 μ A.....	75
Figura 72) Curvas I-V de la muestra S1 con y sin AgNPs.	76
Figura 73) Medidas en milímetros del porta muestras.	90
Figura 74) Medidas en milímetros del porta aguja.	90

Lista de tablas

Tabla 1) Parámetros de red cristalina para cada fase del ZnO.....	17
Tabla 2) Propiedades eléctricas, ópticas y térmicas del ZnO.	18
Tabla 3) Respuesta de censado de gases de películas de ZnO con diferentes contaminaciones controladas a diferentes temperaturas.....	35
Tabla 4) Respuesta de censado de gases para películas de ZnO con morfología de nanoalambres a diferentes temperaturas para diferentes gases.	35
Tabla 5) Serie de experimentos para determinar el tamaño de AgNPs.	40
Tabla 6) Parámetros constantes al momento de sintetizar AgNPs.	41
Tabla 7) Tabla de experimentos factoriales 2^k	43

Lista de ecuaciones

Ecuación de la absorbancia para las AgNPs (1)	6
Ley física-matemática de Bouguer-Lambert-Beer (2)	10
Expresión matemática para la absorbancia (3)	11
Expresión matemática para la transmitancia (4)	11
Expresión matemática para la dispersión dinámica de la luz (5)	12
Relación de a y c para la obtención del parámetro u (6)	15
Descomposición del nitrato de zinc con hidróxido de amonio para producir hidróxido de zinc (7)	23
Descomposición del hidróxido de zinc para producir iones de hidrogeno y precursores de ZnO (8)	23
Generación de ZnO por baño químico (9)	23
Energía cinética los fotoelectrones emitidos por XPS (10)	30
Expresión matemática para el cálculo de la sensibilidad de un sensor de gas (11)	32
Oxígeno adsorbido en la superficie del ZnO (12)	32
Generación de iones de O_2^- (13)	32
Generación de iones de $2O$ (14)	33
Generación de iones de O_2 (15)	33
Ecuación de la resistencia total de un material tomando en cuenta la línea de carga, los contactos y el material (16)	36
Definición matemática del campo eléctrico (17)	37
Definición del campo eléctrico respecto a la resistividad y la densidad de corriente (18)	37
Sustitución de la ecuación de la densidad de corriente (19)	37
Despeje de dV (20)	37
Obtención de la expresión matemática q define el voltaje respecto a la distancia r (21)	38
Expresión matemática del voltaje de dos puntas respecto a las separaciones s (22)	38
Expresión matemática del voltaje de tres puntas respecto a las separaciones s (23)	38
Expresión matemática del voltaje de cuatro puntas respecto a las separaciones s (24)	38
Expresión matemática del voltaje de cuatro puntas igualando el valor de s (25)	38
Expresión matemática del voltaje de cuatro puntas tomando en cuenta el factor de corrección (26)	38
Expresión matemática para el valor de F (27)	39

Contenido

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivo general	3
1.3.2 Objetivos particulares	3
1.4 Justificación	4
Capítulo 2. Marco teórico	5
2.1 Nanopartículas de plata (AgNPs).....	5
2.1.1 Propiedades ópticas	5
2.1.2 Propiedades morfológicas	7
2.1.3 Aplicaciones de las AgNPs	7
2.1.4 Métodos de síntesis de las AgNPs	8
2.1.5 Técnicas de caracterización de las AgNPs	10
2.2 Oxido de zinc (ZnO)	15
2.2.1 Propiedades estructurales	15
2.2.2 Propiedades eléctricas	17
2.2.3 Métodos de síntesis de ZnO	18
2.2.4 Técnicas de caracterización de ZnO nanoestructurado	24
2.3 Sensor de gases basado en semiconductores	31

2.4	Aplicaciones del ZnO nanoestructurado en sensores de gases	34
Capítulo 3. Metodología		40
3.1	Sistema de electrolisis para la síntesis de AgNPs	40
3.2	Crecimiento de óxido de silicio sobre sustratos de silicio	42
3.3	Sistema de depósito por vapor químico para el ZnO nanoestructurado	43
3.4	Incorporación de las AgNPs en la superficie del ZnO	46
3.5	Diseño y fabricación de un sistema de medición eléctrico para curvas I-V	47
3.6	Diseño y fabricación de un sistema de atmósfera controlada	52
Capítulo 4. Resultados		54
4.1	Resultados y análisis de las AgNPs	54
4.1.1	Caracterización de tamaños de las AgNPs	54
4.1.2	Análisis del plasmón de resonancia de las AgNPs	56
4.2	Resultados y análisis de las películas activas de ZnO	59
4.2.1	Análisis superficial de las películas de ZnO	59
4.2.2	Caracterización óptica de la emisión característica del ZnO	64
4.3	Caracterización de la incorporación de las AgNPs en ZnO	66
4.4	Caracterización eléctrica de las películas activas de ZnO	73
Capítulo 5. Conclusiones		76
Referencias		77
Anexos		89

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que se ha utilizado como base para dispositivos detectores de gases. Los óxidos metálicos presentan propiedades eléctricas adecuadas para esta aplicación [1]. El dióxido de estaño (SnO_2) ha sido un de los compuestos más estudiados [2], así como el trióxido de molibdeno (MoO_3) [3], trióxido de wolframio (WO_3) [4], dióxido de titanio (TiO_2) [5], trióxido de indio (III) (In_2O_3) [6] y el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), entre otros [7]. El ZnO es un material semiconductor tipo n, con banda prohibida cercana en la región UV, el cual presenta propiedades eléctricas, ópticas, y electroquímicas muy parecidas al SnO_2 . Los sensores de gases a base de ZnO han eliminado la necesidad de implementar resistencias térmicas para una mejor eficiencia de detección. Por lo cual, la innovación en el ZnO busca mejorar la tecnología de sensores de gases tanto en su sensibilidad como en el consumo de energía [8], [9].

Existen dispositivos electrónicos dedicados a la detección de gases que no están basados en óxidos metálicos, tales como el fosfuro de indio (InP) [10], nitruro de galio (GaN) [11] e incluso materiales como el diamante [12] han sido utilizados con dicho propósito.

Existen además sensores de gases de efecto termoelectrico, los cuales consisten en el calentamiento de un material para una elevar la eficiencia de detección. Estos dispositivos están hechos a base de telurio de bismuto (BiTe), telurio de plomo (PbTe) y aleaciones de silicio-germanio (SiGe), los cuales operan a temperaturas de 450, 900 y 1,400 K, respectivamente [13].

El ZnO presenta características piezoeléctricas [14], catalíticas [15], fotodetectoras [16], con una estabilidad química y térmica en condiciones de trabajo, y es reportado con una movilidad de portadores mayores a las del SnO_2 y del In_2O_3 . Entre las características más importantes se encuentran su propiedades electroquímicas [17]. Esta particularidad eléctrica es perfecta para la detección de gases [18]–[20].

Las investigaciones del ZnO han propiciado avances en dispositivos electrónicos como fotodetectores UV [21], transistores [22], dispositivos piezoeléctricos [23] y como sensores de gases [24]. En este caso, se han incorporado a este compuesto contaminaciones

controladas de los elementos aluminio (Al), cromo (Cr), cerio (Ce) e inclusive, otros semiconductores como el TiO_2 , debido a que abonan a la mejora de las características eléctricas del ZnO [25]–[28].

El interés de estudio de las películas activas de ZnO con nanopartículas incorporadas, ha estado enfocado al diseño de nuevos dispositivos para ampliar sus aplicaciones. Utilizando las propiedades que aporta una nanoestructura de ZnO [18], estas pueden proporcionar diferentes características eléctricas a estas películas activas.

Por mencionar uno de los más importantes, el oro en tamaño nanométrico ha sido utilizado para la nucleación de ZnO mejorando sus propiedades ópticas. Esto ha aumentado la eficiencia del dispositivo optoelectrónico basado en este semiconductor [29].

Otro metal utilizado como centro de nucleación ha sido la plata e inclusive, se ha logrado sintetizar ZnO con nanoestructuras de plata en la matriz del material [30]. Estudios comparativos entre ZnO con plata nanoestructurada y ZnO contaminado con plata, muestran diferencias eléctricas notables [31]. Estas ventajas en el uso de la nanotecnología se ven reflejadas en la aplicación del material como dispositivo electrónico. Además, se ha reportado que el uso de nanopartículas de plata (AgNPs) embebidas en ZnO nanoestructurado mejora las propiedades eléctricas en prototipos para dispositivos sensores de gases [19].

1.2 Hipótesis

La incorporación de AgNPs sobre la superficie de nanovarillas de ZnO, sintetizadas por la técnica de depósito por vapor químico (CVD), modificará las propiedades eléctricas de resistividad en material para su uso como sensor de gas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Producir un material sensor de gas basado en nanovarillas de ZnO al cual se incorporarán AgNPs en su superficie, lo cual permitirá mejorar su resistividad eléctrica y su sensibilidad para emplearlo como un sensor de gases.

1.3.2 Objetivos particulares

- Mediante la aplicación de un diseño factorial 2^3 empleando un sistema CVD se sintetizará una película que contendrá nanovarillas de ZnO.
- Producir nanopartículas de plata (AgNPs) mediante un sistema de electrolisis que permitirá obtener tamaños específicos.
- Evaluar ópticamente las propiedades de las AgNPs, mediante las técnicas de dispersión dinámica de la luz y espectroscopía UV-VIS, las cuales nos permitirán conocer el tamaño de partícula y el plasmón de resonancia característico.
- Demostrar la formación de nanovarillas de ZnO y la presencia de AgNPs en su superficie; así como determinar sus características fisicoquímicas, y ópticas, empleando las técnicas de fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, espectroscopía de energía dispersiva, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía de fuerza atómica.
- Determinar la factibilidad de su aplicación como sensor de gases de las películas producidas, a través de la elaboración de curvas características de corriente-voltaje (I-V) de las películas de ZnO y AgNPs/ZnO.
- Diseñar un sistema de medición y control de gases, para probar la eficiencia de las películas AgNPs/ZnO como sensores de gases.

1.4 Justificación

En el desarrollo tecnológico de la electrónica, la base de cualquier dispositivo son los materiales semiconductores tales como el silicio, germanio o el nitruro de galio. Entre estos se encuentra el ZnO que se ha utilizado en variedad de dispositivos tales como piezoeléctricos, transistores y sensores de gases [32], [33]. Esto gracias a sus características que incluyen a la piezoelectricidad [14], catálisis, foto catálisis [15], [34], foto detección [16], electro químicas [17], entre otras.

Sus propiedades y características se pueden modificar de manera intrínseca o extrínseca, para eso se contamina controladamente el material con elementos metálicos o compuestos específicos, con el propósito de modificar sus propiedades eléctricas [35], [36]. Además del desarrollo del material, diversos estudios en nanoestructuras de ZnO electrónicos [18] se han estudiado con el uso de nanoestructuras metálicas acopladas en el material para modificar sus propiedades eléctricas [31].

En este trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio de la incorporación de AgNPs en la superficie de nanoestructuras de ZnO para su aplicación en un sensor de detección de gases como el oxígeno y aire seco. Para ello, se realizaron experimentos en un sistema de electrolisis para sintetizar nanopartículas de plata (AgNPs), como función del voltaje en los electrodos, y así controlar el tamaño de partícula. Después, mediante la técnica de micro-aspersión, adicionar las AgNPs en la superficie del ZnO nanoestructurado. También se llevó a cabo la implementación de un sistema de caracterización eléctrica para un sensor de gases para determinar la resistividad de las películas de AgNPs/ZnO, cuando en un ambiente controlado el material adsorbe el gas en su superficie . Lo anterior, con la finalidad de promover la innovación y el desarrollo tecnológico de dispositivos electrónicos de detección de gases. Se contempla que este desarrollo tecnológico beneficie a los estudiantes de ingeniería en tecnología electrónica y a los estudiantes de la maestría de ciencias en electrónica, permitiéndoles el acceso a sistemas de caracterización accesibles y funcionales. El desarrollo de esta tecnología impacta directamente en áreas como salud, automotriz, ambiental e investigación en materiales semiconductores aplicados a la electrónica.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Nanopartículas de plata

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), en el año 2012 definió a una nano partícula como: “Una partícula de cualquier forma con dimensiones entre un rango de $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} m$ ” y la misma organización define a una nano esfera como: “Nanopartícula de forma esférica sin membrana ni ninguna capa exterior definida”. Con características definidas por la misma organización “Una nano esfera está compuesta por una matriz donde las sustancias pueden estar de forma permanente o temporal, incrustado, disuelto o unido covalentemente” [37].

Las nanopartículas de plata (AgNPs) son investigadas por sus propiedades físicas tales como la resonancia de plasmón superficial y la resistencia eléctrica. Y por sus propiedades químicas y biológicas que impactan en su reactividad y su toxicidad, importante en el área de la salud [38], [39].

La reactividad de las AgNPs tienden a generar especies de oxígeno reactivo (ROS, por sus siglas en inglés), especies de oxígeno (OS, por sus siglas en inglés) y iones del grupo hidroxilo (-OH), esta característica química de las NPs se puede modificar utilizando recubrimientos en las estructuras, algunos de estos son la polivinilpirrolidona (PVP), citratos o ningún recubrimiento siendo esta la presentación más reactiva de las AgNPs ideal para su aplicación en sensores de oxígeno [40].

2.1.1 Propiedades ópticas

En la figura 1 se observa un estudio donde muestra el plasmón de resonancia superficial localizado (LSPR, por sus siglas en inglés), característico de las AgNPs de diferentes tamaños dispersos en agua destilada [41]. El LSPR de las AgNPs está relacionado al tamaño, forma, y dieléctrico donde están dispersas las partículas, e incluso con las interacciones electromagnéticas entre ellas [38]. La superficie de la partícula ejerce una fuerza sobre los electrones libres de la estructura, los cuales siguen una resonancia correspondiente a la

longitud de onda con la que se excita las NPs [42], [43]. Los electrones libres en una Np metálica durante su resonancia está en el orden de 10^5 electrones [43].

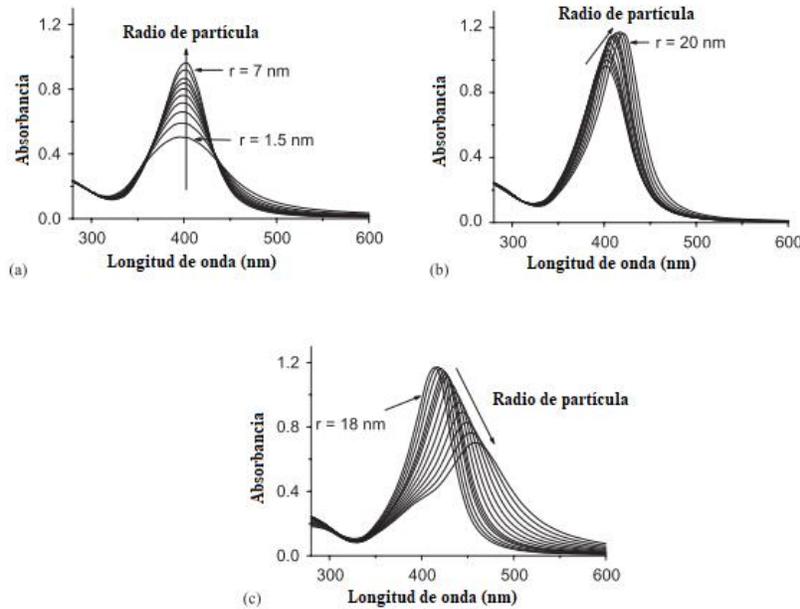


Figura 1) Espectro de absorción del plasmón de superficial calculada para AgNPs en agua (10^{-5} g/cm³ Ag⁰) para varios radios de partículas (en nm). (a) $r = 1, 2, 3, 4, 6$ y 7 nm. (b) $r = 7; 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18$ y 20 nm. (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ y 40 nm [41].

La absorbancia y la dispersión dependen de características de las nanopartículas tales como: tamaño, forma, medio dieléctrico circundante, acoplamiento de coloides y solutos adsorbidos, etc.

En el caso de AgNPs con superficie sin recubrimiento, separadas entre sí y con una densidad en bulto igual a 10.5 gcm⁻³. Su absorbancia puede ser calculada con la siguiente expresión:

$$A = lC_{ext} \frac{C_{Ag}}{101.273 \cdot r^3} \quad (1)$$

En donde r^3 es el radio de la partícula, C_{ext} es el coeficiente de extinción de sección transversal de una partícula en nm², l es la longitud del arreglo óptico en nm y C_{Ag} es la concentración de Ag⁰ en gcm⁻³ [41].

2.1.2 Propiedades morfológicas

En la figura 2 se muestran las distintas nanoestructuras que se pueden formar con plata, para esto se utilizan técnicas como métodos químicos, físicos y electroquímicos para su síntesis. Hoy en día, investigaciones señalan la producción de nanopartículas de plata con amplia variedad de formas que tienen diversos usos en diferentes campos, como la medicina, industria textil o electrónica.

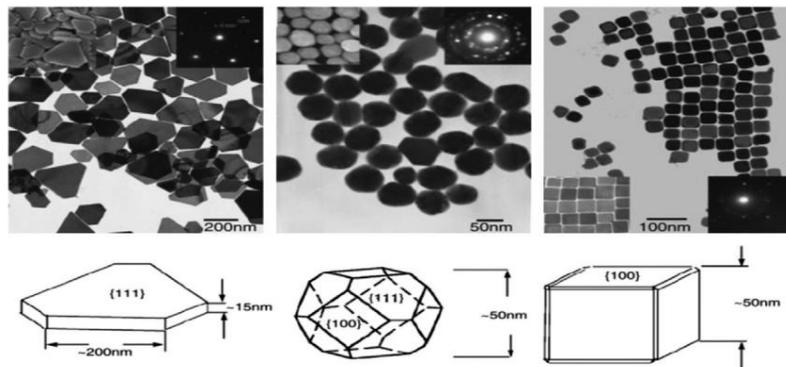


Figura 2) Imágenes TEM de nano placas de Ag triangulares (izquierda), AgNPs casi esféricas (centro) y cúbicas (derecha) soportadas en rejillas Cu-TEM y sus modelos estructurales. Los recuadros muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (esquina superior izquierda) y patrones de difracción de electrones de áreas seleccionadas (esquina superior derecha) [44].

Las propiedades de las AgNPs, como la temperatura de fusión, el comportamiento magnético, el potencial redox y su color, se pueden controlar cambiando su tamaño y forma. Las AgNPs han atraído mucho la atención debido a sus propiedades eléctricas y químicas [44]. La forma y el tamaño de las AgNPs producidas dependen de las condiciones experimentales, tales como: la temperatura, la concentración del precursor de plata y el pH de la solución.

2.1.3 Aplicaciones de las AgNPs

A nivel mundial, las AgNPs han impactado en áreas como la electrónica, salud, alimentación, textil, entre otras. la figura 3 presenta una gráfica de la aplicación de la plata como nanopartícula a través de los años [45].

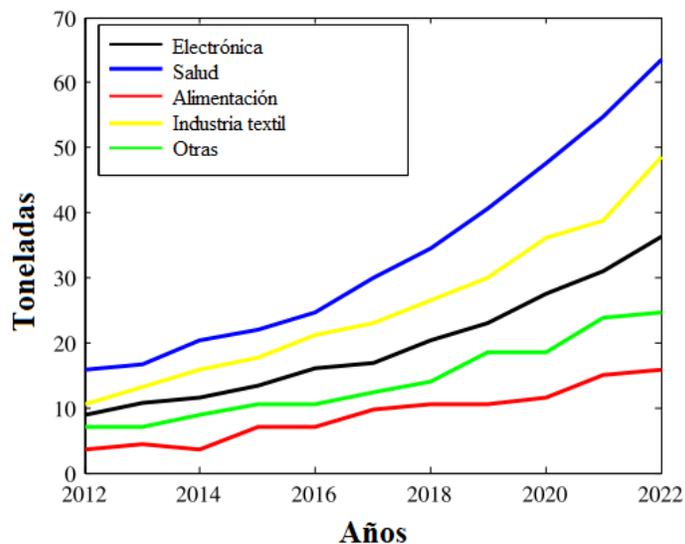


Figura 3) Consumo en toneladas por año de AgNPs a nivel mundial [30].

Las AgNPs normalmente son sintetizadas en áreas de investigación, utilizando tamaños entre 1 y 100 nm de diámetro. Esos tamaños presentan propiedades muy atractivas en cuestiones, ópticas, de conductividad térmica y propiedades eléctricas, para su posterior implementación en aplicaciones industriales de fotónica, microelectrónica, catálisis y medición de gases [46].

2.1.4 Métodos de síntesis de nanopartículas de Plata AgNPs

Las AgNPs se pueden sintetizar con diversas técnicas y sistemas. Estos pueden variar dependiendo del método o ruta física, química o biológica que se emplee, como se muestra en la figura 4. En general, los principales factores que influyen en la síntesis de AgNPs son la sofisticación del sistema, la calidad de los precursores y el tiempo de síntesis [45].

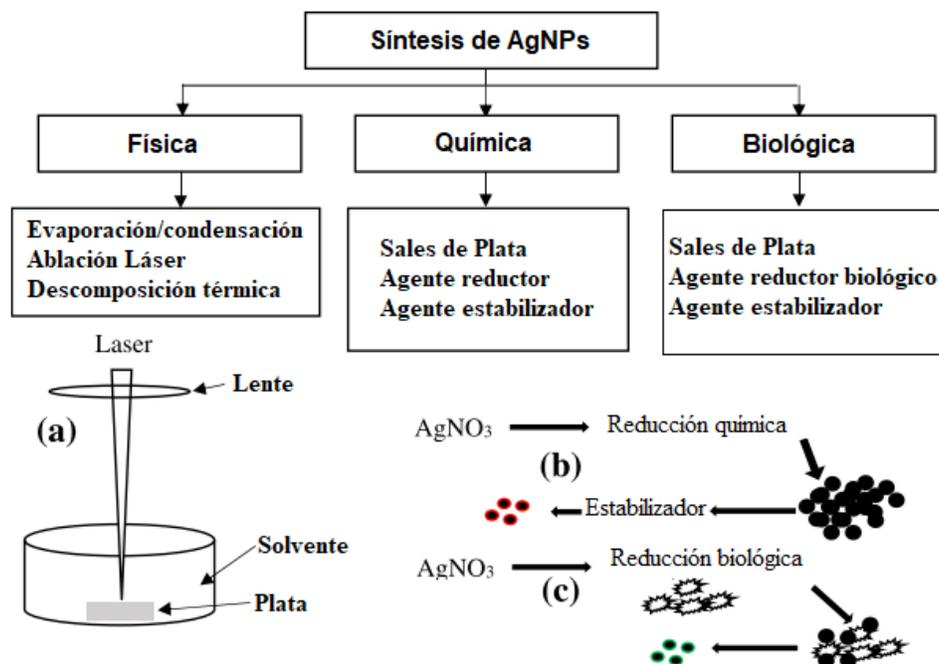


Figura 4) Procedimientos generales para sintetizar nanopartículas de plata utilizando métodos como los (a) físicos, (b) químicos y (c) biológicos.

Método físico

Los métodos físicos más importantes son la evaporación-condensación y ablación láser. Otros métodos como la síntesis de AgNPs en horno de tubo a presión atmosférica tiene algunas desventajas, como el consumo de energía, la síntesis lenta y la necesidad de una alta concentración [47].

Método químico

El método químico se utiliza ampliamente para la síntesis de AgNPs utilizando agua o disolventes orgánicos. Es una manera sencilla de realizar la síntesis en solución, sin embargo, se puede producir una cierta cantidad de material tóxico como residuo. Algunos agentes reductores como el borohidruro de sodio, el citrato de sodio, el ascorbato y la glucosa se han utilizado para resolver este problema [45], [47].

Método biológico

El método biológico para sintetizar AgNPs considerado como un método ecológico, destinado a minimizar el impacto ambiental negativo. Es conocido que la síntesis de AgNPs

mediante el método químico requiere tres ingredientes principales: una sal de plata, un agente reductor y un estabilizador. En el enfoque biológico, el agente reductor y el estabilizador se reemplazan utilizando moléculas obtenidas de organismos vivos como plantas, bacterias, hongos, levaduras y algas [45].

Método electroquímico

Las principales ventajas de los métodos electroquímicos radican en la alta pureza de las partículas y la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas ajustando la corriente a través de los electrodos sin necesidad de equipos costosos o que requieran vacío. La clave del éxito de los métodos electroquímicos es la elección correcta de los agentes químicos y/o las condiciones del proceso. Este método tiene sus limitaciones, ya que el depósito de plata sobre el cátodo durante el proceso electroquímico disminuye la superficie efectiva disponible para la producción de partículas. A medida que toda la superficie del cátodo se cubre con los electro-depositos de plata, la producción de partículas se detiene por completo [48].

2.1.5 Técnicas de caracterización de la plata nanoestructurada

Espectroscopia Ultravioleta Visible

La técnica de Espectroscopía (UV-Vis), proporciona una alta fiabilidad y monitoreo de una sustancia o material. Esta técnica utiliza luz visible (Vis), ultravioleta cercano (UV) e infrarrojo cercano (NIR) en sus mediciones.

Los dispositivos usados para medir UV-Vis fueron los primeros en salir comercialmente al mercado como el primer producto de la división de productos de instrumentación [49]. El funcionamiento principal de un UV-Vis se basa en la ley física-matemática de Bouguer-Lambert-Beer que trata de la medición de absorción de luz en un medio, en un rango de longitudes de onda determinado.

Las relaciones matemáticas son las siguientes:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_v = \log\left(\frac{100}{T(\%)}\right) = A_v = \varepsilon_v \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Donde:

$$A_v = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_v, \text{ Es absorbancia} \quad (3)$$

$$T_v = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%, \text{ Es transmitancia} \quad (4)$$

ϵ_v es el coeficiente de decaimiento molar [$1 (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$], es una constante de todo material y depende de la longitud de onda que se transmite a lo largo del mismo, I_0 es la intensidad de luz total que genera la o las lámparas del sistema, I es la intensidad de luz después de que la intensidad I_0 atraviesa la muestra, c es la concentración molar de la muestra, y d es la distancia que el haz de luz atravesará por la muestra [cm] [50].

En la figura 5 se presenta el diagrama esquemático de un sistema de espectroscopía UV-Vis. Este equipo cuenta con una o varias fuentes de luz incoherente o natural que se componen de un espectro amplio que va desde la región UV hasta la luz NIR. Este haz de luz pasa por un prisma que descompone el espectro para seleccionar una longitud de onda. Posteriormente, el haz pasa por unos espejos hasta llegar a un semi espejo que lo divide en dos caminos: uno a través de una referencia y otro a través de la muestra a analizar. Ambos rayos de luz pasan por fotodetectores, amplificadores y filtros, se interpretan las señales y se procesan por medio de las leyes fisicomatemáticas explicadas anteriormente. Los datos de referencia son sustraídos de la muestra con el propósito de excluir las absorbancias que no interesan para el usuario.

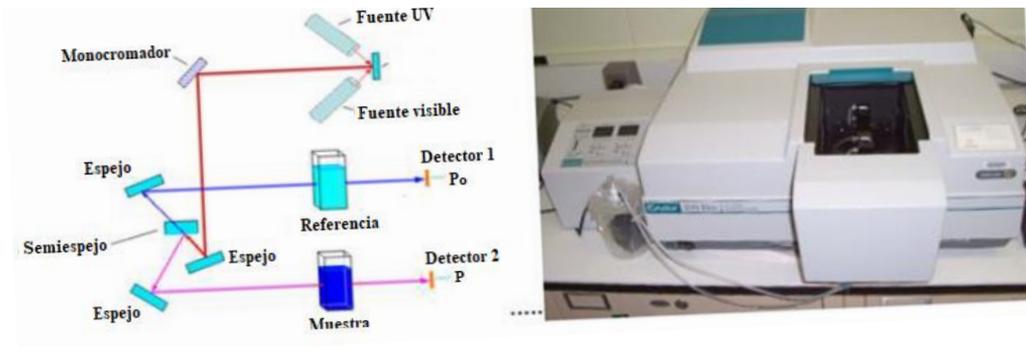


Figura 5) Esquema de funcionamiento de un espectroscopio UV-Vis.

Dispersión dinámica de luz

La técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS, por sus siglas en inglés), es usada comúnmente en la caracterización de las dimensiones de partículas. Con esta técnica, se determinan tamaños de partículas presentes en un fluido. La presencia de partículas produce una dispersión de la luz que es medida y analizada por un dispositivo electrónico. Para que la dispersión ocurra, se debe cumplir con ciertas condiciones como que el tamaño medido sea menor a la longitud de onda que incide sobre el medio.

El principio de funcionamiento se muestra a continuación: Un haz de luz láser enfocado a la muestra se caracteriza previo al interactuar con la muestra. Después, con los fotodetectores colocados en cierta posición, se mide la luz dispersada por la muestra. Para una partícula aislada la dispersión es proporcional a la luz dispersada de una manera lateral a la muestra.

$$\sigma = \frac{\pi^4 D^6}{18\lambda^4} \left(\frac{K - 1}{K - 2} \right)^2 \quad (5)$$

En la ecuación 5 se muestra la dispersión de una partícula. Donde D es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda del láser y K es la constante dieléctrica relativa del material nanoestructurado. La ecuación 4 es válida si $D \ll \lambda$. El tamaño está determinado a partir de la cantidad de luz dispersada [51].

Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés,) desempeña un papel importante en la microscopía de ciencias biológicas, químicas, materiales y de dispositivo electrónicos. La mayoría de los sistemas AFM usan un puntero óptico para medir la deflexión de un cantiléver, como se aprecia en la figura 6.

Para la detección de puntero óptico, se enfoca un rayo láser en la parte posterior del extremo libre de un cantiléver, véase figura 6. Luego, el láser se hace reflejar desde el cantiléver hasta un fotodiodo de cuatro segmentos. Antes de la obtención de imágenes, un diodo láser impacta en cuatro segmentos que son fotosensibles, los segmentos se alinean hasta que estén igualmente iluminados. Para obtener imágenes, el cantiléver se carga luego en la muestra. Esto hace que el extremo libre del cantiléver se doble hacia arriba, y el rayo láser ahora ilumine los dos segmentos superiores con más fuerza. Las señales de los éstos se comparan con los dos segmentos inferiores. La carga está preestablecida por $((A+B)-(C+D))$ para derivar la cantidad de deflexión de la palanca en la dirección z.

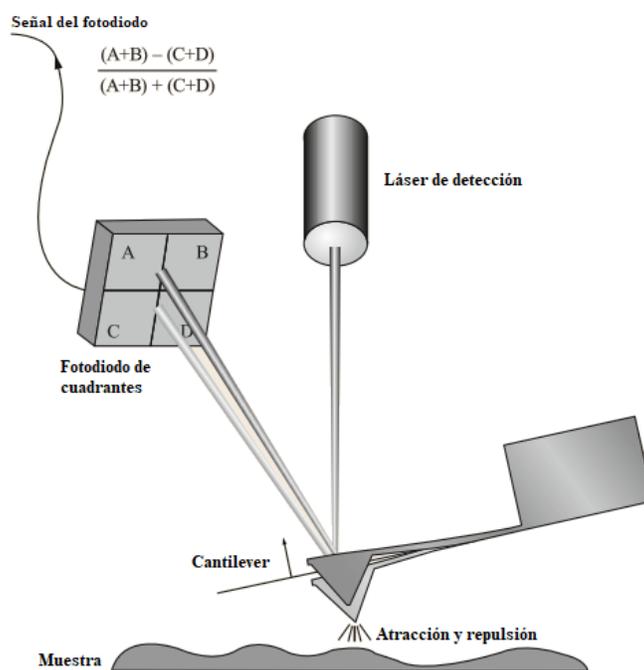


Figura 6) El principio de funcionamiento básico de un AFM.

Un AFM no tiene que basarse necesariamente en un cantiléver. Existen instrumentos que combinan imágenes topográficas AFM con imágenes ópticas de campo cercano y utilizan una fibra óptica usada como puntero en la mayoría de los instrumentos actuales [52].

Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su sigla en inglés) es usado para imágenes de alta magnificación. Estos microscopios electrónicos son en principio, similares a los microscopios ópticos; ambos contienen una serie de lentes para ampliar la muestra. En microscopía electrónica, para un voltaje de aceleración de 100 kV se tienen resoluciones de 0.25 nm, y en TEM su resolución es extremadamente alta, acercándose a los 0.08 nm.

El funcionamiento principal consta de un cañón que acelera electrones por medio de altos voltajes (generalmente de 100 a 400 kV) enfocándose a la muestra por lentes condensadoras. La muestra es colocada sobre una rejilla de cobre de unos pocos mm de diámetro. El haz estático tiene un diámetro de unas pocas micras y la muestra debe ser lo suficientemente delgada (unas pocas decenas a unos pocos cientos de nm) para ser transparente al haz de electrones [51], en la figura 7 se muestran los componentes principales de un equipo TEM.

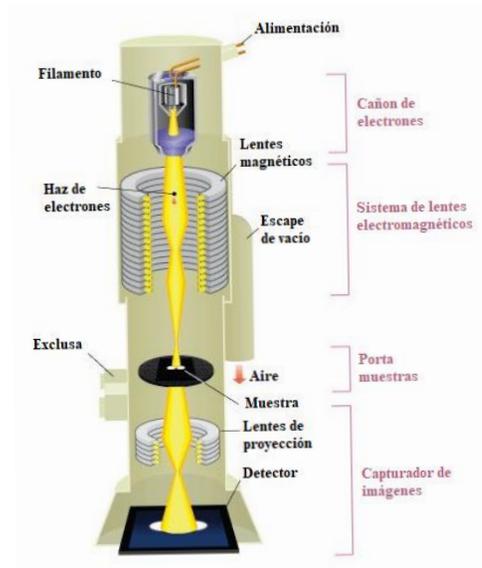


Figura 7) Esquema de los componentes del TEM [53].

2.2 Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO es un material semiconductor binario de la familia II-VI de color blanco, como se aprecia en la figura 8. A partir de los años 50's, se ha investigado para su aplicación en dispositivos electrónicos, transductores piezoeléctricos, electrodos transparentes, dispositivos electroluminiscentes, fotoluminiscentes, acústicos y como medios conductivos para la detección de gases en áreas industriales, salud, automotriz, entre otros [54]. Posee una capacidad para manejar altos campos eléctricos, tiene una menor generación de ruido y una alta temperatura de operación y potencia al momento de utilizarse en un dispositivo [55].



Figura 8) Polvo de Óxido de Zinc.

El ZnO es biocompatible y biodegradable, lo cual lo convierte en un material inocuo para el medio ambiente y para el ser humano, incluso si este presenta morfologías nano estructuradas [56].

2.2.1 Propiedades estructurales

El ZnO presenta 3 estructuras cristalinas, estas son la wurtzita, la zincblenda y la Rocksalt, como se muestra en la figura 9. La estructura hexagonal wurtzita tiene dos parámetros de red nombrados a y c , esta estructura se define como un empaquetamiento compacto hexagonal, figura 9, (*hcp*, por sus siglas en inglés), el cual consiste en el desplazamiento de un átomo respecto a otro átomo de la red a través del eje " c " por el valor de " u ", siendo " u " la longitud del enlace paralelo al eje c . Existe una fuerte relación entre a/c y " u ", cuando la relación a/c disminuye, el parámetro " u " aumenta como muestra la expresión matemática 1 [55].

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right) \quad (6)$$

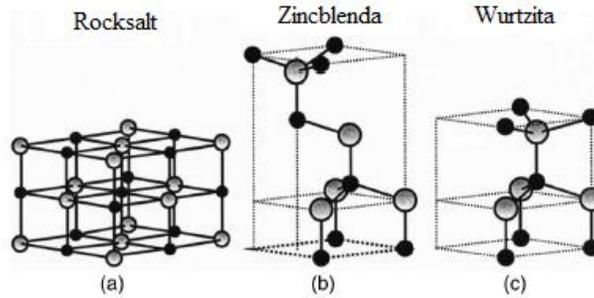


Figura 9) Estructura cubica Rocksalt (a), estructura ZincBlenda (b), estructura Wurtzita (c) para el material ZnO, donde las esferas negras corresponden a los átomos de Oxígeno y las esferas grises corresponden a los átomos de Zinc.

Para la obtención de una estructura del tipo wurtzita, se utilizan presiones bajas de síntesis, como lo sería para algunos semiconductores de las familias II-VI y III-V, aunque también es común encontrar estructuras zincblenda bajo estas condiciones [57].

La estructura zincblenda se compone por dos estructuras cubicas centradas en la cara, figura 9, (*fcc*, por sus siglas en inglés). Para el crecimiento de ZnO con esta fase en particular, se utilizan sustratos con estructura cubica creando un depósito heteroepitaxial, tales como el sulfuro de zinc (ZnS) o la mezcla de arseniuro de galio con sulfuro de zinc (GaAs/ZnS) son ejemplos de ello. Para el ZnO, las estructuras zincblenda aparecen debido a vacancias de oxígeno en la red cristalina de una formación wurtzita [55], [58].

Durante la formación de la fase wurtzita, esta puede cambiar a una estructura rocksalt (NaCl) cuando se aplica una presión en el material, alrededor de los 9.5 GPa, tal y como se observa en la figura 9. Esto se debe a la reducción de los parámetros de red de la estructura wurtzita creando una interacción Coulómbica a favor de los enlaces covalentes en la estructura [59].

Los siguientes parámetros de red mostrados en la tabla 1 pertenecen a las diferentes estructuras mencionadas para el ZnO.

<i>Estructura</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>	<i>Referencia</i>
Wurtzita	$a_0 = 3.25$	Å	[55], [60], [61]
	$c_0 = 5.2$	Å	
	$\frac{c_0}{a_0} = 1.6018$	-	
	$u = 0.375$	-	
ZincBlenda	$a_0 = 4.619$	Å	[55]
Rocksalt	$a_0 = 4.283$	Å	[55], [62]

Tabla 1) Parámetros de red cristalina para cada fase del ZnO.

2.2.2 Propiedades eléctricas

El ZnO presenta un ancho de banda directo con valor de 3.37 eV, cercano al ultravioleta y una energía de enlace del excitón de 60 meV a temperatura ambiente para la estructura Wurtzita [55], [63]. Este semiconductor cuenta con movilidades de Hall (μ_H) de entre 1900 y $2100 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ [64] y, además, enlaces entre el límite covalente e iónico.

En el ZnO se presentan dos tipos principales de vacancias que afectan sus propiedades eléctricas, las vacancias de oxígeno (O) y las vacancias de zinc (Zn) en la red cristalina. La vacancia de oxígeno (V_O) es comúnmente llamada como *defecto-U negativo*, lo que atribuye al ZnO su conductividad tipo n. Previamente, se han calculado valores de 0.5 a 0.8 eV de energía por encima de la banda de valencia [65]. Esta vacancia presenta dos tipos de cargas neutral o +2e dependiendo del nivel de fermi que presente la muestra [66].

Con la vacancia de Zinc (V_{Zn}) se tiene una carga de -2 en el ZnO tipo n, donde es más favorable la formación de este defecto en el material. En este caso, se atribuyen transiciones de electrones de la banda de conducción, o de una impureza de baja energía de ionización, hacia un aceptor de Zinc (V_{Zn}). Esta energía de transición está alrededor de los 2.6 eV en el ZnO tipo-n, por lo que se le puede atribuir la alta luminiscencia en el espectro verde, común en el ZnO, debido a las vacancias de zinc [66].

Estas vacancias son consideradas defectos nativos del material y favorecen la formación de contactos schottky y óhmicos así como en la resistividad del material [66].

En la tabla 2 se presentan algunas propiedades generales del ZnO.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidad</i>	<i>Referencia</i>
Densidad	5.606	$\frac{g}{cm^3}$	[60]
Punto de fusión	1,975	°C	
Conductividad térmica	1 - 1.2	$\frac{W}{m \cdot K}$	
Constante dieléctrica	8.656	-	
Índice de refracción	2.029	-	
Masa efectiva del electrón	$0.24 \cdot m_o$	m_n	
Masa efectiva de hueco	$0.59 \cdot m_o$	m_p	
Movilidad de los electrones	200	$\frac{cm^2}{V \cdot s}$	
Movilidad de los huecos	5 - 50		
Concentración de portadores intrínsecos	10^6	$\frac{1}{cm^3}$	
Conductividad eléctrica	0.01	$\frac{1}{\Omega \cdot cm}$	
Función trabajo	4.71	eV	[68]
Constante de Richardson	5.19×10^{-15}	$\frac{A}{K^2 cm^2}$	[69]

Tabla 2) Propiedades eléctricas, ópticas y térmicas del ZnO.

2.2.3 Métodos de síntesis de ZnO

El ZnO se considera como un material con relativa facilidad de sintetizarse por lo que distintas técnicas han sido empleadas. Los métodos comúnmente utilizados pueden dividirse en físicos y químicos.

Métodos físicos

En los métodos de depósito físico, los precursores suministrados para la síntesis de un material se adicionan sobre el sustrato donde crecerá una película activa. Algunas de estas técnicas son la evaporación, pulverización catódica y recubrimiento por centrifugación [70].

Pulverización catódica

La síntesis de ZnO por medio de la técnica de pulverización catódica es un proceso en donde átomos o moléculas de zinc o de óxido de zinc son arrancados de un blanco o material objetivo hacia un sustrato en un ambiente controlado de un gas inerte como el argón (Ar). Estos átomos o moléculas se desprenden de un precursor, en este caso llamado objetivo, utilizado como fuente del material debido a la colisión de iones de alta energía de argón como se muestra en la figura 10 [71].

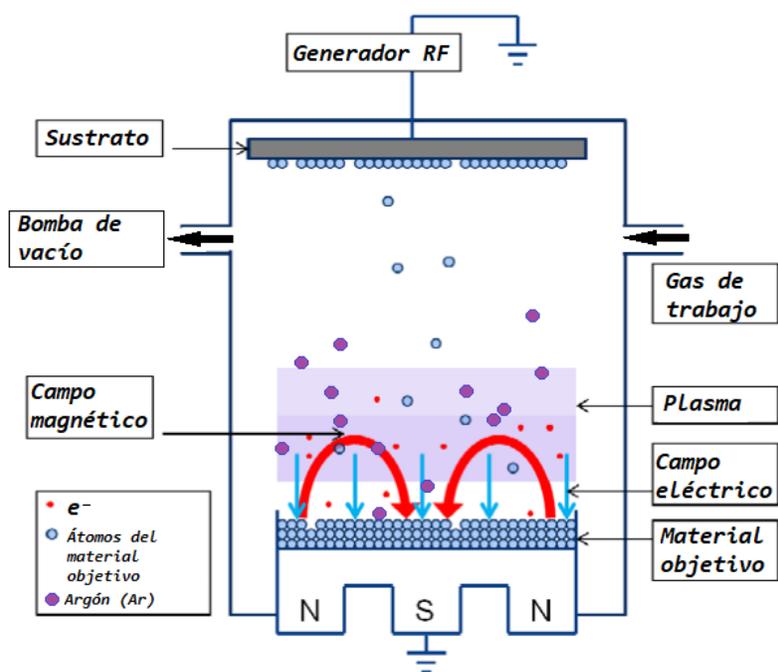


Figura 10) Esquema general de una pulverizadora catódica RF.

Un ejemplo de síntesis de ZnO por esta técnica es la que se muestra a continuación. Con una presión de trabajo de 2,0 mTorr en una atmosfera de argón. La superficie de las películas no presenta una morfología lisa, sino que, se observa la formación de islas de óxido de zinc con diversos tamaños. A medida que el número de islas de óxido disminuye con el aumento de la presión de trabajo, el tamaño de los grupos grandes aumenta, figura 11 (a). Con presiones de trabajo de Ar a 10,0 mTorr, las superficies de ZnO tornan a una morfología lisa y sin islas, figura 11 (b). A medida que la presión de Ar aumenta aún más, el tamaño de las islas no cambia mucho, pero los bordes de estas se vuelven más lisos [72].

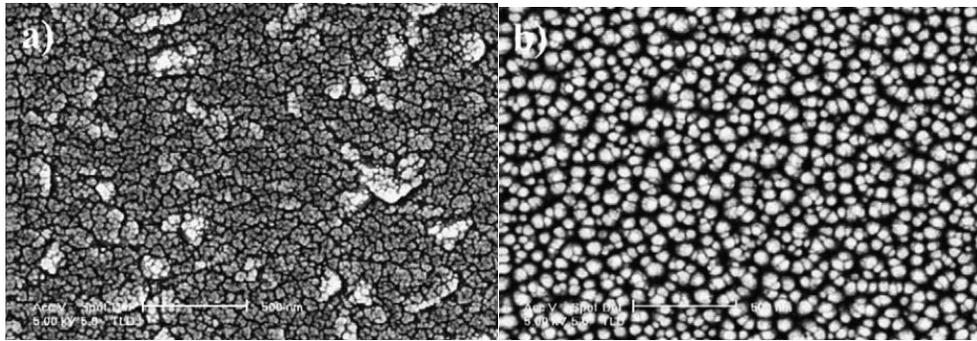


Figura 11) Películas delgadas de ZnO producidas por la técnica de deposición por pulverización catódica: (a) Película de ZnO, Presión de Ar = 2 mTorr; (b) Película de ZnO, Presión de Ar = 20 mTorr.

Depósito por láser pulsado

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) es un proceso de depósito físico de vapores. Se lleva a cabo en un sistema de atmosfera controlada. En un sistema PLD, un láser pulsado se enfoca en un objetivo del material a depositar, cada pulso de láser vaporiza una pequeña cantidad del material del objetivo creando una columna de plasma conocida como pluma de ablación. El material evaporado es expulsado del objetivo en una nube de plasma dirigida hacia el sustrato. La pluma de ablación proporciona la cantidad del precursor necesario para la síntesis de un material en específico. En este proceso se aprovecha la longitud de onda de un láser ultravioleta (UV) y la duración del pulso, en orden de nanosegundos, para realizar de manera controlada la ablación del objetivo. En la figura 12 se muestra el proceso de depósito en un sustrato [73].

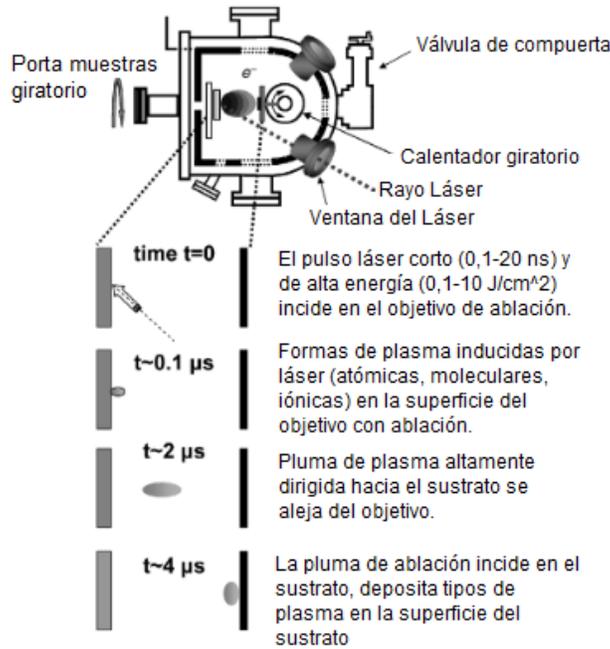


Figura 12) Proceso esquemático del depósito por láser pulsado (PLD).

Películas ZnO han sido desarrolladas por medio de esta técnica, los parámetros que pueden variarse en un sistema PLD son temperatura de sustrato, presión de la atmosfera del sistema, tiempos de disparo del láser sobre el objetivo, entre otros dependiendo de la sofisticación del sistema. Un láser comúnmente usado es el de fluoruro de kriptón (KrF) con longitudes de onda en el rango de $\lambda = 248$ nm, obteniendo resultados característicos del material comúnmente reportados [74]. Por medio de esta técnica se obtuvieron resistividades eléctricas del material en ordenes de $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$. La morfología de la superficie se muestra uniforme y la sección transversal de la película exhibe una densa estructura columnar, figura 13 [74].

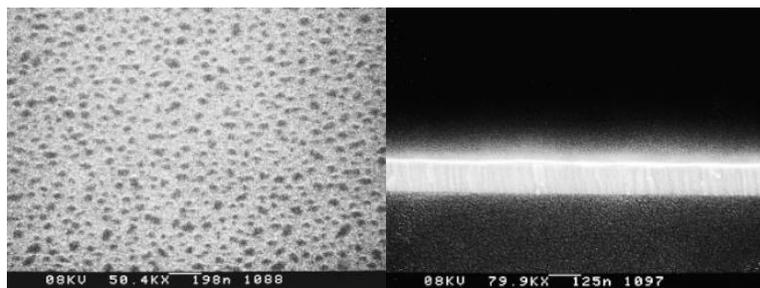


Figura 13) Microscopía SEM de una película de ZnO por PLD, película registrada en un ángulo de incidencia de 45° (imagen izquierda), película con vista lateral que muestra una columna densa de nanoestructuras (imagen derecha).

Métodos químicos

Los sistemas que se basan en este tipo de métodos tienen como características la homogeneidad química, obteniendo la formación de películas delgada, polvos y geles utilizando precursores que interactúan entre sí mediante un medio acuoso o gaseoso, permitiendo recubrir la superficie de un sustrato [75], [76]. Las técnicas presentadas a continuación son el depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés), y el depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés).

Deposito por baño químico

El método de síntesis CBD tiene ventajas como las de producir síntesis con áreas relativamente grandes comparada con otro tipo de métodos, y temperaturas de síntesis considerados como bajas, además de no requerir equipo sofisticado [76], [77].

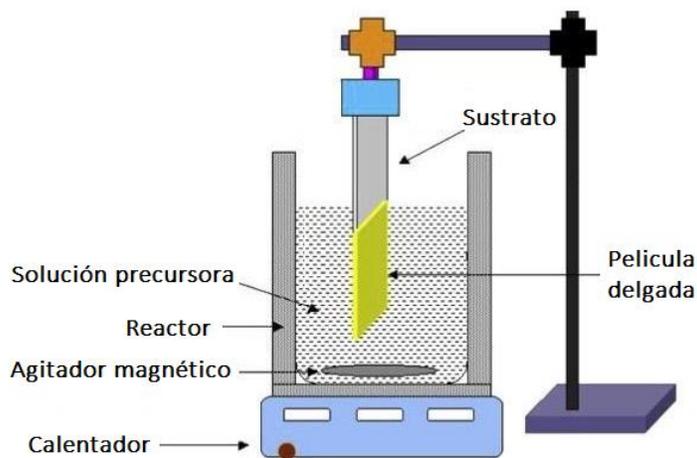
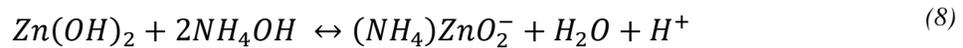
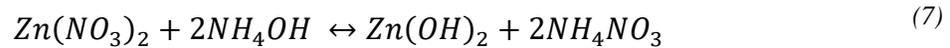


Figura 14) Equipo de depósito por baño químico (CBD).

Para la preparación de ZnO por medio de la técnica de CBD, se requiere calentar una solución alcalina rica en un precursor de zinc el cual tiene un sustrato inmerso en la solución. En la figura 14 se observa un arreglo general para una síntesis por medio de la técnica de CBD. En las siguientes ecuaciones químicas se muestra la interacción entre reactivos para la síntesis de ZnO [78].

El precursor de zinc en este método el nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$, el cual, esta disuelto en agua desionizada, al momento de agregar hidróxido de amonio a la solución el pH cambia 12 y se promueve la formación de hidróxido de zinc, ecuación 7. Al momento de agregarse hidróxido de amonio de nuevo, se genera agua, hidrogeno y oxido de zinc.



Cuando la solución es calentada se satura la solubilidad del producto en la ecuación 8 y comienza la precipitación de ZnO en el sustrato como se muestra en la ecuación 9 [48].



Deposito por vapor químico

La técnica de depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) se define como el depósito de un material solido sobre una superficie caliente, procedente de una reacción química en fase gaseosa [79]. Esta técnica es utilizada para el crecimiento de películas de ZnO debido a las capacidades del sistema para producir películas de alta calidad, realizar diversas reacciones químicas en una sola síntesis, aplicaciones a gran escala y ser considerada como sistemas de síntesis de bajo costo respecto a diversas técnicas [80].

La variedad de sistemas CVD modificados es extensa, dependiendo de los tipos y fases en las que se encuentren los precursores utilizados, las condiciones para un depósito en el sistema y la forma en que se induce en el sistema energía para activar las reacciones químicas. Se han desarrollado diversas morfologías como estructuras piramidales, varillas, alambres, tetrápodos, agujas entre otras [81], [82], utilizando esta técnica de depósito y utilizando sustratos de Si, SiO₂/Si, GaN, c-zafiro y sílice fundida el crecimiento columnar de ZnO se ve favorecido con una alta relación de crecimiento [83].

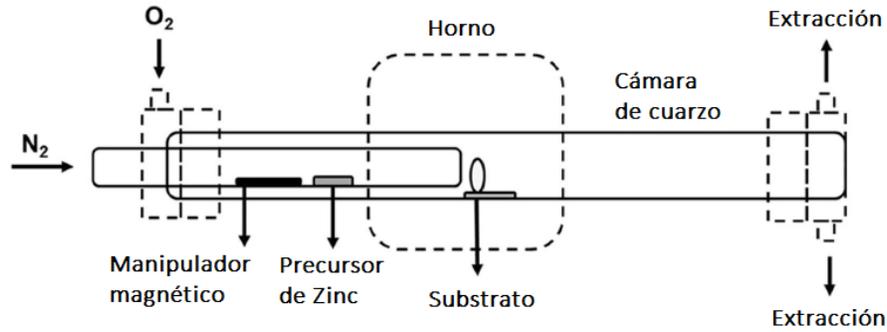


Figura 15) Esquema horizontal de un CVD que se utiliza para depositar películas de ZnO sobre sustratos de silicio [80].

En la figura 15 se observa un sistema CVD para la síntesis de películas de ZnO.

El sistema consiste en una o varios tubos de cuarzo, dependiendo del sistema, en el cual se aprovecha el largo de las tuberías para proporcionar energía a la síntesis por medio de una o varias fuentes de calor, segmentadas en lo largo del sistema. El control de presión está dado por bombas mecánicas, este sistema no requiere ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés), por lo que se considera un sistema económico respecto a otros sistemas los cuales requieren equipos muy sofisticados de extracción de gases [79], [80].

2.2.4 Técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de barrido

La Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas más versátiles del análisis morfológico de microestructuras [84]. Las partes de un sistema SEM se muestra esquemáticamente en la figura 16. Se tiene una columna del microscopio (cuadro punteado de la figura 16) que consta de un cañón de electrones (con los componentes como un cátodo, el cilindro de Wehnelt y un ánodo), lentes de condensador, dos pares de bobinas de deflexión de haz de electrones (bobinas de exploración para la deflexión x, y), la lente del objetivo y algunos obturadores.

En la cámara de muestras, se encuentran el porta-muestras y los detectores para las diferentes señales generadas por la interacción electrón-muestra. El haz de electrones es emitido desde el cátodo, acelerados por un voltaje de funcionamiento típico de entre 0.5 hasta 30 kV entre el cátodo y el ánodo, formando un delgado haz de electrones en sección transversal a la

muestra. Las señales pueden variar dependiendo de la interacción electrón-muestra, ej., la topografía y la composición de la muestra. Por otro lado, la ampliación de la imagen viene dada por la relación entre la longitud del escaneo en el monitor y la longitud correspondiente del escaneo. Es importante mencionar que los electrones detectados para una imagen SEM son los electrones secundarios, que son emitidos por la muestra, como se muestra en la figura 17 [52].

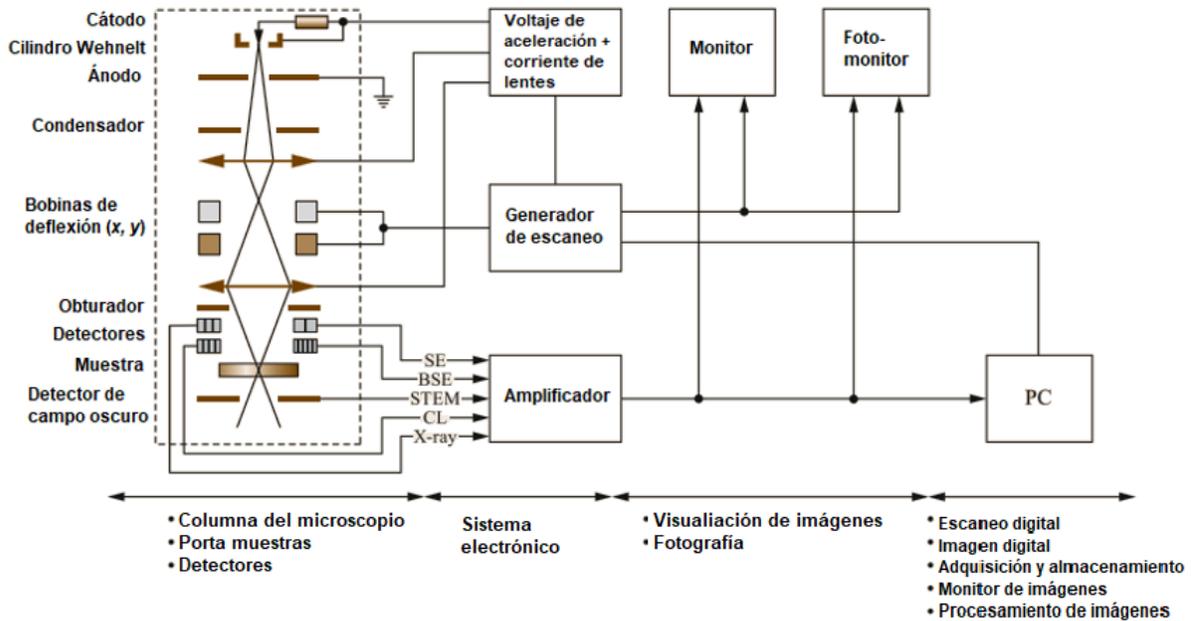


Figura 16) Esquema general de un SEM convencional, los SEM modernos están controlados por una PC. BSE: electrones retrodispersados; CL: catodoluminiscencia; SE: electrones secundarios; STEM: señal de microscopio electrónico de transmisión de barrido; X-ray: detector de rayos x.

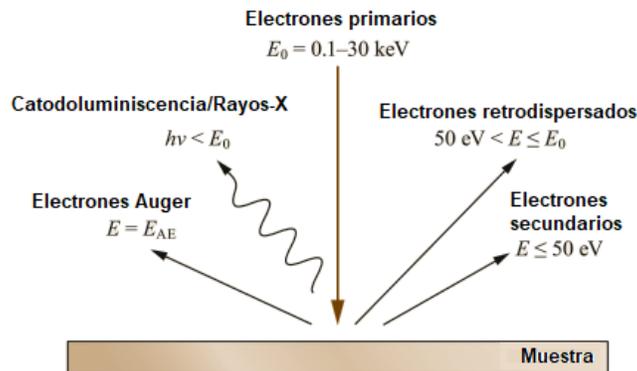


Figura 17) Dibujo esquemático de las señales generadas por los electrones primarios para una película delgada.

Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés,) utiliza el espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. La gama de elementos que es capaz de detectar este sistema de caracterización está dada desde el Berilio (Be, $Z = 4$) hasta el Uranio (U, $Z = 92$), aunque no todos los instrumentos están equipados para elementos considerados “ligeros” ($Z < 10$). Los elementos que no se pueden detectar en esta técnica son el Hidrogeno y el Helio.

El microscopio electrónico de barrido está diseñado principalmente para producir imágenes por medio de un haz de electrones, pero también se puede utilizar para mapeo de elementos e incluso análisis de puntuales si se agrega un espectrómetro de rayos X. Por lo tanto, existe una superposición considerable en las funciones de estos instrumentos [85].

La figura 18 muestra el espectro de EDS para una película delgada de ZnO [86].

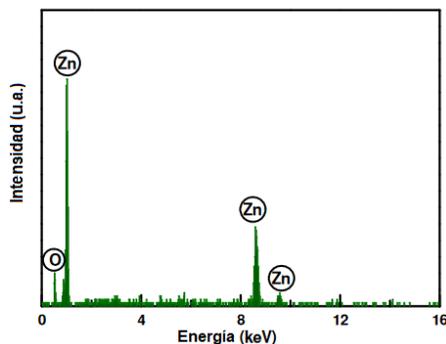


Figura 18) Análisis de EDS para una película delgada de ZnO.

Es una muy valiosa técnica para la identificación de materiales. El sistema inicia un análisis cualitativo de los elementos presentes en una muestra y en solo unos pocos minutos puede recolectar suficiente información como para dar información cuantitativa de la muestra.

Espectroscopía de fotoluminiscencia

La luminiscencia es la emisión espontánea de luz de los estados electrónicos excitados de un sistema físico. Cuando se logra por la absorción de luz y se detecta la emisión generada por esta excitación, se le llama fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés). Se utiliza una intensa radiación láser, comúnmente de longitudes de onda propias de la luz ultravioleta que

contribuye al proceso de excitación, la longitud de onda de la emisión debe ser más grande que la longitud de onda de la absorción. La luminiscencia se puede dividir en dos categorías, localizada y deslocalizada. En la localizada, los procesos de absorción y emisión están asociados con estados cuánticos de centros ópticamente activos que están localizados espacialmente en sitios particulares del sólido. En la deslocalizada, estos procesos están asociados con los estados cuánticos de todo el sólido. Las clases más importantes de centros luminiscentes localizados son los iones metálicos de transición y las tierras raras. Las propiedades de luminiscencia dependen tanto del ion dopante como del material intrínseco. Otra clase de centros localizados es la de defectos en la red cristalina. Uno de esos centros es un electrón atrapado en la red, estos suelen absorberse en la región óptica que da el color del cristal y se denominan centros de color.

Después del proceso de absorción, un electrón excitado puede decaer radiativamente emitiendo un fotón y probablemente acompañado por un fonón, o no radiativamente transformando su energía de excitación completamente en fonones lo que genera calor [87].

En la figura 19 se pueden apreciar los diferentes procesos que pueden explicar el fenómeno de fotoluminiscencia en un semiconductor.

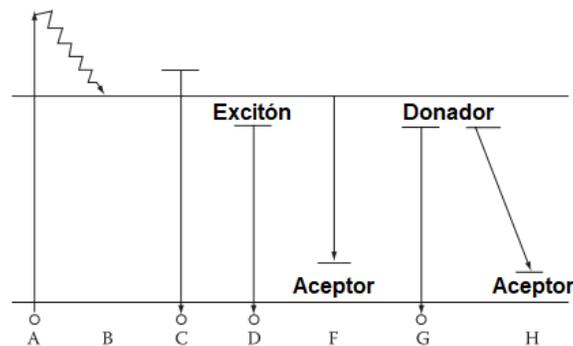


Figura 19) Transiciones que producen emisión de fotones en semiconductores.

Procesos A y B: Un electrón excitado a un nivel en la banda de conducción se termalizará rápidamente con la red y residirá en una región $\sim kT$ la parte inferior de la banda de conducción.

Proceso C: La recombinación de electrones y huecos con emisión de fotones es el proceso inverso a la absorción. Puede estar presente solo en monocristales de alta pureza.

Proceso D: La desintegración radiativa del excitón se puede observar a baja temperatura en cristales muy puros.

Procesos F y G: Las transiciones relacionadas con estos procesos se encuentran entre los límites de cada banda con donadores y aceptores.

Proceso H: En las transiciones relacionadas con estos procesos, un electrón deja un donante neutro y pasa a un aceptor neutro.

En el ZnO tiene cuatro luminiscencias principales, la ultravioleta, la verde, la amarilla y la roja.

El espectro de PL relacionado con el ZnO de una alta calidad y sin impurificantes, generalmente contiene un pico marcado aproximadamente en 3.22 eV (luz ultravioleta, figura 20) seguido de al menos dos réplicas ópticas longitudinales de un fonón. Esta emisión se ha atribuido a las transiciones de un par donador aceptor superficiales.

En el ZnO intrínseco aparece una luminiscencia verde aproximadamente 2,5 eV esto debido una fuerte evidencia a favor de la vacancia de oxígeno (V_o) como el defecto responsable.

El dopaje de ZnO con un átomo de Litio (Li) da como resultado una luminiscencia amarilla con un pico de aproximadamente 2,2 eV. A diferencia de la luminiscencia verde, la luminiscencia amarilla decae muy lentamente después de apagar la fuente de excitación.

La luminiscencia roja aparece aproximadamente en 1,75 eV en el espectro PL de ZnO en bulto intrínseco y después de recocido en aire a 700 ° C, esta luminiscencia tiende a verse a temperaturas bajas y puede ser el resultado de una competencia por huecos entre los aceptores responsables de las luminiscencias verdes y rojas [55], [88].

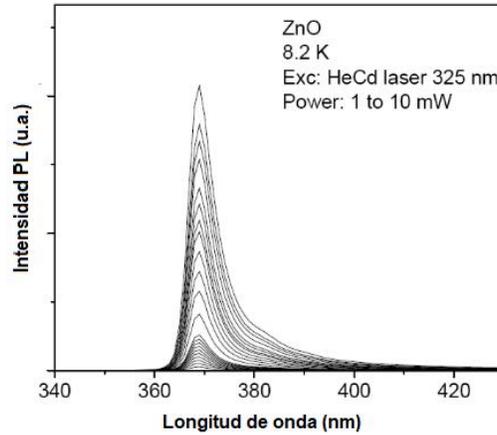


Figura 20) Espectro de PL de nanovarillas de ZnO.

Espectroscopía por catodoluminiscencia

La espectroscopia de catodoluminiscencia (CL, por sus siglas en inglés), es el análisis de la respuesta luminiscente de un material al bombardeo de un haz de electrones. Se utiliza un equipo SEM para realizar esta técnica de caracterización, aprovechando el cañón de electrones.

Los procesos de luminiscencia se pueden explicar basándose en un esquema de niveles de energía en un cristal utilizando la teoría de bandas y la teoría de campos de ligandos. En aislantes y semiconductores, existe una banda prohibida (ΔE) entre la banda de valencia y la banda de conducción, mientras que los conductores muestran las bandas superpuestas, como se aprecia en la figura 21. Existen niveles de energía adicionales en la zona prohibida, entre la banda de valencia y la banda de conducción que pueden estar ocupados debido a iones, impurezas, defectos en la red o vacancias participando así en procesos de luminiscencia, como ejemplos se tienen: [89].

1. Iones de metales de transición (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}).
2. Elementos de tierras raras (iones $2+/3+$).
3. Actínidos (Iones de Uranilo (UO_2) $^{2+}$).
4. Metales pesados (Mercurio (Hg) y iones de plomo Pb^{2+}).
5. Pares electrón-hueco (iones como S^{2-} , O^{2-} , núcleos de F).

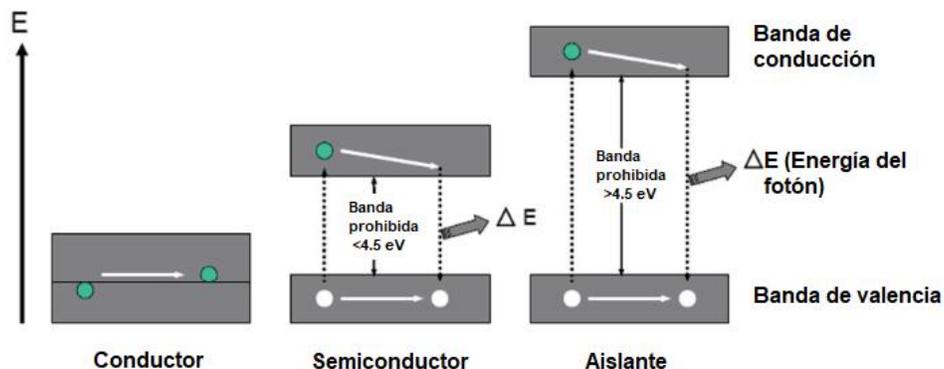


Figura 21) Niveles de energía esquemáticos para diferentes tipos materiales: Conductor, Semiconductor y Aislante.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La técnica de Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés), se logra irradiando una muestra monoenergética de rayos-X y analizando la energía de los electrones despedidos por la muestra. Por lo regular, se utilizan electrodos de Mg K α (1253.6 eV) o Al K α (1486.6eV); estos fotones de rayos-X tienen un poder de penetración limitado en la muestra donde impactan, donde el orden de penetración ronda entre el 0.5 a los 5 nanómetros. Cuando un fotón de rayos-X interactúa con la superficie de la muestra se liberan electrones debido al efecto fotoeléctrico. Los electrones emitidos tienen una energía cinética medida según la ecuación 10:

$$KE = h\nu - BE - \phi \tag{10}$$

Donde KE es la energía cinética del fotoelectrón, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de unión del fotoelectrón del orbital de donde abandona al átomo y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de unión puede ser considerada como la diferencia entre un estado inicial y un estado final del fotoelectrón abandonando el átomo de la muestra, lo que significa que hay una variedad de posibles energías cinéticas dependiendo del orbital que abandone el fotoelectrón. Por definición, el nivel de Fermi se considera como el valor cero de la energía de unión y a cada orbital le corresponde un nivel en específico. Cada elemento tiene una combinación única de energía de unión [51], [90].

2.3 Sensor de gases basado en semiconductores

Un sensor de gases es un dispositivo que transforma información de sustancias químicas en estado gaseoso y es capaz de proporcionar información cuantitativa o semicuantitativa de manera eléctrica. Esta interacción química entre la superficie y el gas es debido a la distribución de iones y cargas dentro del material [91]–[93].

La estructura de un sensor de gases se compone de un receptor y un transductor (material y electrodos), como se presenta en la figura 22. El receptor se compone de un material que al interactuar con un gas de referencia induce un cambio en sus propiedades como la función de trabajo, su constante dieléctrica, su resistividad, etc. El transductor es un dispositivo para transformar dicho efecto en una señal eléctrica (respuesta del sensor). Con estas definiciones, un sensor de gases a base de un semiconductor se puede definir como un material que se utiliza como receptor y/o transductor.

Hay dos grupos de sensores de gases basados en semiconductores: óxidos y no óxidos. Los no óxidos por lo regular no son aptos como receptores, debido una capa aislante que por lo regular incorporan en su estructura como dispositivo, pero a cambio, estos pueden funcionar como un transductor en forma de MISFET (por sus siglas en inglés, metal-insulator-semiconductor field-effect transistor).

Los semiconductores óxidos, conocidos como sensores MOS (por sus siglas en inglés, metal oxide semiconductors), pueden funcionar como receptor y transductor, principalmente en forma de resistencia variable a la atmosfera en el que está inmerso el dispositivo, debido a su estabilidad química y física en ambientes hostiles a temperaturas elevadas [94].

El ZnO presenta características perfectas para su uso en sensores de gas, esto le permite funcionar como una resistencia variable detectar presencia de agentes gaseosos en la superficie del material, considerando al ZnO un sensor electroquímico por excelencia.

Un valor importante en un dispositivo sensor de gases es la sensibilidad (S), el cálculo de este parámetro está dado por la siguiente expresión matemática:

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100 \quad (11)$$

Donde R_a y R_g son la resistencia del material en presencia de aire y del gas a medir, respectivamente [95].

Las propiedades del ZnO como un sensor electroquímico para un sensor de gases, son las temperaturas de operación, los tiempos de respuesta y de recuperación. Su sensibilidad, estabilidad de medición y su resistencia a la humedad [96]. En la figura 22, se observa un esquema general de un sensor electroquímico en el cual varía la resistividad eléctrica del material al estar presente en un medio en específico.

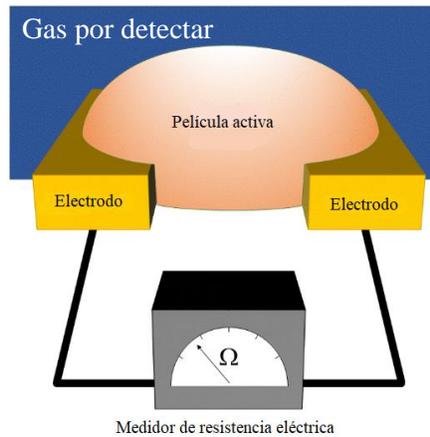
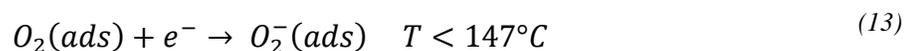


Figura 22) Imagen esquemática de un sensor electroquímico.

Las moléculas de oxígeno en la atmósfera son adsorbidas en la superficie de los materiales tipo n. El oxígeno adsorbido obtiene electrones desde la banda de conducción del material ionizando el oxígeno en diferentes tipos de oxígeno como O_2^- , O^- y O^{2-} . Esto genera una región de agotamiento entre el gas adsorbido y el material. Al ser adsorbido un gas, este modifica la región de agotamiento en la cual, si su profundidad en el material disminuye, la resistencia del material disminuye. En el caso del oxígeno se generan los siguientes iones dependiendo de la temperatura, expresados en las ecuaciones (12)-(15) [96]–[98].





En la figura 23, se describe el mecanismo de detección de oxígeno en el ZnO a presión atmosférica y en ausencia de oxígeno en la película de ZnO. En aire, la superficie del ZnO está expuesta a moléculas de oxígeno “ $O_2(g)$ ” que son adsorbidas, éstas capturan electrones desde la banda de conducción del material volviéndose iones de oxígeno cargados negativamente “ $O_2^{-}(ads)$ ”. El campo eléctrico inducido por los iones de oxígeno crea una región de agotamiento debido a que decrece el número de electrones disponibles en la banda de conducción por la presencia de los iones de oxígeno. Además, en la figura 23 se observa que el mecanismo de detección no es debido a variaciones en el ancho de banda prohibida del material “ E_g ” sino en la presencia de cargas obtenidas por el gas adsorbido en el material que modifica la región de agotamiento en la superficie del material [100].

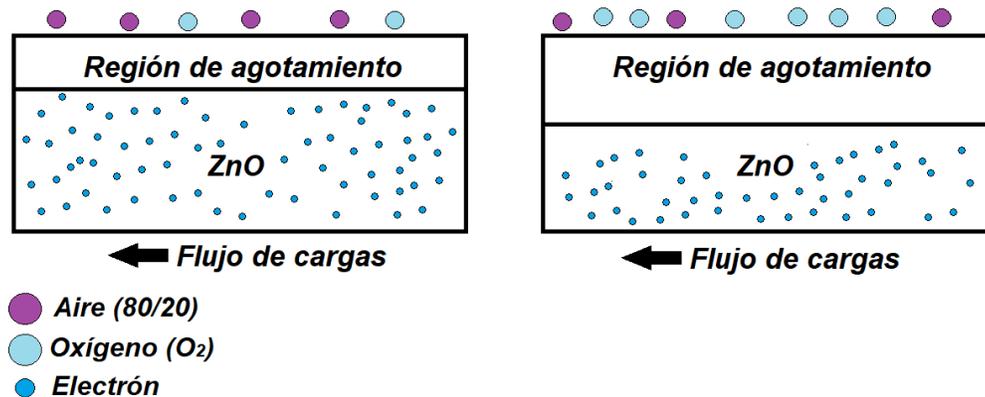


Figura 23) Diagrama del mecanismo de detección de oxígeno mezclado con aire seco en la superficie del ZnO [99].

2.4 Aplicaciones del ZnO nanoestructurado en dispositivos electrónicos

Para poder sensar un gas, se utiliza una mezcla de aire sintético (nitrógeno – oxígeno, 80/20) como referencia, y también como diluyente del gas a medir. En la figura 24, se observan curvas características de I-V para nanoalambres de ZnO los cuales se sometieron a distintas presiones, desde la presión atmosférica (760 Torr) hasta 0.001 mTorr en una atmósfera de aire con un 50% de humedad.

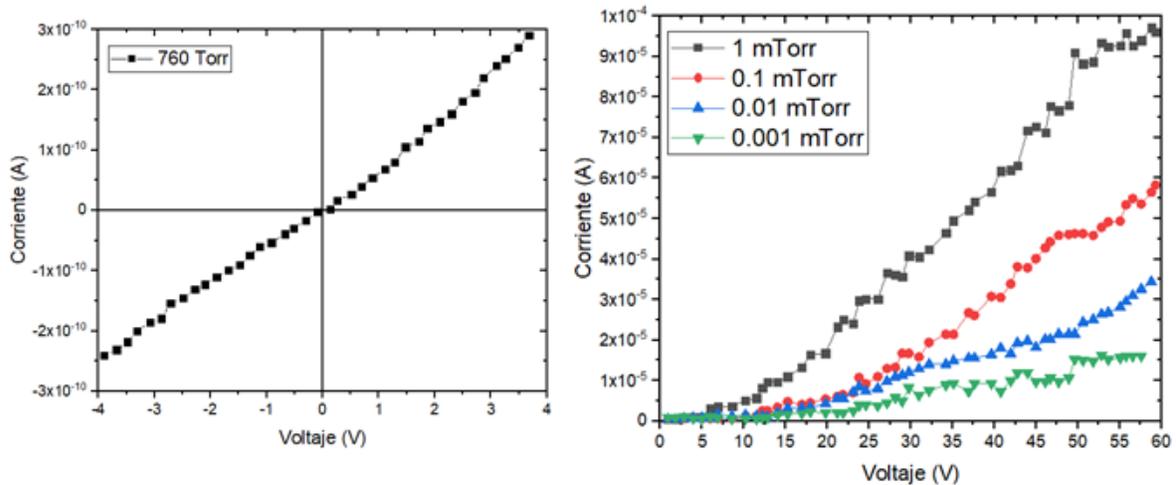


Figura 24) Curva I-V de nanoalambres de ZnO a diferentes presiones usados como sensor de presión de aire con 50% de humedad. [100].

Varios elementos metálicos han sido utilizados para una contaminación controlada en una matriz de ZnO con diferentes nanoestructuras del material en cuestión. Cuando las contaminaciones elementales provienen del grupo I como lo son el litio (Li), el sodio (Na) y el potasio (K) aparecen características de semiconductor tipo p, esto es debido a que se sustituye uno de estos elementos con el Zn^{+2} de la red cristalina del ZnO [101]. En el caso de contaminar controladamente con elementos como el aluminio (Al), el indio (In), el estaño (Sb) y algunos metales de transición afecta las propiedades eléctricas del ZnO comportándose como un semiconductor tipo n [96], [102], [103]. En la tabla 3 se muestran a detalle contaminaciones controladas en ZnO, sus características morfológicas y su respuesta como sensor de gas.

<i>Elemento Impurificante</i>	<i>Morfología</i>	<i>Método de síntesis</i>	<i>Tipo de semi-conductor</i>	<i>Temperatura de operación</i>	<i>Gas</i>	<i>Respuesta de sensibilidad</i>	<i>Referencia</i>
<i>Na</i>	Nanoalambre	Hidrotérmica	Tipo p	26 °C	Etanol	29 %	[101]
<i>Al</i>	Nanoflor	Hidrotérmica	Tipo n	240 °C	NO ₂	142 %	[102]
<i>Cu</i>	Película delgada	Evaporación atómica RF	Tipo n	250 °C	H ₂ S	40 %	[98]
<i>Sn</i>	Nanovarilla	Evaporación térmica	Tipo n	400 °C	Acetona	84 %	[103]
<i>Fe</i>	Microflor	Hidrotérmica	Tipo n	125 °C	NO ₂	90 %	[104]
<i>Ti</i>	Partícula solida	Solución líquida	Tipo n	325 °C	Isopreno	36 %	[105]
<i>Mo</i>	Nanoalambre	Adsorción de capa iónica	Tipo n	300 °C	H ₂ S	14 %	[106]
<i>Ag</i>	nanoflores	Hidrotérmica	Tipo p	150 °C	Amonia	29.5 %	[107], [108]

Tabla 3) Respuesta de sensibilidad de gases de películas de ZnO con diferentes contaminaciones controladas a diferentes temperaturas.

En la tabla 4 se muestra una recopilación de sensores de gases basados en ZnO. Este fue sintetizado por diferentes métodos de síntesis en los cuales se produjo la misma morfología de nanoalambres, probados con diferentes gases.

<i>Material</i>	<i>Morfología</i>	<i>Diámetro</i>	<i>Método de síntesis</i>	<i>Temperatura de operación</i>	<i>Gas</i>	<i>Respuesta de detección</i>	<i>Referencia</i>
ZnO	Nanoalambres	100 nm	Hidrotermal	340 °C	Tolueno	8.5 %	[109]
					Benceno	7 %	
	Nanoalambres	50 nm	Hidrotermal	26 °C	Etanol	20 %	[101]
	Nanoalambres	250 nm	Evaporación térmica	300 °C	Acetona	65 %	[103]
	Nanoalambres	100 nm	Adsorción de capa iónica	325 °C	H ₂ S	9.5 %	[106]
	Nanoalambres	200 nm	Evaporación térmica	26 °C	O ₂	38 %	[24]
Nanoalambres	100 nm	Reacción carbotérmica	400 °C	CO	1.75 %	[110]	

Tabla 4) Respuesta de sensibilidad para películas de ZnO con morfología de nanoalambres a diferentes temperaturas y para diferentes gases.

Medición eléctrica de 4 puntas colineales para semiconductores

La técnica de caracterización eléctrica de cuatro puntas se menciona en geofísica como el método de Wenner. Las puntas están generalmente acomodadas de manera colineal, es decir, puestas en línea recta con distancias iguales entre ellas. Aunque, son posibles otras configuraciones, en la figura 25 se muestra el arreglo básico de una configuración de 4 puntas. Esta es una técnica de medición absoluta sin recurrir a patrones calibrados y a veces se utiliza para proporcionar estándares para otras mediciones de resistividad.

Para determinar la resistencia del dispositivo bajo prueba (por sus siglas en inglés, *DUT*), se requiere conocer todas las resistencias involucradas para poder eliminar factores que no interesan. En la ecuación 5 se muestra la expresión matemática para la resistencia total en una medición eléctrica. La resistencia total R_T está dada por R_W que es la resistencia del cable, R_C es la resistencia de contacto y R_{DUT} es la resistencia del dispositivo bajo prueba, de dos puntas.

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_W + 2R_C + R_{DUT} \quad (16)$$

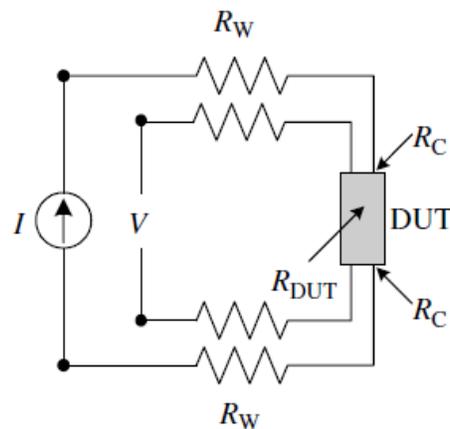


Figura 25) Arreglo esquemático de medición eléctrica 4 puntas.

Aunque las caídas de voltaje R_W y R_C están en trayectoria con la caída de voltaje de R_{DUT} , la corriente que fluye a través de las resistencias es la misma en todo el circuito debido a que están en un circuito en serie, por lo que se puede conocer la caída de potencial de R_{DUT} . Para eso se utiliza un voltímetro en paralelo y directamente sobre la muestra, como se muestra en

la figura 25, que consta de una alta impedancia de entrada (en el orden de 10^{12} ohmios o más). Por lo tanto, el voltaje que cae a través de R_W y R_C es insignificante y pueden despreciarse, mientras que el voltaje medido es esencialmente la caída de potencial a través del R_{DUT} . Mediante el uso de 4 puntas, como se muestra en la figura 26, se eliminan las caídas de voltaje parásitas.

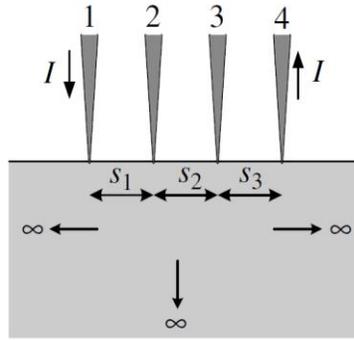


Figura 26) Arreglo de 4 puntas colineales mostrando el flujo de la corriente inyectada y el voltaje medido.

Para llegar a la expresión matemática que modela la resistividad de un semiconductor por medio del método de 4 puntas colineales se parte del análisis de una sola punta tomando en cuenta las siguientes relaciones eléctricas, suponiendo que el semiconductor tiene medidas geométricas infinitas, figura 26. Donde \mathbb{E} es el campo eléctrico y está relacionada con la densidad de corriente \mathbb{J} , la resistividad ρ , con una diferencia de potencial V .

$$\mathbb{E} = \mathbb{J}\rho = -\frac{dV}{dr}; \mathbb{J} = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (17)$$

En donde el voltaje a una distancia r de la punta es el siguiente.

$$\mathbb{J}\rho = -\frac{dV}{dr} \quad (18)$$

$$\frac{I}{2\pi r^2}\rho = -\frac{dV}{dr} \quad (19)$$

$$-\frac{I\rho}{2\pi} \frac{dr}{r^2} = dV \quad (20)$$

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (21)$$

Tomando en cuenta el voltaje de una punta se considera “r” como “s” siendo esta la distancia entre puntas. Para un análisis de 4 puntas se calcula la diferencia de voltaje de la punta 2 y la punta 3 con distancias de s_1, s_2 y s_3 , el voltaje en la punta dos es igual a.

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (22)$$

Y para la punta 3 es:

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (23)$$

Siendo el voltaje medido en R_{DUT} igual a:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (24)$$

Desarrollando, despejando ρ , con $s = s_1 = s_2 = s_3$ en cm, en un semiconductor con dimensiones infinitas tenemos que:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}; [\Omega \cdot cm] \quad (25)$$

Entonces, para muestras semiconductoras con medidas geométricas definidas como su forma, la distancia a los vértices y el grosor, se utilizan factores de corrección en la ecuación 18.

Teniendo que:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (26)$$

En donde F vale $0 < F < 1$

Se puede definir el valor de F como el producto de tres factores distintos.

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (27)$$

Donde F_1 es el factor de corrección para el grosor de la muestra, F_2 es el factor de corrección para las dimensiones laterales y forma de la muestra y F_3 es el factor de corrección para la posición de las puntas respecto a los vértices de la muestra [51], siendo estas últimas dos gráficas de estimaciones.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Sistema de electrolisis para la síntesis de AgNPs

El proceso para la formación de AgNPs se muestra en la figura 27. Este se lleva a cabo en un sistema de baño maría en agitación constante con electrodos de plata (1.5 mm x 1.5 mm) inmersos a 80 mm de profundidad, figura 29, bajo los parámetros de síntesis: voltaje entre electrodos, tiempo de conmutación o de polaridad, tiempo de síntesis, temperatura del agua destilada y el volumen del agua [48]. En la tabla 5 y 6 se muestran a detalle los parámetros de síntesis de cada experimento.

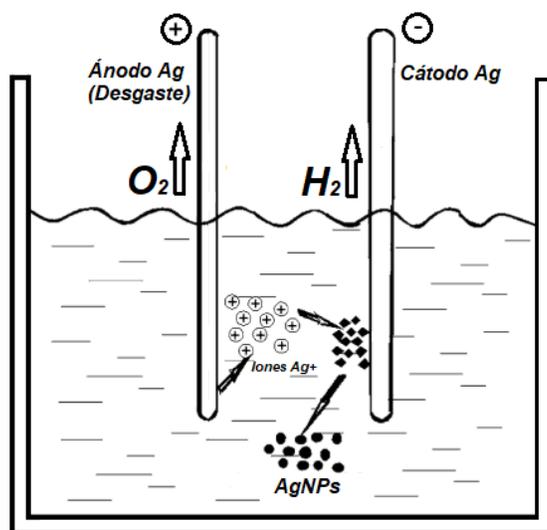


Figura 27) Formación electroquímica de las AgNPs en agua destilada.

<i>Numero de experimento</i>	<i>Nombre de muestra</i>	<i>Voltaje (V)</i>
0	nv 6	20
1	nv 7	22
2	nv 8	24
3	nv 9	26
4	nv 10	28
5	nv 11	30

Tabla 5) Serie de experimentos para determinar el tamaño de AgNPs.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Volumen (mL)</i>	<i>Tiempo de síntesis (min)</i>	<i>Tiempo de conmutación (min)</i>
80	500	90	4

Tabla 6) Parámetros constantes al momento de sintetizar AgNPs.

Para llevar a cabo los experimentos de la tabla 5, las síntesis se realizaron en un sistema de electrolisis automatizado como el que se muestra en la figura 29. Este sistema se controla mediante el uso de un programa diseñado en LabView, el cual sirve de interfaz gráfica con el usuario, figura 28. Mediante un sistema de control eléctrico desarrollado en trabajos anteriores, que se encarga de coordinar los parámetros eléctricos y de tiempo en la síntesis. La adquisición de la corriente para obtener datos del proceso se lleva a cabo por medio de un multímetro “Fluke 45” en modalidad amperímetro. Se utilizó para el control de temperatura un controlador térmico “Omega CN7800” y una placa térmica marca “FagaLAB”.

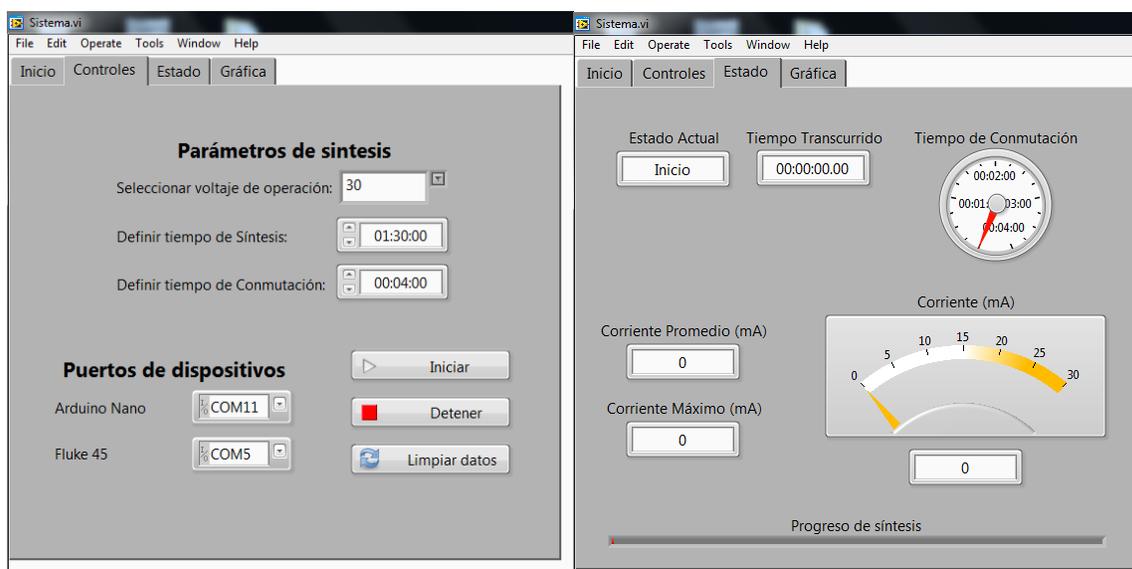


Figura 28) Interfaz de parámetros (izquierda), interfaz de proceso (derecha).



Figura 29) Sistema de electrolisis automatizado (izquierda), baño maría (derecha).

Cabe mencionar que en el proceso se debe tener precaución en la producción de óxido de plata, el cual puede ocasionar cortos circuitos a través de los electrodos.

3.2 Crecimiento de óxido de silicio sobre el sustrato de silicio

Para los experimentos del depósito de ZnO se utilizaron obleas de silicio tipo p de alta resistividad con orientación (100), como sustrato. Estas obleas se introdujeron en un horno de laboratorio marca Thermo scientific, a una temperatura de 1,000 °C por un tiempo de 90 min, como se exhibe en la figura 30. El tamaño del sustrato utilizado en las síntesis de ZnO fué de 1 cm x 1 cm.



Figura 30) Horno de laboratorio utilizado para el crecimiento controlado de SiO₂.

3.3 Sistema de depósito por vapor químico para el ZnO nanoestructurado

Para la síntesis de ZnO se utilizó un sistema CVD, como se observa en la figura 31.

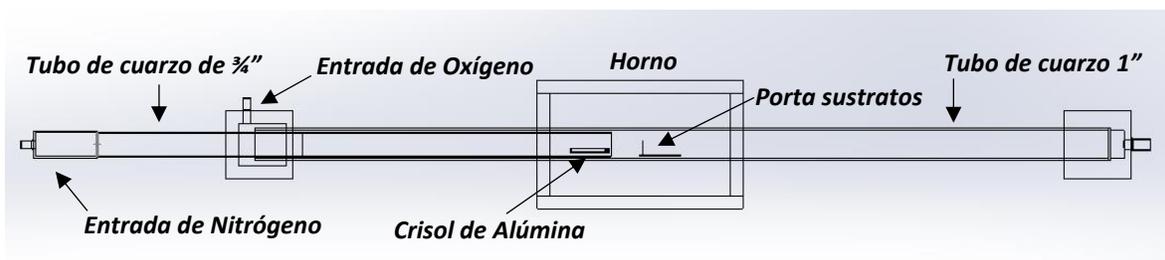


Figura 31) Diagrama esquemático del sistema CVD utilizado.

Para determinar las mejores condiciones de síntesis se llevó a cabo un diseño factorial 2^3 . Para llevarlo a cabo se evaporó polvo de zinc marca Sigma Aldrich con un tamaño de grano de 150 micras, con 99.995 % de pureza para generar ZnO. Las variables consideradas para la síntesis fueron la temperatura, la presión del sistema, la cantidad de polvo de zinc, el flujo de nitrógeno y el flujo de oxígeno. En la tabla 7 se muestran a detalle los parámetros de síntesis de cada experimento.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Presión (Torr)</i>	<i>Masa de zinc (mg)</i>
<i>S0</i>	<i>750</i>	<i>10</i>	<i>50</i>
<i>S1</i>	<i>750</i>	<i>10</i>	<i>100</i>
<i>S2</i>	<i>750</i>	<i>730</i>	<i>50</i>
<i>S3</i>	<i>750</i>	<i>730</i>	<i>100</i>
<i>S4</i>	<i>950</i>	<i>10</i>	<i>50</i>
<i>S5</i>	<i>950</i>	<i>10</i>	<i>100</i>
<i>S6</i>	<i>950</i>	<i>730</i>	<i>50</i>
<i>S7</i>	<i>950</i>	<i>730</i>	<i>100</i>
<i>Nitrógeno (sccm)</i>	<i>Oxígeno (sccm)</i>	<i>Tiempo de síntesis (min)</i>	
<i>200</i>	<i>75</i>	<i>30</i>	

Tabla 7) Matriz de diseño experimental 2^3 .

Para efectuar los experimentos de la tabla 7, de forma previa, se realiza la extracción del aire en las tuberías utilizando una bomba de paletas rotativas, para aplicar después una purga de nitrógeno con la bomba a su máxima capacidad de 800 sccm (por sus siglas en inglés, centímetros cúbicos por minuto estándar) por 5 minutos. Posteriormente, se deja de inyectar gas y se realiza una prueba de vacío para alcanzar 100 mTorr en 1 hora, quedando así el sistema listo para un tratamiento térmico. Como fuente térmica, se utilizó un horno “Thermo scientific” de 1520 W, el cual calienta por 1 hora un sistema de tuberías de cuarzo a la presión más baja que alcanza el sistema, véase figura 31. Estabilizada la temperatura de síntesis, se inyecta nuevamente nitrógeno a 200 sccm durante 15 minutos, continuando con el ingreso de nitrógeno, se inyecta 75 sccm de oxígeno por 15 minutos, para una estabilización de gases en el sistema a la presión de trabajo que se muestra en la tabla 7.



Figura 32) Sistema CVD para la síntesis de películas de ZnO.

Al estabilizar los flujos de gases y la temperatura, se introduce un crisol de alúmina, ver figura 33. Este crisol soporta temperaturas superiores a los 1000 °C sin desprender residuos al momento de la síntesis, por lo que se utiliza como recipiente para el precursor de zinc. Este permanece fuera del horno hasta el momento de realizar la reacción de ZnO, que contiene el polvo de zinc, como se observa en la figura 34, manteniendo una distancia entre sustrato y tubo interno de 2.54 cm durante 30 minutos. Como medidores de presión, se utilizan los sensores “375 Convectron (Granville-Phillips)” y el controlador de presión “937 marca mks”. Para el flujo de gases se utilizaron los caudalímetros Omega FMA-A2307 y FMA-A2305.

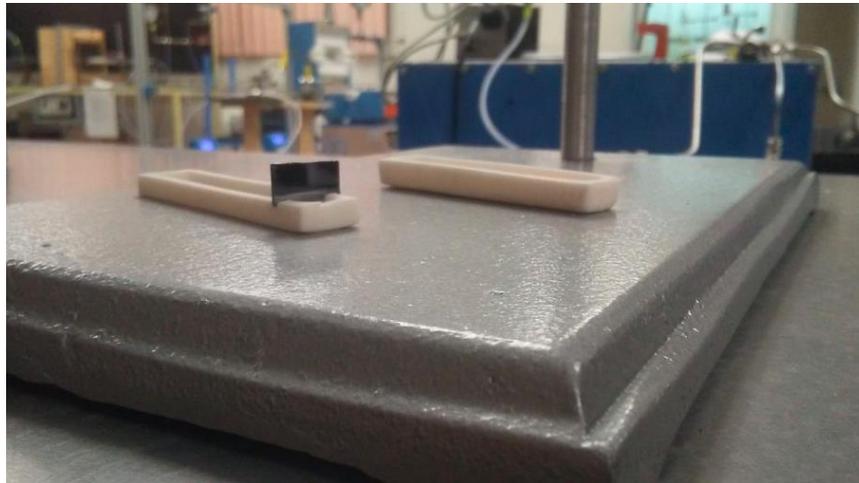


Figura 33) Izquierda porta muestras de alúmina con una oblea de silicio, derecha cubeta de alúmina para el polvo de Zinc.

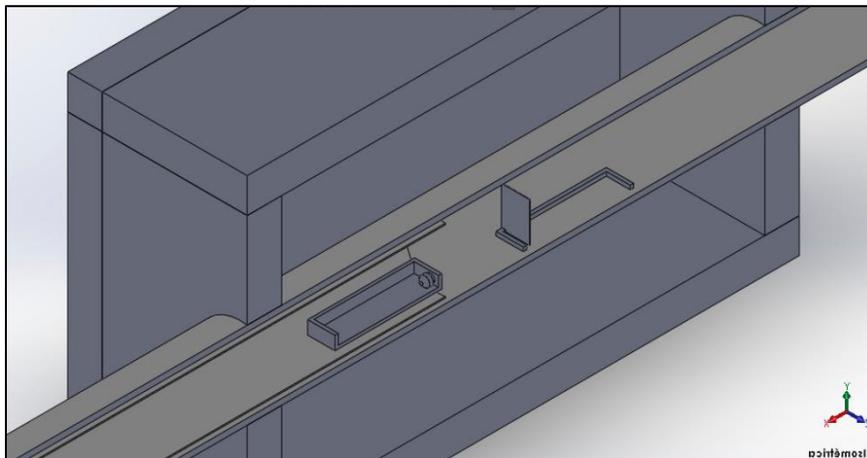


Figura 34) Diagrama esquemático 3D de la zona de reacción del sistema CVD.

Al concluir los 30 minutos el horno deja de calentar las tuberías y comienza un enfriamiento natural de sistema, inyectándose aun así oxígeno hasta que la temperatura baje un 20 % del valor indicado en la tabla 7.

3.4 Incorporación de las AgNPs por microaspersión en el ZnO

Posterior a la síntesis de ZnO, se utilizó un sistema de microaspersión como el que se presenta en la figura 35, para incorporar las AgNPs.



Figura 35) Sistema de microaspersión.

Este sistema consiste en un compresor de uso médico libre de aceite, el cual administra aire comprimido para un sistema de nebulización grado farmacéutico. Este sistema genera gotas en el orden de las micras, el cual facilita el transporte controlado de coloides de AgNPs. Para la incorporación de las AgNPs se carga el sistema como se muestra en la figura 36, donde la nebulización de los coloides llegará a un recipiente donde se encuentra una película de ZnO con una temperatura de 35 °C. Se nebulizan en total 120 mL de AgNPs.



Figura 36) Sistema de microaspersión con AgNPs.

3.5 Diseño y fabricación de un sistema de medición eléctrico para curvas I-V

Para las mediciones de curvas corriente-voltaje (I-V) se diseñó un circuito electrónico el cual inyecta corriente a películas activas de ZnO y se mide la caída de potencial en estas muestras utilizando el método de caracterización de 4 puntas. En la figura 37 se observa el diagrama general a bloques del circuito en cuestión.

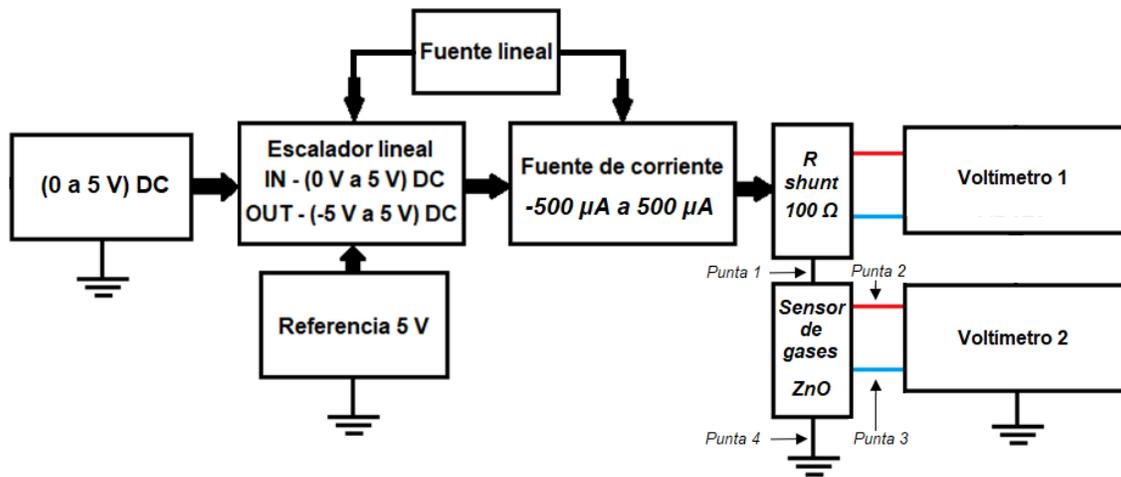


Figura 37) Diagrama a bloques del circuito trazador de curvas I-V.

El circuito principal es un amplificador diferencial de transconductancia (Fuente de corriente), al cual se le suministra un voltaje a la entrada y entrega una corriente en la salida. La configuración utilizada es una fuente de corriente de Howland, como se exhibe en la figura 41, esta inyecta una corriente de $-500 \mu\text{A}$ a $500 \mu\text{A}$ a las muestras de ZnO y AgNPs/ZnO por medio de las puntas 1 y 4, el voltaje es medido por medio de las puntas 2 y 3 utilizando un multímetro marca “Fluke” modelo “8845A”. Esta corriente atraviesa una resistencia conocida de 100Ω a la cual se mide su caída de potencial, al conocer el voltaje de esta resistencia y el valor de esta misma se puede conocer por medio de la ley de Ohm, la corriente inyectada en las puntas. A continuación, se explica a detalle cada bloque del circuito.

En la figura 38 se muestra el diagrama eléctrico de una fuente lineal que energiza a la fuente de corriente, el escalador lineal y la referencia de 5 V. Esta fuente utiliza un puente rectificador de onda completa para convertir 33 V AC a 33 V DC, filtrando la señal de salida

por un capacitor de 4700 μF y regulando el voltaje a 30 V DC, utilizando un divisor de voltaje R_2 y R_3 , se crea una tierra común para los amplificadores operacionales (OpAmp) utilizados en cada bloque.

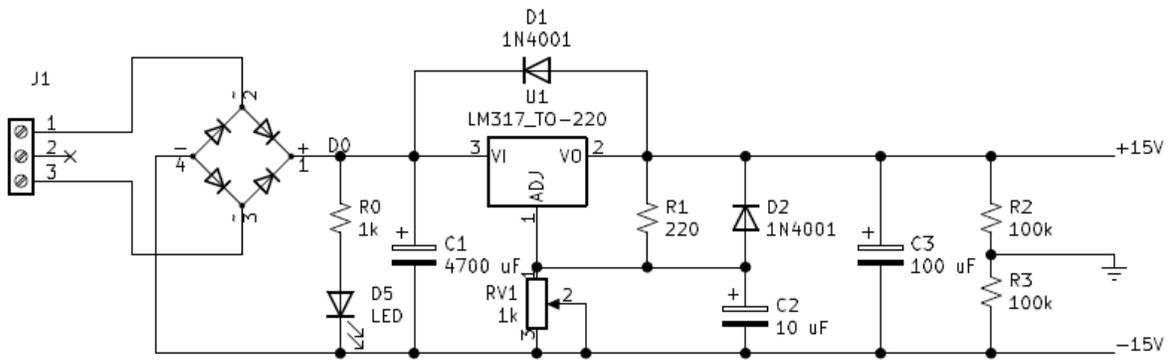


Figura 38) Fuente lineal de DC reguladora de voltaje.

En la figura 39 se muestra un amplificador LM741 que funciona como seguidor de voltaje. Este OpAmp sirve para aislar la tierra común de la fuente de alimentación para evitar daños por cortos circuitos y evitar desbalancear el divisor de voltaje con cargas no deseadas. Después, los amplificadores LM358 se encargan de atenuar el voltaje de alimentación negativo de -15 V a 5 V, mediante una configuración inversora, calibrando el valor de salida con un potenciómetro de 5 k Ω (RV_3), además de aislar esa etapa con otro seguidor de voltaje.

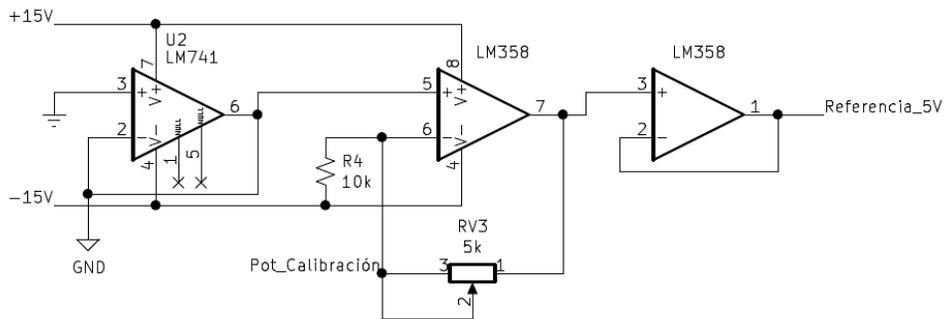


Figura 39) Circuito atenuador de -15 V a 5 V usado para una referencia de voltaje.

La referencia de 5 V del circuito anterior se utiliza en un amplificador de configuración no inversora, el cual se muestra en la figura 40, y se encarga de controlar el voltaje de activación y conversión en la fuente de corriente que se muestra en la figura 42, mediante la salida del

amplificador de la figura 40, representado por la salida (OUT), respecto al voltaje de entrada representado por (IN) que es una señal de control del usuario.

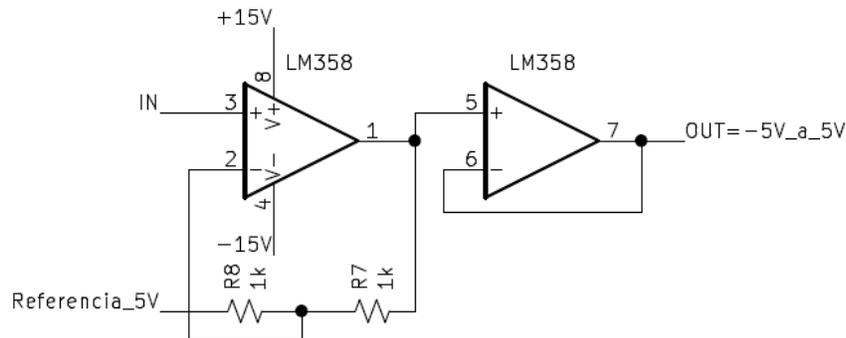


Figura 40) Circuito amplificador que funciona como escalador de voltaje lineal.

Se requiere como salida de voltaje (OUT) un rango de -5 V a 5 V con una entrada de voltaje (IN) de 0 a 5 V. Conociendo la ecuación de amplificación del circuito anterior, ecuación 29, podemos calcular la ganancia y las resistencias necesarias para cumplir con los parámetros de funcionamiento.

$$V_{out} = \left(\frac{R_7}{R_8} + 1 \right) \cdot V_{in} \quad (28)$$

Tomando en cuenta la ecuación de la pendiente, ecuación 30, y comparándola con la ecuación de amplificación, ecuación 29, tenemos que “y” es el voltaje de salida, “m” es la ganancia, “x” el voltaje de entrada y “b” comúnmente es tierra, pero en nuestro caso es la referencia de 5 V.

$$y = mx + b \quad (29)$$

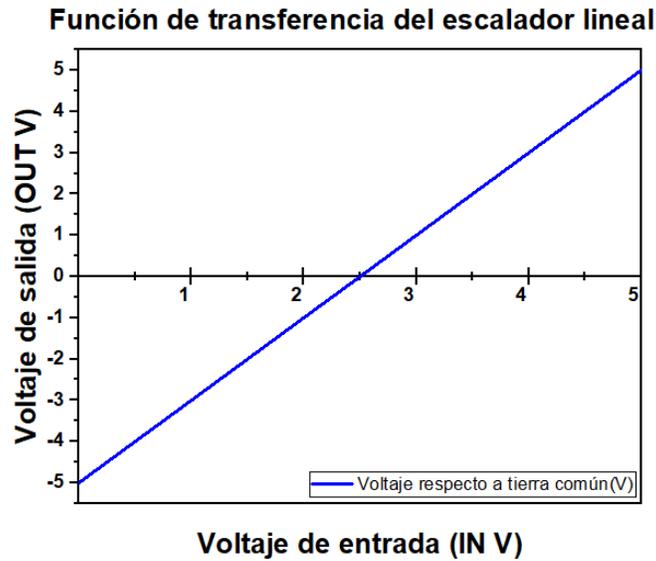


Figura 41) Rangos de voltaje de entrada y salida requeridos para la fuente de corriente de Howland.

La pendiente de la figura 41 está expresada como:

$$y = 2x - 5 \quad (30)$$

Por lo tanto, si la ganancia es 2 significa que los valores de las resistencias R_7 y R_8 de la figura 40 deben de ser iguales. Para que cumpla con la función de ganancia de la ecuación 32.

$$V_{out} = (2) \cdot V_{in} - 5 V \quad (31)$$

Con esta salida de voltaje se alimenta la fuente de corriente de la figura 42.

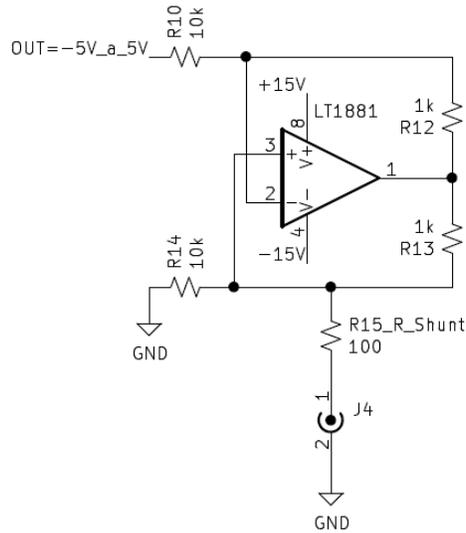


Figura 42) Circuito amplificador diferencial de transconductancia (Fuente de corriente de Howland).

Esta fuente tiene como función de trabajo la ecuación 33.

$$I_{out} = -\frac{V_{out}}{R_{10}} \quad (32)$$

En donde R_{10} y R_{14} deben de ser iguales y R_{12} y R_{13} 10 veces menores que R_{10} . J4 es la conexión para las puntas 1 y 4.

En la figura 43 se observa el circuito ensamblado en tablilla de circuitos en donde el caimán rojo corresponde a la conexión de la punta 1 y el caimán negro corresponde a la punta 4.

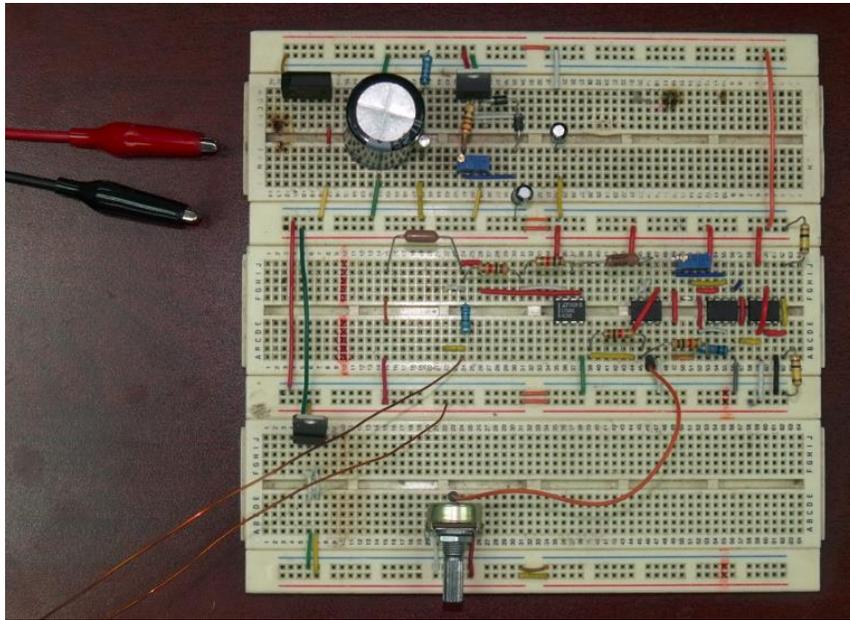


Figura 43) Circuito trazador de curvas I-V.

3.6 Diseño y fabricación de un sistema de atmósfera controlada

En la figura 44 se muestra el esquema general del sistema de control de gases para una cámara con atmósfera controlada.

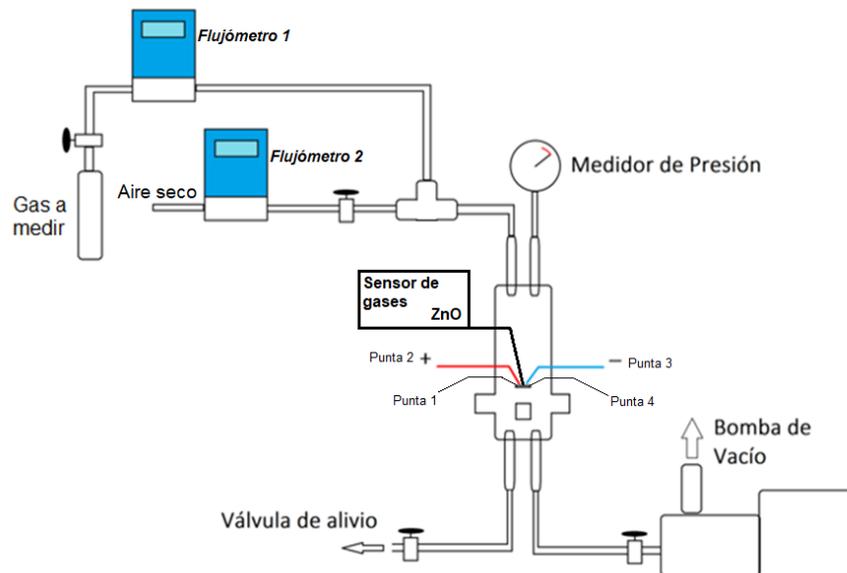


Figura 44) Diagrama esquemático del sistema para el control de gases.

El sistema consiste en la entrada de dos gases que se conectan en un punto de la línea para ingresar mezclados en la cámara de pruebas y sus caudales son regulados por flujómetros. El medidor de presión es utilizado para la extracción del aire y corroborar que se tenga un hermetismo adecuado en las mediciones.



Figura 45) Sistema de control de gases.

En la figura 45 se observa el sistema armado e instalado, este consta de una cámara de pruebas, la cual tiene un volumen aproximado de 445 c.c. fabricada con acero inoxidable 304. Dos flujómetros mecánicos de 100 sccm y 15 LPM, marca “Omega” e “INFRA” respectivamente, tal y como se observa en la figura 46. Los gases que inyectan al sistema son aire seco (80/20, nitrógeno/oxígeno) y oxígeno. La cámara además cuenta con una resistencia térmica, la cual regula su temperatura utilizando por un controlador térmico CN7800 marca “Omega”.



Figura 46) Conexiones de oxígeno, aire seco y medidor de presión.

Para sujetar las muestras de ZnO se diseñó y se fabricó en impresión 3D una porta muestras y sujeta agujas como se observa en la figura 47. En la sección de anexos de muestran detalles sobre la fabricación de dichas piezas.

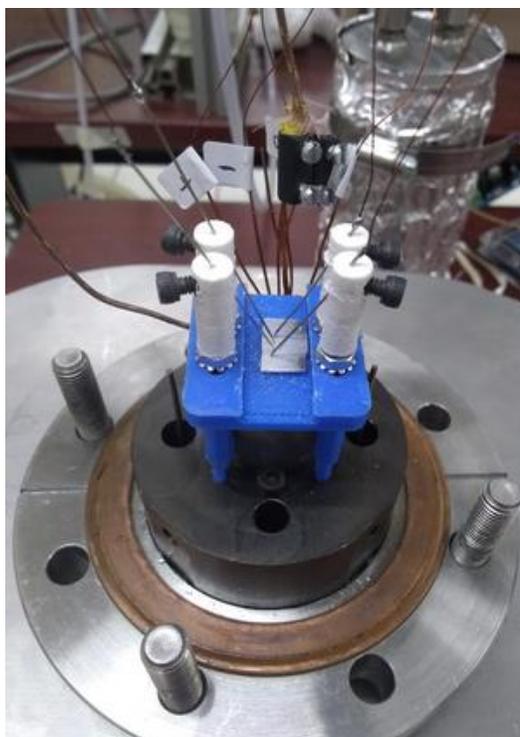


Figura 47) Porta muestras y porta agujas para sensores de gases.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Resultados y análisis de las AgNPs

4.1.1 Caracterización de tamaños de las AgNPs

Para la medición de tamaños de las AgNPs, se utilizó un sistema DLS marca “Zsizer nano” modelo “ZS” con un rango de medición de (0.3 nm a los 10 μm), que utiliza un láser rojo de 632.8 nm de 4 mW de potencia. Con esto se comprueba la variación de tamaños en las AgNPs respecto a su voltaje de operación durante su síntesis, resultando en AgNPs poli dispersas en agua destilada.

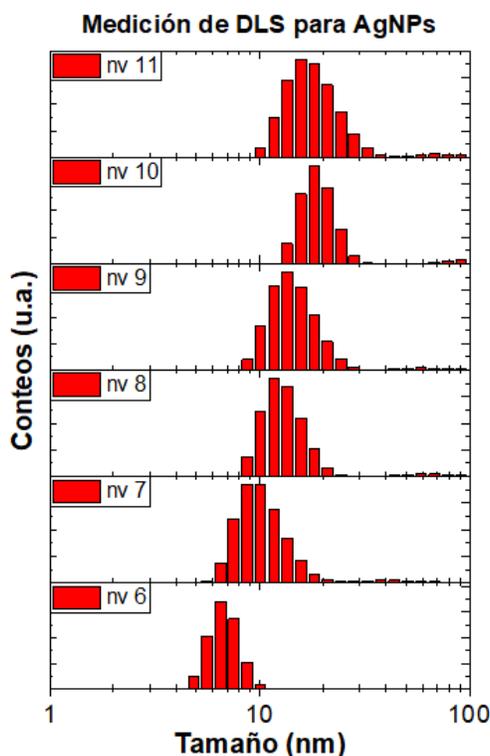


Figura 48) Tamaños de AgNPs de cada síntesis.

La figura 48 muestra los resultados obtenidos mediante la técnica de DLS, los tamaños obtenidos de las partículas para cada experimento. En la tabla 8 se exhibe la relación de tamaño como función del voltaje empleado en la síntesis.

Muestra	Voltaje (V)	Tamaño (nm)
<i>nv 6</i>	20	6.5
<i>nv 7</i>	22	10.1
<i>nv 8</i>	24	11.7
<i>nv 9</i>	26	13.5
<i>nv 10</i>	28	18.2
<i>nv 11</i>	30	18.2

Tabla 8) Relación tamaño de partícula contra voltaje de síntesis.

Comparando los resultados de DLS con el análisis de las curvas de corriente contra tiempo, que se observan en la figura 49, se aprecia una relación entre el tamaño de partícula sintetizada y la corriente entre los electrodos. Por lo que se concluye que a medida que se incrementa el valor de la corriente que se inyecta en el sistema (electrodos inmersos) mayores tamaños se obtendrán de partículas en las síntesis.

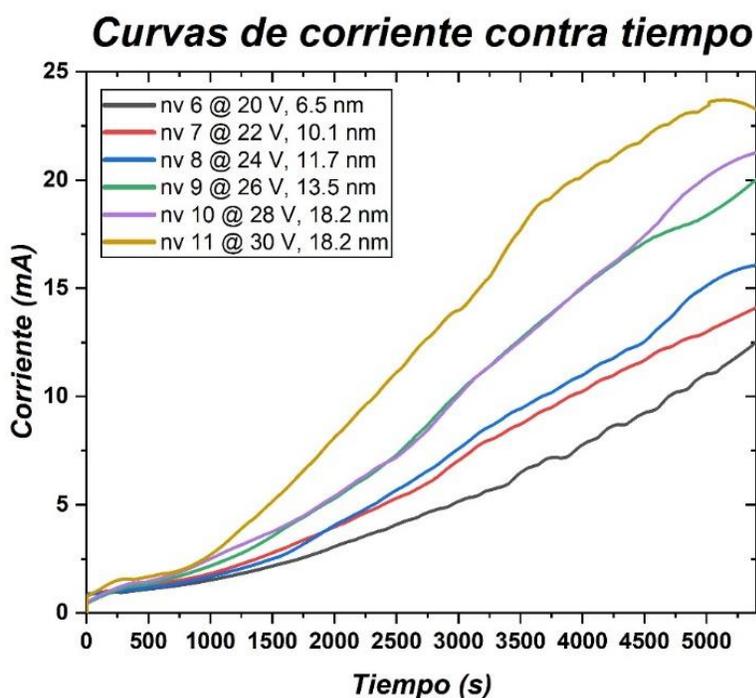


Figura 49) Gráfica de corriente contra tiempo de cada síntesis de AgNPs.

En la figura 50, se muestra una gráfica con los datos de la tabla 8, la cual presenta la tendencia en tamaño de partícula respecto al voltaje entre electrodos. La ecuación 34 modela una regresión lineal para la curva de la figura 50.

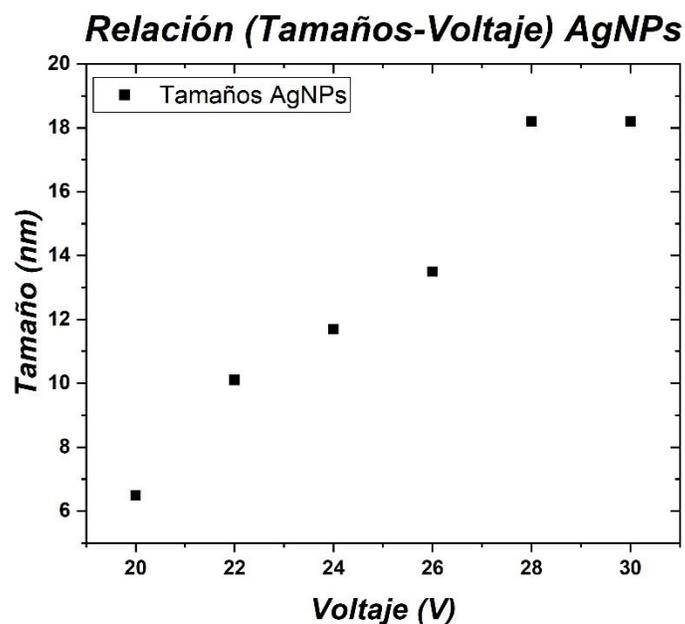


Figura 50) Relación tamaño voltaje de los experimentos de AgNPs.

$$\text{Tamaño}(nm) = 1.2086 \cdot V + 17.181 \quad (33)$$

4.1.2 Análisis del plasmón de resonancia de las AgNPs

Para las mediciones de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis marca “Thermo Scientific” modelo “Multiskan GO” con un rango que va desde los 200 – 1000 nm de longitud de onda. Durante la caracterización de las AgNPs por esta técnica, se empleó un intervalo de medición de 300 a 700 nm, que es en donde se localiza el plasmón de resonancia característico de las AgNPs. Las caracterizaciones de UV/Vis son realizadas con el fin de obtener las curvas características del plasmón de resonancia para las AgNPs.

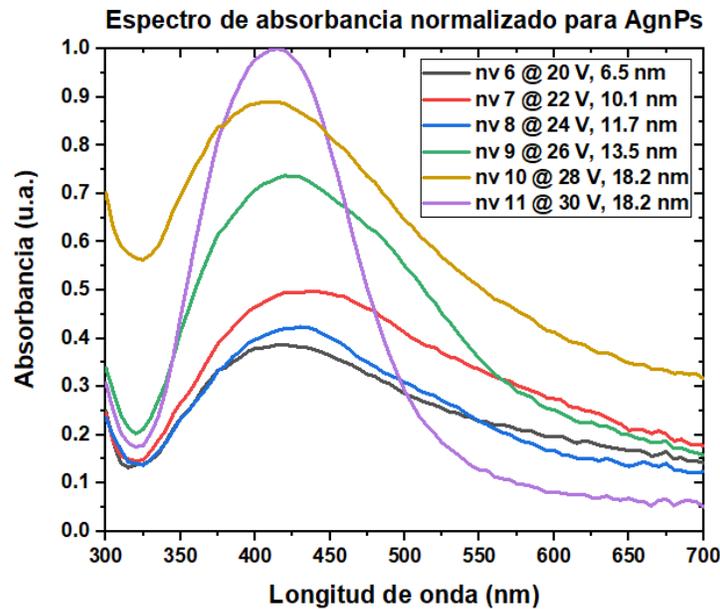


Figura 51) Espectro de absorción de los coloides de plata.

En la figura 50, se observa el espectro de absorción de los coloides de AgNPs. Estas curvas muestran el plasmón de resonancia característico de AgNPs. Para el experimento nv 10 de la síntesis de AgNPs se encontró un plasmón de resonancia a una longitud de onda de 404 nm, mientras que para el experimento nv 11 se localizó en 413 nm y 433 nm para el experimento nv 7. Se observa una correspondencia entre la absorción de las AgNPs de acuerdo a su tamaño y concentración [41].

La figura 49 muestra la gráfica de concentraciones para los coloides de AgNPs de cada experimento realizado. Dichos valores fueron calculados por medio de la ecuación de Faraday para la electrolisis, con el fin de conocer a que experimento corresponde la mayor concentración de AgNPs para incorporar en el ZnO.

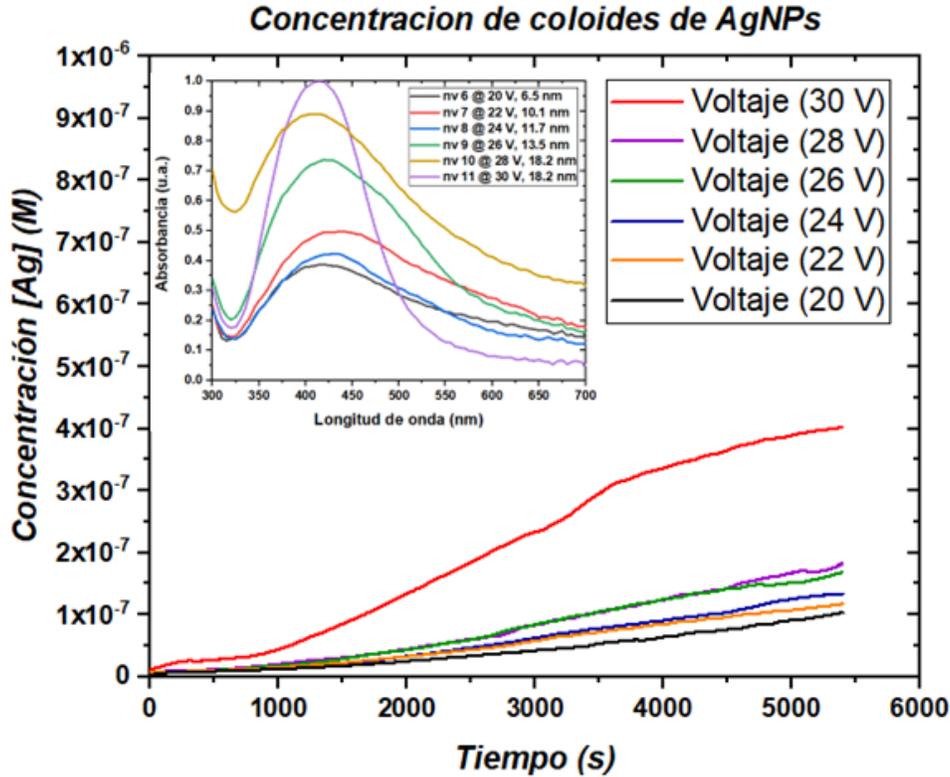


Figura 52) Curvas de concentración respecto al tiempo en Moles para los coloides de AgNPs.

La ecuación 34 nos permite estimar la cantidad de plata utilizada durante una síntesis por electrolisis, gracias a los datos obtenidos de la corriente a través de los electrodos de cada experimento. Se considera el peso molar de la plata y se calcula la carga de los electrodos durante la síntesis por medio de las gráficas de corriente contra tiempo que se observan en la figura 49. F es la constante de Faraday que se describe como la cantidad de electrones en un mol por la carga del electrón: $F = e \cdot N_A = (1.6 \times 10^{-19} C)(6.022 \times 10^{23} mol^{-1}) = 96485.33 \frac{C}{mol}$ y “ z ” es la cantidad de electrones que pierde cada ion de plata, en este caso solo 1.

$$m = \frac{Q \cdot (P.M.)}{F \cdot z} \quad (34)$$

El experimento que mejor características presentó para la incorporación de AgNps fué la prueba nv 11, de acuerdo con las caracterizaciones de absorbancia, dispersión de luz y concentración de coloides. Este experimento fue el que se consideró para las futuras mediciones descritas a continuación.

4.2 Resultados y análisis de las películas activas de ZnO

4.2.1 Análisis superficial de las películas de ZnO

Los estudios de morfología de las muestras de ZnO se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en un sistema JEOL JSM 5300, acoplado con un analizador dispersivo de energía con un voltaje de operación de 20 kV y 10^{-6} Torr de presión. Con el objetivo de implementar en la incorporación de AgNPs a la muestra que presentara nanovarillas en la superficie del material, debido a que esta estructura fue la elegida en este trabajo de investigación.

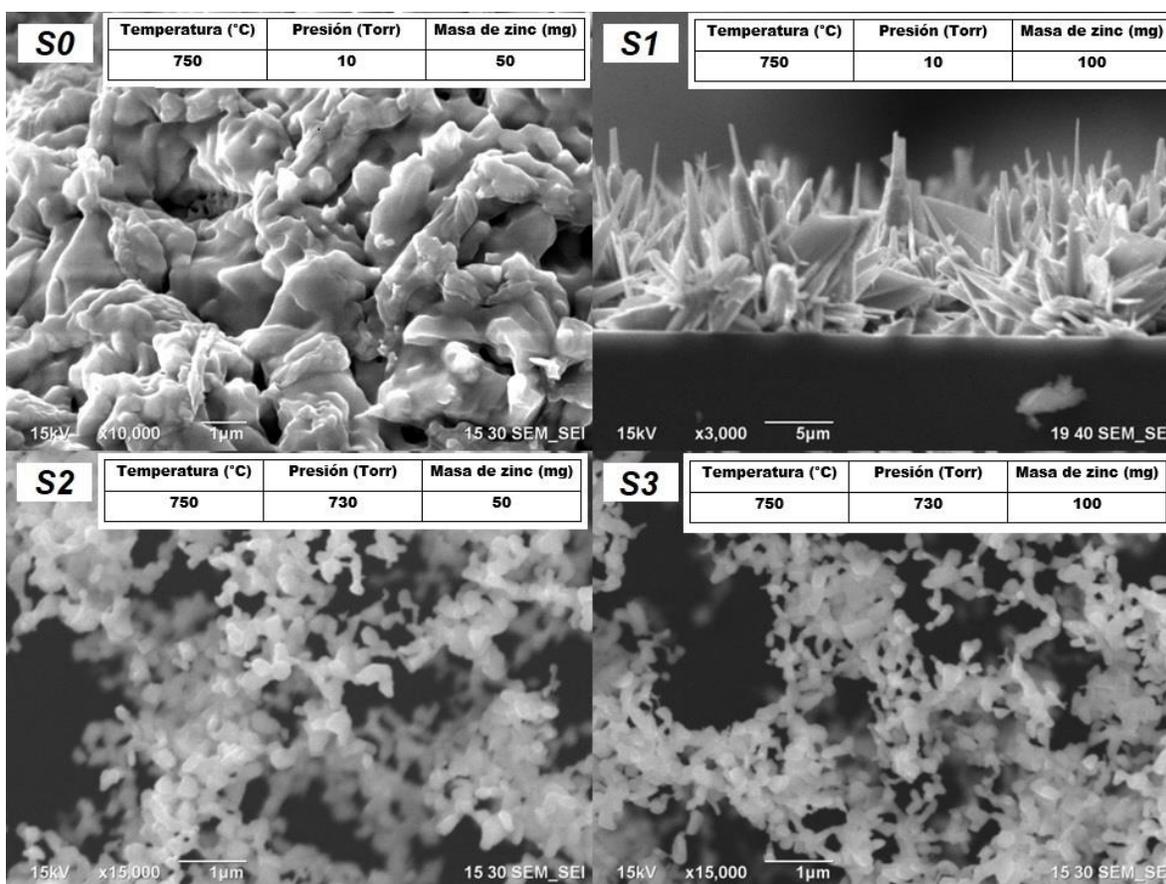


Figura 53) Imágenes SEM de las muestras sintetizadas a baja temperatura.

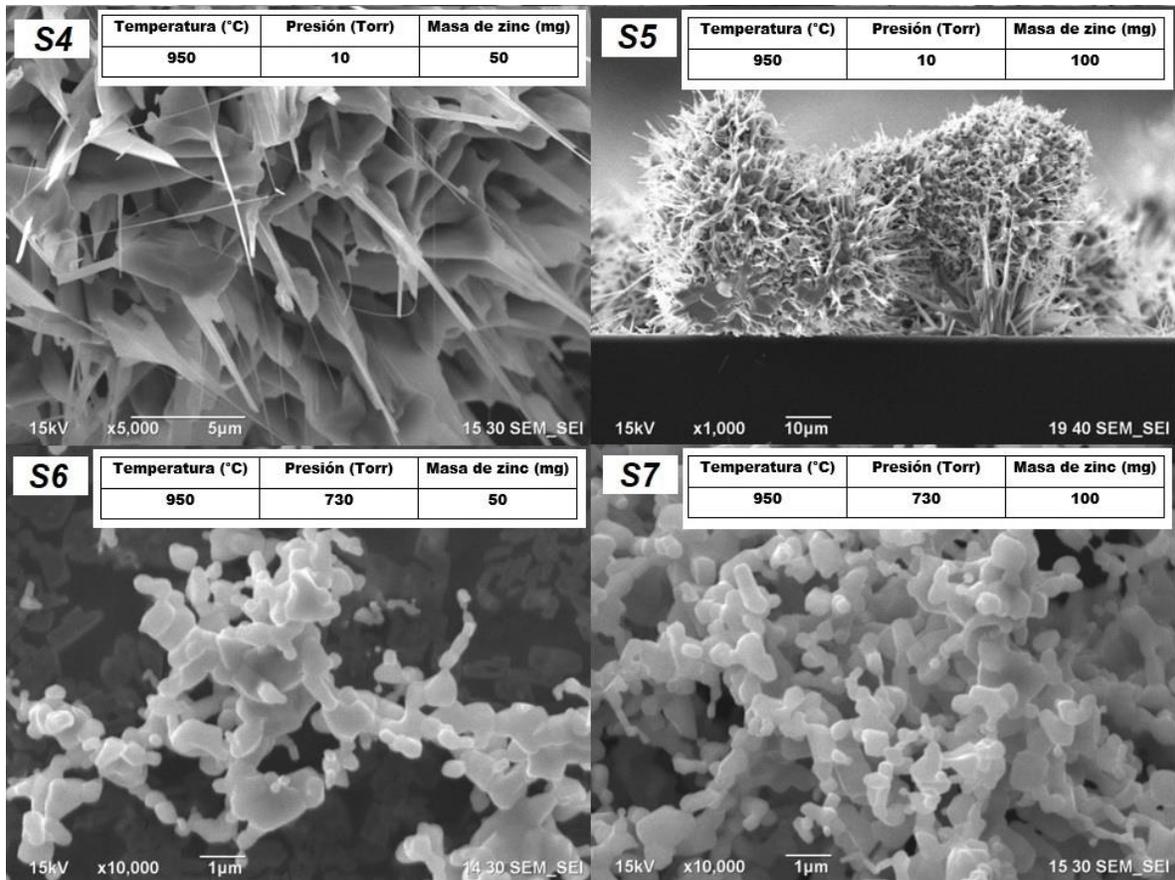


Figura 54) Imágenes SEM de las muestras sintetizadas a alta temperatura.

En las figuras 52 y 53 se muestra la morfología superficial para cada experimento, revelando variaciones de estructuras tipo nanodendritas o nanovarillas, así como diferentes tamaños para cada estructura. Con estas imágenes se obtuvo la tabla 9, en donde se expresa numéricamente la morfología encontrada. Representando la presencia de nanovarillas con un “1” y la presencia de nanodendritas con un “0”. Además, incluye los tamaños de estas estructuras respecto a los parámetros de cada experimento, estandarizando así dos morfologías y diferentes tamaños para el sistema CVD con los parámetros de síntesis propuestos.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Presión (Torr)</i>	<i>Masa de zinc (mg)</i>	<i>Morfología (Nanovarillas)</i>	<i>Tamaños (nm)</i>
<i>S0</i>	750	10	50	0	1743.2
<i>S1</i>	750	10	100	1	335.42
<i>S2</i>	750	730	50	0	243.06
<i>S3</i>	750	730	100	0	215.18
<i>S4</i>	950	10	50	1	126.1
<i>S5</i>	950	10	100	1	442.53
<i>S6</i>	950	730	50	0	437.08
<i>S7</i>	950	730	100	0	435.54

Tabla 9) Resultados de los experimentos factoriales de la síntesis de ZnO por CVD.

En la figura 55, se muestra las gráficas de efectos principales que exhiben la relación de estructura respecto a los parámetros de síntesis con el sistema CVD. A partir del análisis de la figura 55 se concluye que el parámetro más importante es la presión del sistema, la cual corresponde a la recta con mayor pendiente de todas las variables consideradas. De acuerdo a los resultados anteriores, se considera que para obtener nanovarillas en el sistema CVD, se requiere que sean masas de 100 mg de zinc, temperaturas de 950 °C y que sean síntesis a presiones de 10 Torr, con lo cual se obtiene la estructura que se busca en este trabajo de investigación.

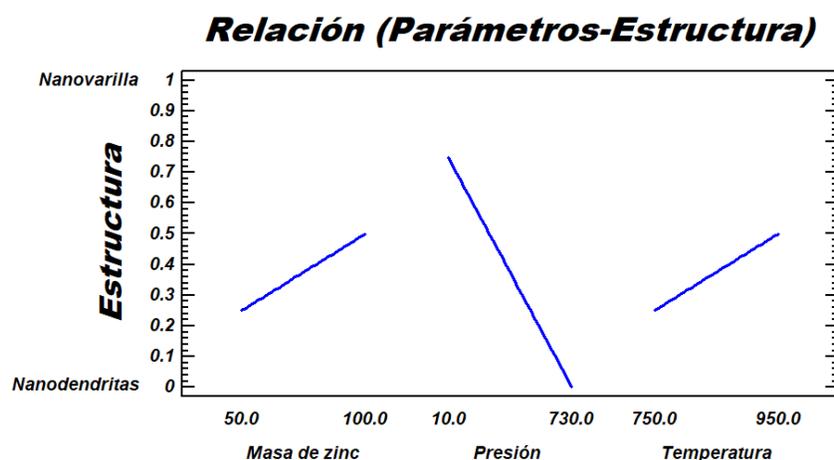


Figura 55) Gráfico de efectos principales de la relación parámetros estructura de la síntesis de ZnO por medio del sistema CVD.

La figura 56 muestra la cantidad de morfologías posibles entre nanodendritas y nanovarillas modificando los valores en los parámetros de síntesis. La ecuación 36 representa el modelo matemático que corresponde a este diseño experimental para el sistema CVD descrito, utilizando distintos parámetros de síntesis.

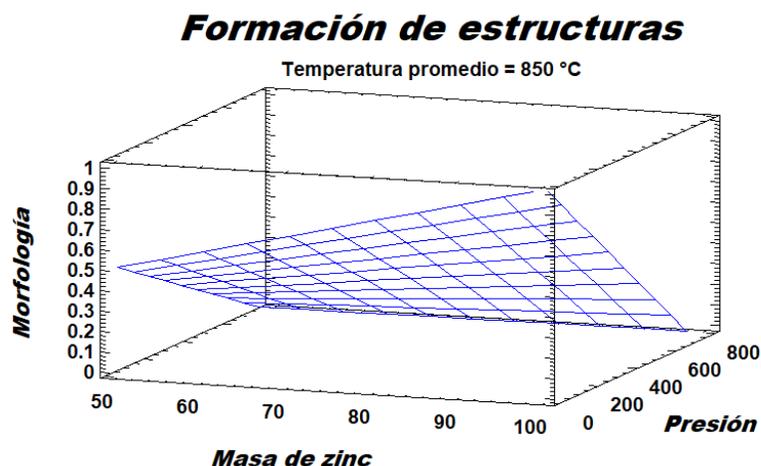


Figura 56) Formación de estructuras variando los valores en los parámetros.

$$\begin{aligned}
 Estructura = & -5.342 + 0.053 * mg + 0.003 * Torr + 0.006 * ^\circ C - 0.000014 \\
 & * mg * Torr - 0.00005 * mg * ^\circ C - 0.0000035 * Torr * ^\circ C \quad (35)
 \end{aligned}$$

Los tamaños de estructuras se ven influenciados de igual manera por los parámetros de síntesis, sin que exista alguna variable dominante sobre ellas. Sin embargo, la figura 57 nos

indica que empleando menores masas de zinc, menores presiones y temperaturas bajas se crean estructuras más grandes.

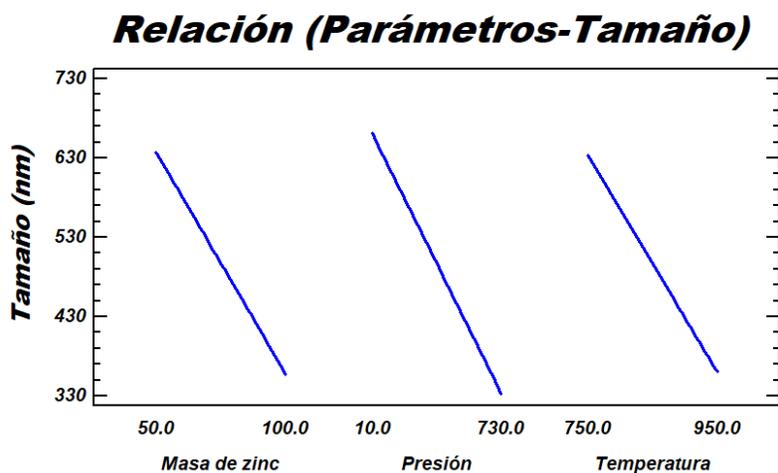


Figura 57) Gráfico de efectos principales de la relación parámetros tamaño de la síntesis de ZnO por medio del sistema CVD.

La figura 58 muestra los posibles tamaños de nanodendritas y nanovarillas modificando los valores en los parámetros de síntesis. La ecuación 37 modela la estructura resultante entre nanodendritas y nanovarillas en una síntesis por medio del sistema CVD utilizando distintos parámetros de síntesis.

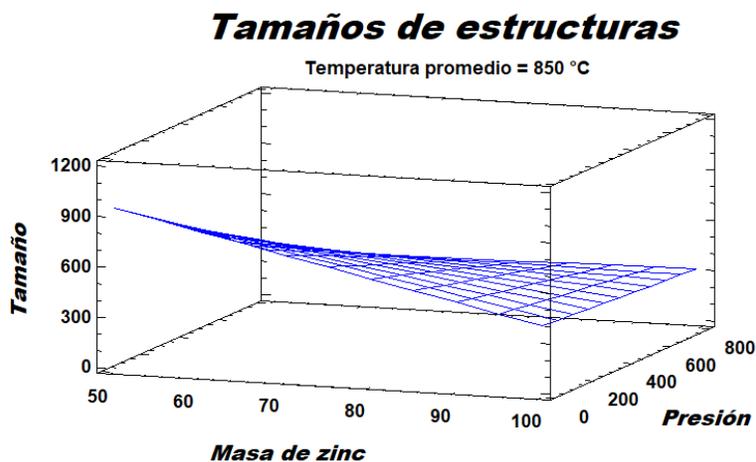


Figura 58) Crecimiento de tamaños variando los valores en los parámetros.

$$\begin{aligned} \text{Tamaño} = & 10341.4 - 85.45 * mg - 7.24 * Torr - 10.41 * ^\circ C + 0.015 * mg \\ & * Torr + 0.087 * mg * ^\circ C + 0.0066 * Torr * ^\circ C \end{aligned} \quad (36)$$

Al analizar las imágenes mediante la técnica de microscopía de barrido, SEM, la muestra S1 fue elegida para desarrollar los experimentos y caracterizaciones posteriores. En esta muestra de ZnO, se deposita por lo menos dos veces sobre el mismo sustrato empleando la misma metodología y parámetros de síntesis. En esta película se presentan estructuras de nanovarillas, necesarias en este trabajo de investigación.

4.2.2 Caracterización óptica de la emisión característica del ZnO

Para las mediciones de fotoluminiscencia, se utilizó un láser clase B marca “Kimmon” de He-Cd con una longitud de onda de 325 nm, con una potencia de 200 mW y un fotodetector marca “Ocean Optics” modelo “USB4000”, con rango de detección desde los 200 – 1100 nm, con una resolución de 0.1 a 10 nm de Anchura a media altura (FWHM).

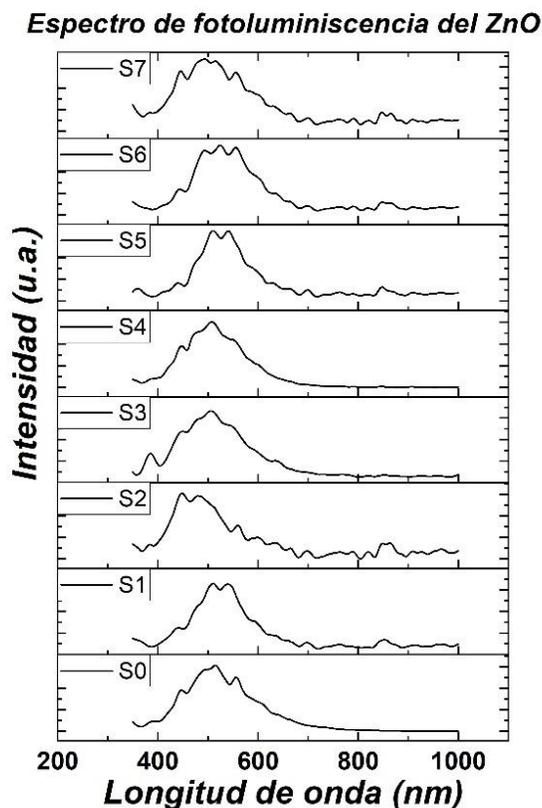


Figura 59) Espectro de fotoemisión característico del ZnO.

En la figura 59, se muestran los espectros de emisión característicos de la fotoluminiscencia del ZnO para cada experimento factorial. En todas las muestras se presentan picos en la región de los 500 nm de longitud de onda, provocados por las vacancias de oxígeno en la superficie del material. Se observan además ligeros corrimientos en los picos que se deben a la oxidación controlada del metal respecto a las diferentes masas de zinc empleadas en los experimentos. Esto es un dato a favor para el uso de la muestra S1 como un posible sensor de gases, en particular de oxígeno, debido al funcionamiento del material en este tipo de dispositivos.

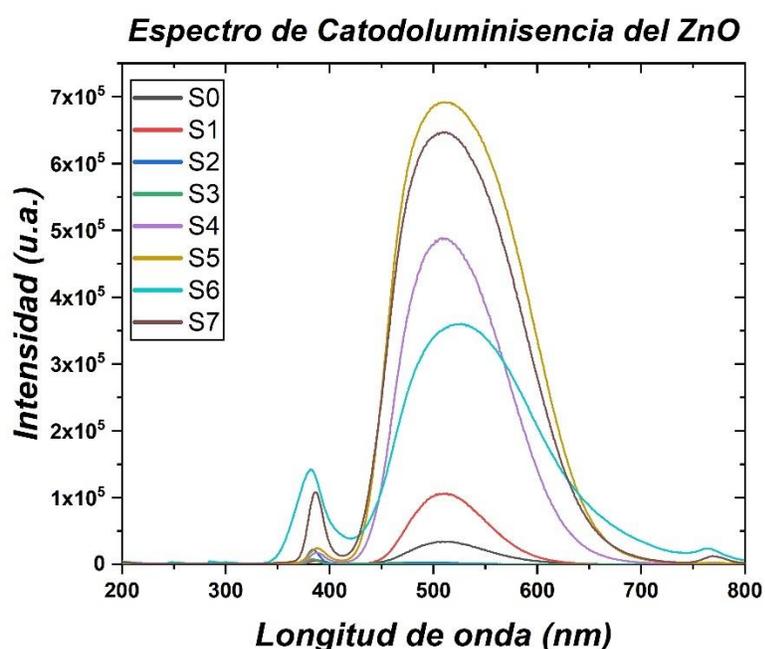


Figura 60) Espectro de catodoluminiscencia característico del ZnO.

En la figura 60, se muestran los espectros de emisión característicos de catodoluminiscencia del ZnO para cada experimento factorial. De igual manera que se exhibe en las caracterizaciones de PL, todas las muestras presentan picos en un valor de longitud de onda 500 nm, producidos por las vacancias de oxígeno a profundidades distintas de la película activa.

4.3 Caracterización de las AgNPs depositadas en ZnO

Microscopía de fuerza atómica

Para determinar la topografía de las partículas depositadas, se utilizó un equipo AFM marca “JEOL” modelo “JSPM-4210”.

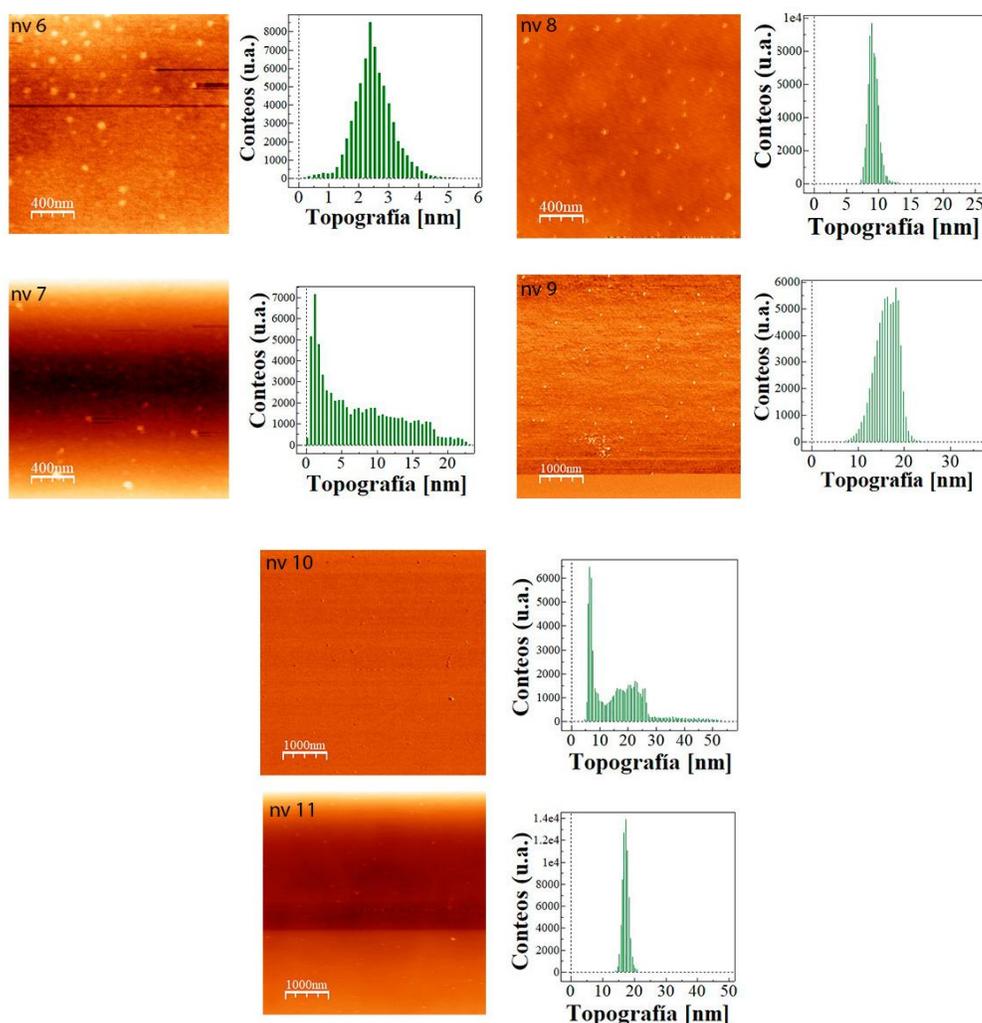


Figura 61) Imágenes de AFM mostrando la topografía de las AgNPs incorporadas sobre sustratos de silicio.

En la figura 61, se presenta la topografía de un sustrato de silicio con AgNPs incorporadas en su superficie. Se utilizó esta técnica de caracterización sobre este sustrato para confirmar el transporte físico de las AgNPs llevado a cabo mediante la técnica de micro-aspersión. Es importante mencionar que no se observa alguna aglomeración debida a la incorporación de las AgNPs. Se observa en las muestras nv 6, nv 7, nv 8 y nv 9, que su morfología es casi

esférica. En las muestras nv 10 y 11 la topografía muestra valores muy similares a los ya mencionados mediante la técnica DLS. Como resultado, la muestra nv 11 se seleccionó como el coloide que mejor soporta la incorporación en términos de topografía [111]. En la figura 62 se observa la muestra S1 de ZnO y AgNPs/ZnO.

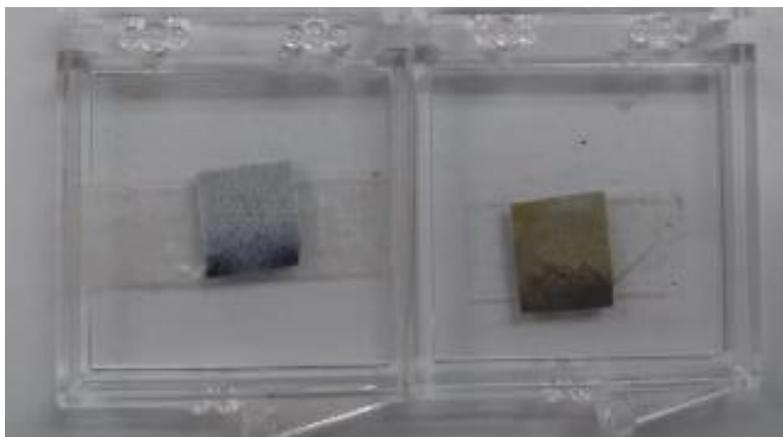


Figura 62) Muestra de ZnO (izq) y AgNPs/ZnO (drch).

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Empleando la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), fue posible determinar los estados de oxidación de los elementos en la muestra S1 con y sin AgNPs. Lo anterior, para demostrar la presencia de AgNPs incorporadas en la superficie del ZnO transportadas por la técnica de micro-aspersión previamente analizada. Para eso, se utilizó un equipo de espectroscopía K-Alpha marca “Thermo Scientific” con una fuente de rayos X proveniente de un monocromador de $AlK\alpha$, con un área de análisis $400 \mu m^2$. Antes de iniciar las mediciones, se realizó una limpieza de la muestra con una erosión de la superficie utilizando iones de argón de 1 kV por 15 s, para eliminar impurezas superficiales. Para la calibración, se tomó el pico C 1s en 284.6 eV. Se llevaron a cabo dos tipos de resoluciones al momento de realizar las mediciones. La primera es un mapeo general para determinar todos los elementos presentes en las muestras con y sin AgNPs. En la segunda, se llevaron a cabo medidas de alta resolución, las cuales consisten en realizar un

análisis para cada elemento empleando una velocidad más baja en el detector. Para así obtener información más detallada sobre cada elemento en particular sobre la muestra.

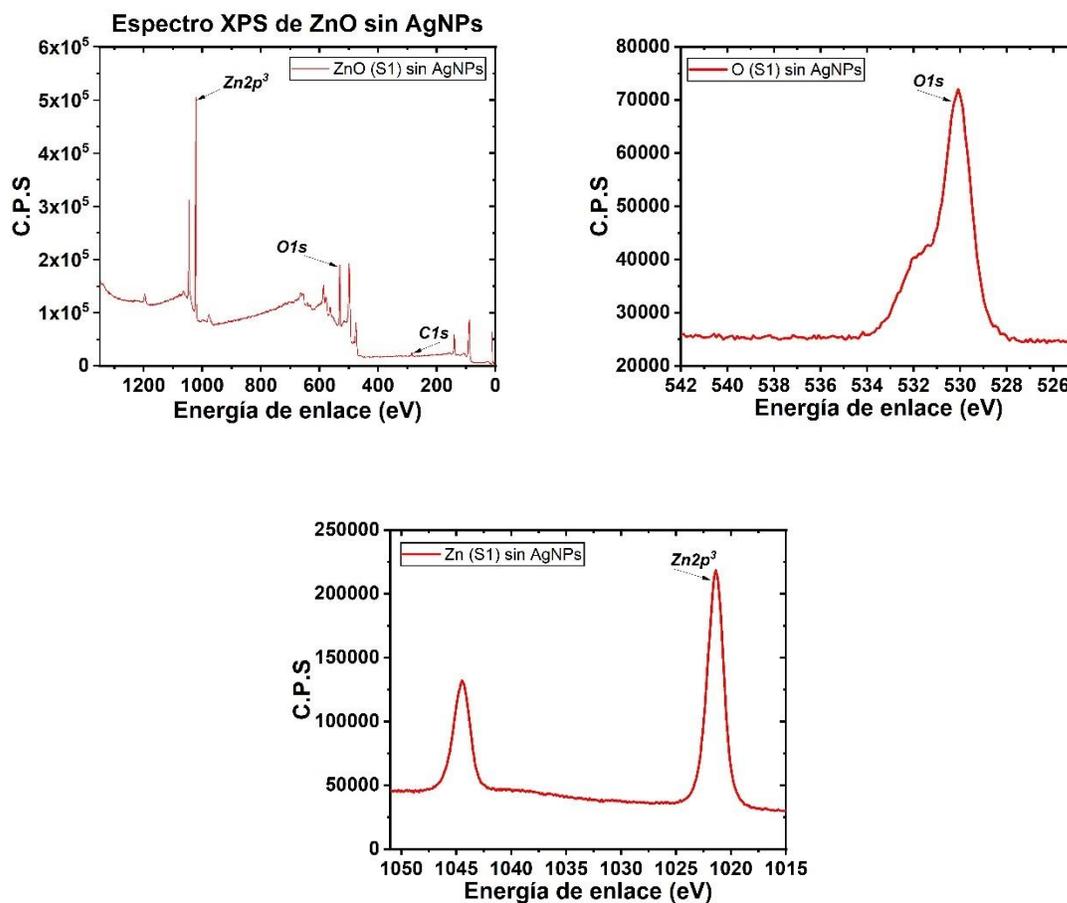


Figura 63) Espectro de XPS muestra S1 sin AgNPs.

La figura 63 exhibe el espectro de XPS para la muestra S1, la cual no contiene AgNPs. En los espectros se puede observar la presencia de zinc con una energía de enlace característica de 1021.83 eV y para el oxígeno con una energía de enlace de 141 eV. Estas gráficas fueron tomadas como referencia para el posterior análisis de muestras con AgNPs.

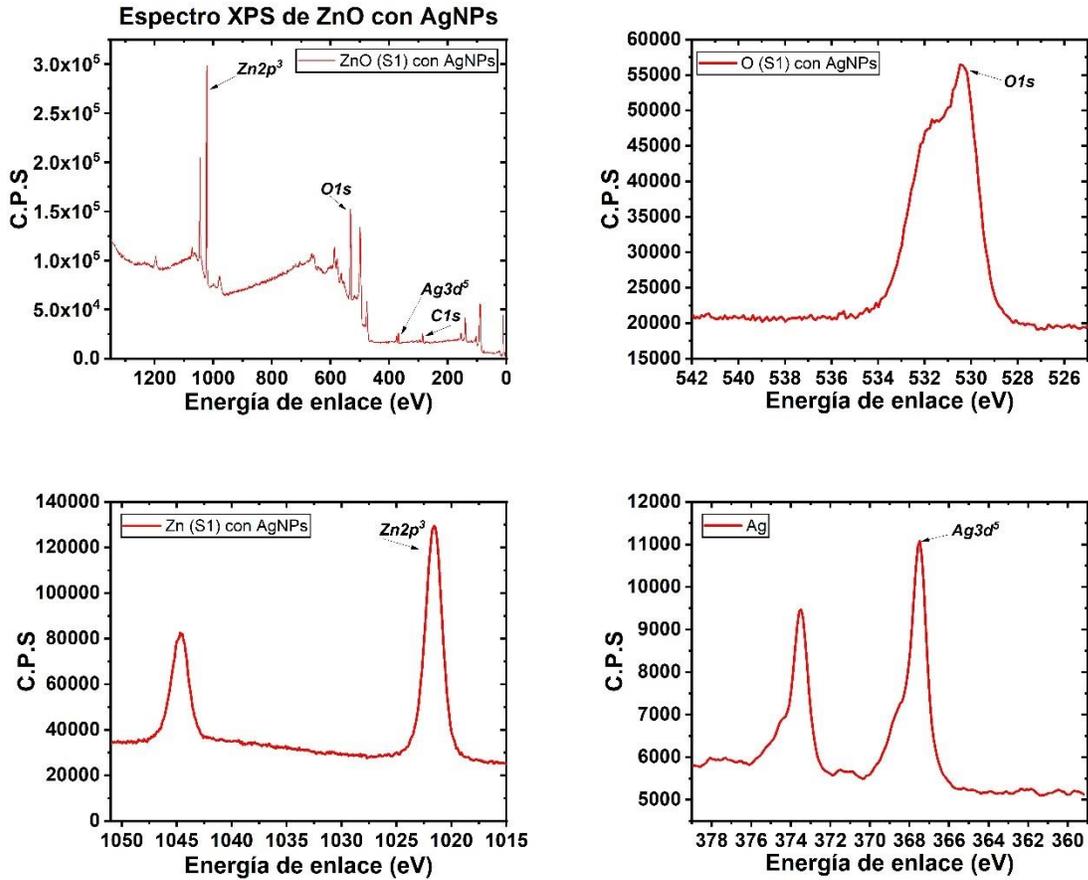


Figura 64) Espectro de XPS muestra S1 con AgNPs (AgNPs/ZnO).

En la figura 64, se presenta el espectro de XPS de la muestra S1 con AgNPs. Se puede observar la presencia de zinc con una energía de enlace característica de 1021.83 eV, de 141 eV correspondiente a la energía de enlace del oxígeno e y de 118 eV para plata. Con las mediciones de XPS se demuestra la presencia superficial de plata incorporada por medio de la técnica de micro-aspersión.

La composición química de los compuestos se obtuvo mediante el sistema JEOL JSM 5300, acoplado un analizador dispersivo de energía con un voltaje de operación de 20 kV y 10^{-6} Torr de presión al sistema SEM. Llevando a cabo estudios de distribución de cada elemento presente en la muestra, estudio conocido como “*mapping*” o mapeo, por su traducción del inglés.

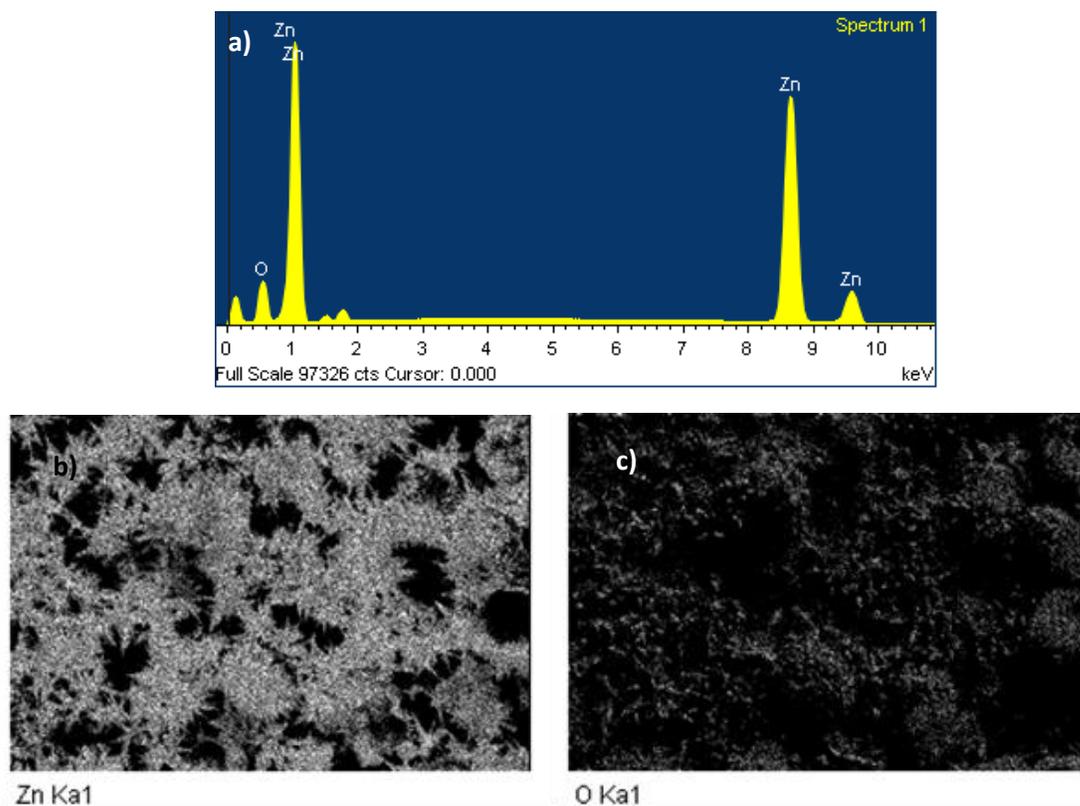


Figura 65) Espectros de EDS, muestra S1 sin AgNPs.

En la figura 65-a), se despliega una grafica característica de EDS para la muestra de ZnO (S1) sin AgNPs incorporadas en su superficie. La figura 65-b) muestra el análisis elemental de zinc y en la figura 65-c) se presenta el análisis elemental de oxígeno en el material, en donde los puntos blancos representan la presencia del elemento en cuestión. Esta caracterización química es utilizada como referencia para establecer la incorporación de AgNPs.

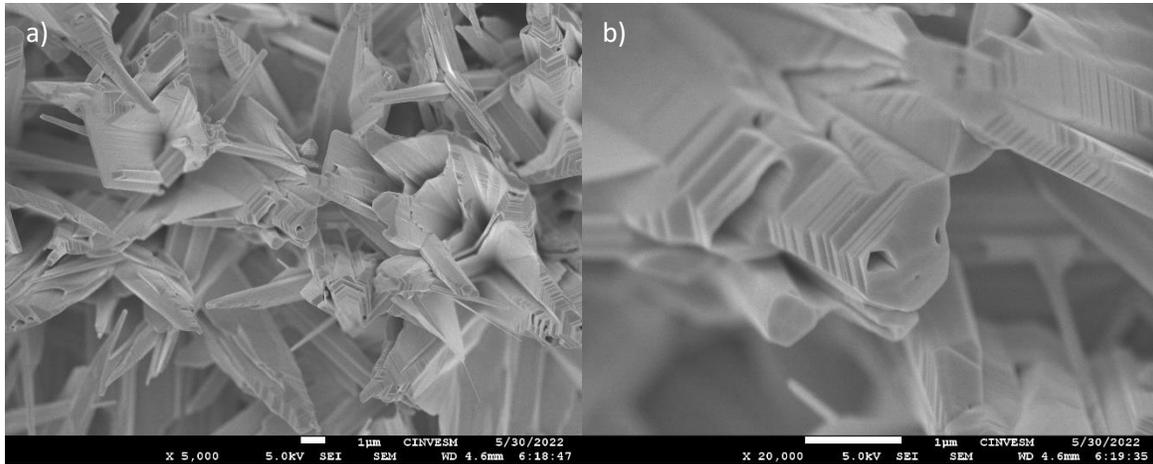


Figura 66) Imágenes SEM de la muestra S1 sin AgNPs.

La figura 66 es una imagen SEM de la muestra S1 de ZnO, en donde se aprecia la morfología de nanovarillas sin AgNPs, estas imágenes son evidencia de como se ven los depósitos sin y con AgNPs por medio de SEM.

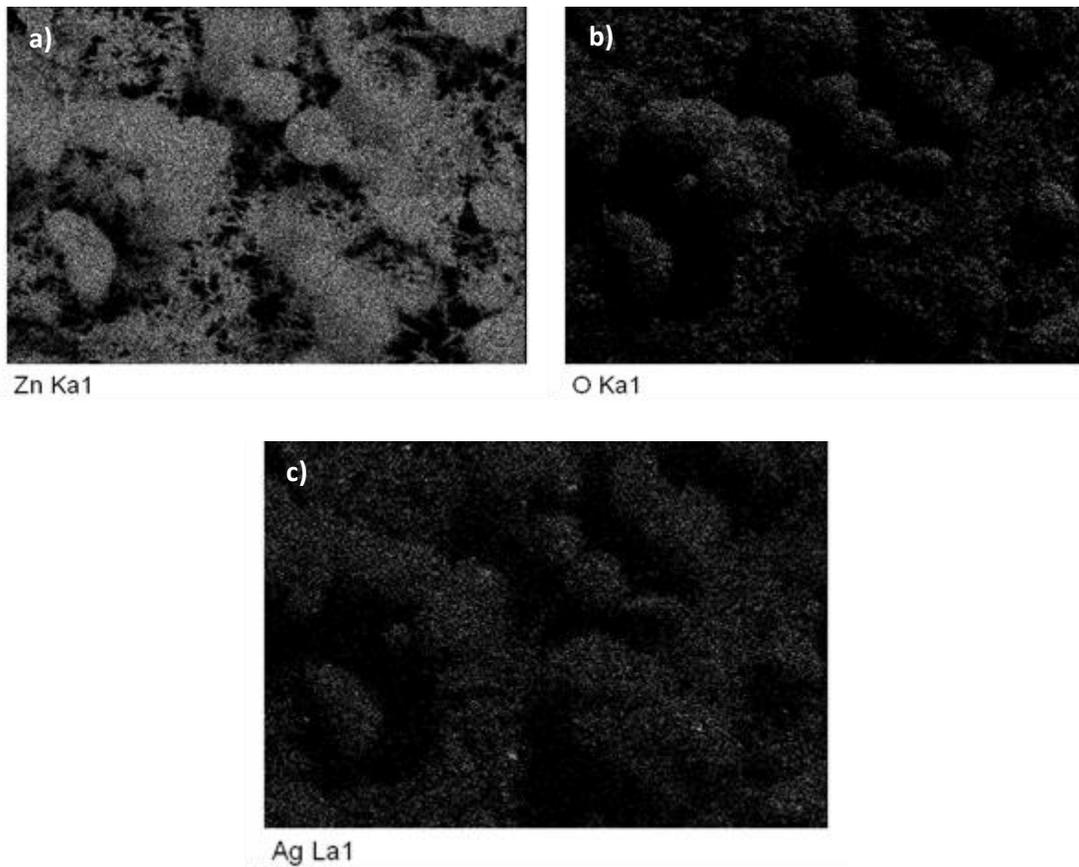


Figura 67) Espectros de EDS, muestra S1(AgNPs/ZnO).

En la figura 67, se presenta el mapeo de EDS para la muestra de ZnO (S1) con AgNPs incorporadas en su superficie. En la figura 67-a) se muestra el mapeo elemental de zinc, en la figura 67-b) se observa el mapeo de oxígeno en el material y en la figura 67-c) se demuestra en el análisis elemental la presencia de plata sobre la muestra de ZnO, en donde los puntos blancos representan la presencia del elemento en cuestión. Para finalizar con esta sección de incorporación, se muestra en la figura 68, imágenes SEM de nanovarillas de ZnO de la muestra S1 con AgNPs incorporadas en la superficie de la estructura. Los valores del tamaño son similares a los encontrados por AFM en silicio y por DLS en coloides.

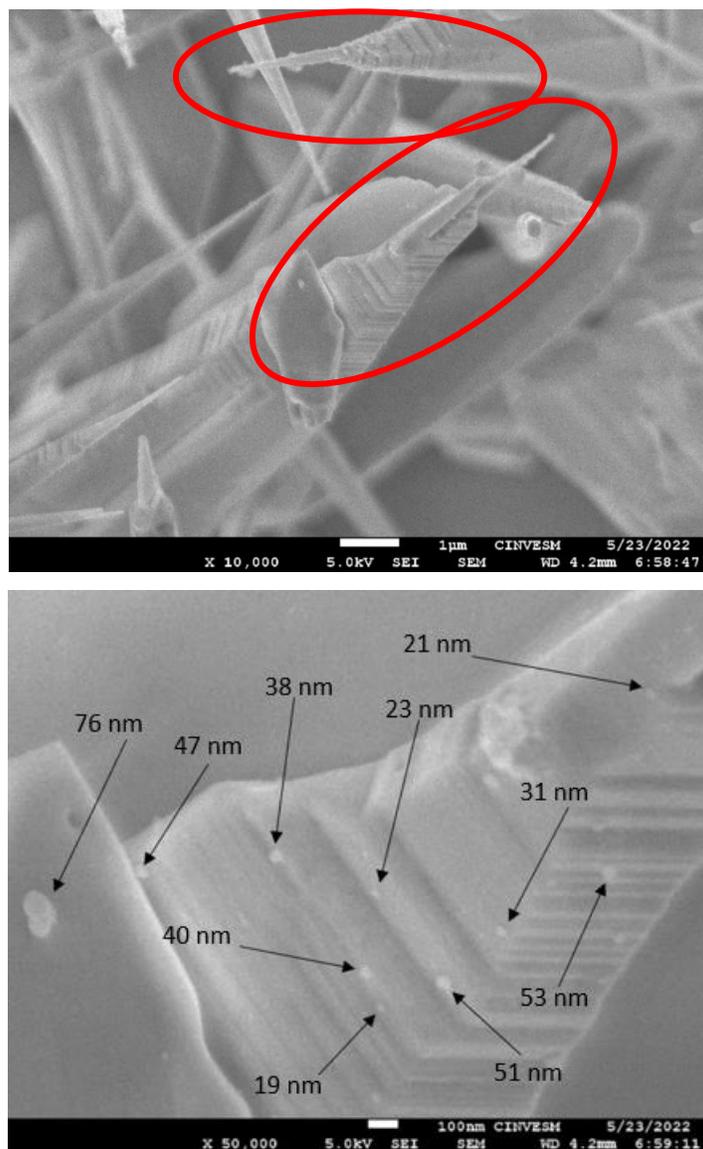


Figura 68) Imágenes SEM de la muestra S1 con AgNPs.

4.4 Caracterización eléctrica de las películas activas de ZnO

Para las mediciones eléctricas de 4 puntas colineales se utilizó el equipo de caracterización eléctrico Keithley 4200, el cual se muestra en la figura 69.



Figura 69) Equipo de caracterización eléctrica Keithley 4200 (izq), estación de trabajo con micro manipuladores y microscopio óptico (drch).

En la figura 70 se observa la manera la cual se colocaron las puntas de medición. Estas puntas son agujas de tungsteno marca “Probing Solution, Inc”, las cuales tienen un radio de punta de $0.6 \mu\text{m}$ y están separadas entre si con 0.75 mm de distancia.

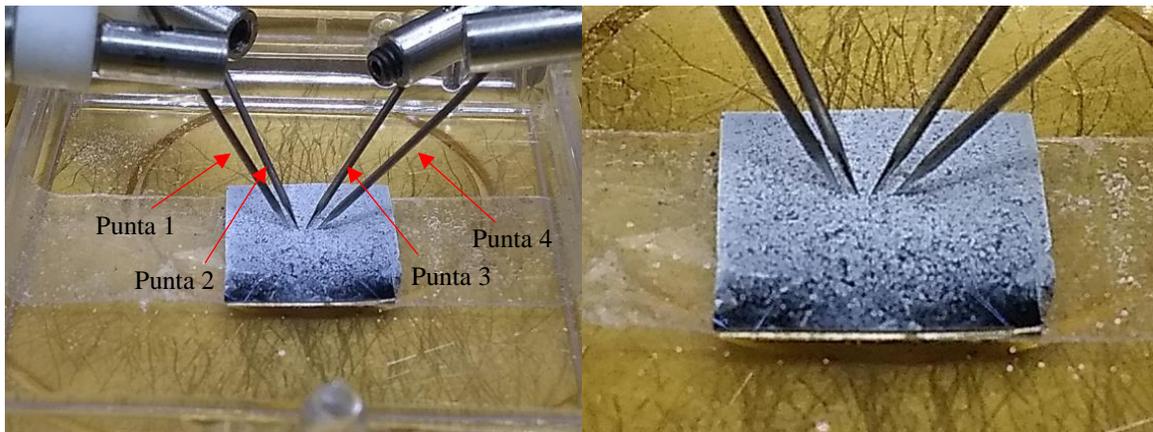


Figura 70) 4 puntas colineales en ZnO.

La inyección de corriente por medio del sistema es por la punta 1, las puntas 2 y 3 son programadas a fin de detectar diferencias de potencial y la punta 4 es programada a fin de ser tierra común entre las puntas.

En la figura 71 se presenta una gráfica de resistencia contra tiempo para una película de ZnO sin AgNPs, a la cual, se le inyectaron 10 μA por la punta 1 al momento de generar las pulsaciones. Esta gráfica es utilizada como referencia para conocer la resistencia base del material y poder compararse con las curvas I-V de ZnO y AgNPs/ZnO. Los resultados de esta grafica nos indican que el material presenta resistencias en el orden de los kilos ohms.

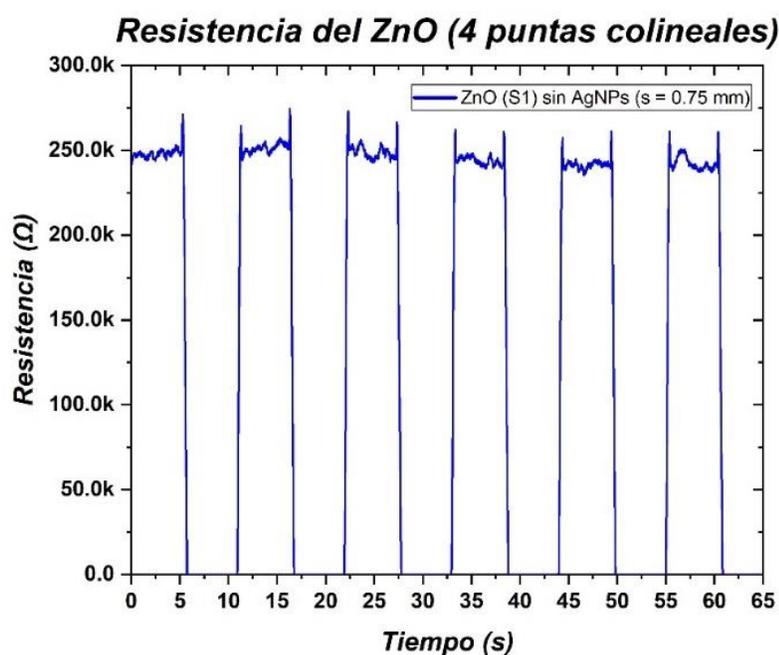


Figura 71) Resistencia de la muestra S1 con pulsaciones de 10 μA .

En la figura 72 se presentan las curvas de I-V para películas de ZnO y AgNPs/ZnO, estas películas fueron medidas en momentos distintos del día, debido a que en el sistema Keithley

4200 no se puede controlar la atmósfera circundante a las muestras. Aun así, las mediciones 1 y 2 se realizaron en el mismo momento del día y las mediciones 3 y 4 en otro.

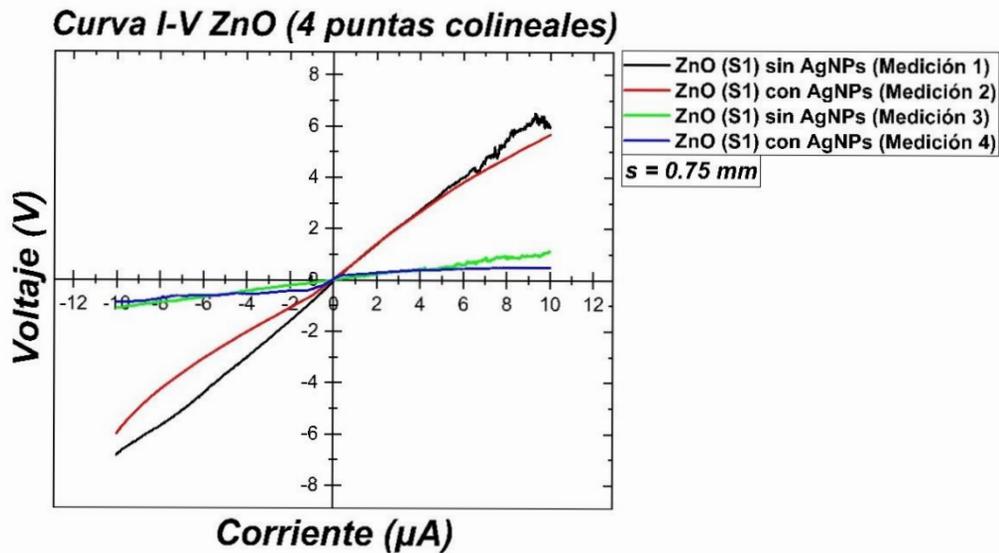


Figura 72) Curvas I-V de la muestra S1 con y sin AgNPs.

Con los datos que proporciona la figura 72, se obtuvo la resistencia eléctrica del material a 2.25 mm entre la punta 1 y la punta 4, considerándolas como puntas inyectoras de corriente. Con las características de las películas activas y las posiciones de las puntas, se obtuvo un estimado del factor de corrección, F. El valor de la medición 1 de resistividad no contempla el factor de corrección, mientras que la resistividad 2 la considera. Ambas resistividades son un promedio obtenido de las curvas I-V de cada medición. El comportamiento observado para cada película nos indica que el material que contiene AgNPs será menos resistivo, en al menos 17.88 %.

Medición	Resistencia	F	Resistividad 1	Resistividad 2	$\Delta R\%$	$\Delta k\Omega\cdot cm\%$ 2
1	711.9 k Ω	0.026	335 k $\Omega\cdot cm$	8.72 k $\Omega\cdot cm$	-17.46 %	-17.88 %
2	587.6 k Ω		275 k $\Omega\cdot cm$	7.16 k $\Omega\cdot cm$		
3	110.4 k Ω		53 k $\Omega\cdot cm$	1.38 k $\Omega\cdot cm$	+27.71 %	+52.17 %
4	141 k Ω		81 k $\Omega\cdot cm$	2.1 k $\Omega\cdot cm$		
Ecuación	$R = \frac{V}{I}$	$F = F_1 F_2 F_3$	$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}$	$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I}$	-	-

Tabla 10) parámetros eléctricos de las curvas de I-V del ZnO y AgNPs/ZnO.

Capítulo 5. Conclusiones

Al evaluar ópticamente las propiedades de las AgNPs, mediante las técnicas de dispersión dinámica de la luz y absorbancia, en las regiones ultravioleta-visible, pudimos determinar el tamaño de partícula, mostrando una tendencia lineal del tamaño de partícula respecto al voltaje de operación. Al analizar óptica, química y morfológicamente los resultados de los experimentos factoriales de las síntesis de ZnO y la posterior incorporación de AgNPs, mediante las diversas técnicas empleadas concluimos que la microscopia de fuerza atómica comprueba el transporte de AgNPs sobre sustratos de silicio obtenidas a través de la técnica de microaspersión. Los análisis elementales a través de espectroscopia de energía dispersiva y microscopia electrónica de barrido demuestran la incorporación de AgNPs. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X comprueba la presencia de plata metálica en la superficie del ZnO. Al realizar caracterización eléctrica mediante el método de 4 puntas colineales se pudo demostrar que las AgNPs modifican la resistividad del ZnO dando la posibilidad de su uso como sensor de gases. En conclusión, se lograron obtener nanovarillas de ZnO por medio de la técnica de CVD. El análisis de los experimentos factoriales nos indican que se lograron producir nanovarillas con un diámetro aproximado de 300 nm en al menos una de las pruebas. La viabilidad del uso de AgNPs en nanovarillas de ZnO se demuestra con la modificación de la resistividad del material en las mediciones de corriente-voltaje mediante la técnica por medio de la configuración de cuatro puntas colineales. Como conclusión general podemos establecer que la síntesis de AgNPs por medio de la técnica de electrólisis nos permitió obtener nanopartículas en el orden de 20 nm. Se logró la incorporación de AgNPs en la superficie de ZnO por medio de la técnica de microaspersión con lo cual se modificó la resistividad eléctrica del ZnO, lográndose los objetivos planteados para este estudio.

Referencias

- [1] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, no. December 2017, pp. 206–217, 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
- [2] Y. J. Choi, I. S. Hwang, J. G. Park, K. J. Choi, J. H. Park, and J. H. Lee, "Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/9/095508.
- [3] A. A. Mane and A. V. Moholkar, "Orthorhombic MoO₃ nanobelts based NO₂ gas sensor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 427–440, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.055.
- [4] A. Labidi *et al.*, "Impedance spectroscopy on WO₃ gas sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 713–718, 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.09.022.
- [5] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, G. Faglia, P. Nelli, and G. Sberveglieri, "Characterization of a nanosized TiO₂ gas sensor," *Nanostructured Mater.*, vol. 7, no. 7, pp. 709–718, 1996, doi: 10.1016/S0965-9773(96)00050-5.
- [6] N. Yamazoe, N. Miura, K. Moriya, T. Jinkawa, J. Tamaki, and H. Yamaura, "Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 325–332, 1996.
- [7] D. Han and M. Zhao, "Facile and simple synthesis of novel iron oxide foam and used as acetone gas sensor with sub-ppm level," *J. Alloys Compd.*, vol. 815, p. 152406, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152406.
- [8] S. Das and V. Jayaraman, "SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 112–255, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.
- [9] L. Zhu and W. Zeng, "Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 267, pp. 242–261, 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.10.021.

- [10] S. Nyembe *et al.*, “Indium phosphide nanowires: Synthesis and integration into a gas sensing device,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 333, no. November 2020, p. 129552, 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129552.
- [11] B. Chitara, D. J. Late, S. B. Krupanidhi, and C. N. R. Rao, “Room-temperature gas sensors based on gallium nitride nanoparticles,” *Solid State Commun.*, vol. 150, no. 41–42, pp. 2053–2056, 2010, doi: 10.1016/j.ssc.2010.08.007.
- [12] I. Krstev, A. Helwig, G. Müller, J. Garrido, and M. Stutzmann, “Detection of random vapour concentrations using an integrating diamond gas sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 195, pp. 603–608, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.01.093.
- [13] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials properties, advantages and shortcomings for applications*, vol. 1. 2013.
- [14] I. K. Bdikin, J. Gracio, R. Ayouchi, R. Schwarz, and A. L. Kholkin, “Local piezoelectric properties of ZnO thin films prepared by RF-plasma-assisted pulsed-laser deposition method,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 23, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/23/235703.
- [15] R. Georgekutty, M. K. Seery, and S. C. Pillai, “A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: Synthesis, properties, and mechanism,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 35, pp. 13563–13570, 2008, doi: 10.1021/jp802729a.
- [16] Z. U. Photodetectors, “ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors,” pp. 8604–8634, 2010, doi: 10.3390/s100908604.
- [17] L. F. Dong, Z. L. Cui, and Z. K. Zhang, “Gas sensing properties of nano-ZnO prepared by arc plasma method,” *Nanostructured Mater.*, vol. 8, no. 7, pp. 815–823, 1997, doi: 10.1016/S0965-9773(98)00005-1.
- [18] C. Cheng, G. Xu, H. Zhang, and Y. Luo, “Fabricating ZnO nanorods sensor for chemical gas detection at room temperature,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 12, pp. 4439–4442, 2007, doi: 10.1166/jnn.2007.864.
- [19] Q. Xiang *et al.*, “Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties,” *Sensors Actuators, B Chem.*,

- vol. 143, no. 2, pp. 635–640, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2009.10.007.
- [20] Z. Yuan, X. Jiaqiang, X. Qun, L. Hui, P. Qingyi, and X. Pengcheng, “Brush-like hierarchical zno nanostructures: synthesis, photoluminescence and gas sensor properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3430–3435, 2009, doi: 10.1021/jp8092258.
- [21] A. J. Gimenez and J. M. Ya, “ZnO - Paper Based Photoconductive UV Sensor,” vol. 2, no. 3, pp. 282–287, 2011.
- [22] S. Vyas, “A short review on: Optimization techniques of ZnO based thin film transistors,” *Chinese J. Phys.*, vol. 56, no. 1, pp. 117–124, 2018, doi: 10.1016/j.cjph.2017.12.002.
- [23] A. Kuoni and M. Boillat, “Polyimide membrane with ZnO piezoelectric thin film pressure transducers as a differential pressure liquid flow sensor,” 2003.
- [24] C. Y. Lu, S. P. Chang, and S. J. Chang, “ZnO nanowire-based oxygen gas sensor,” *2008 IEEE Int. Conf. Electron Devices Solid-State Circuits, EDSSC*, vol. 9, no. 4, pp. 485–489, 2008, doi: 10.1109/EDSSC.2008.4760698.
- [25] Y. Gui, S. Li, J. Xu, and C. Li, “Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature,” *Microelectronics J.*, vol. 39, no. 9, pp. 1120–1125, 2008, doi: 10.1016/j.mejo.2008.01.052.
- [26] N. Al-Hardan, M. J. Abdullah, and A. A. Aziz, “Impedance spectroscopy of undoped and Cr-doped ZnO gas sensors under different oxygen concentrations,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 21, pp. 8993–8997, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.078.
- [27] C. Ge, C. Xie, and S. Cai, “Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 137, no. 1–3, pp. 53–58, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2006.10.006.
- [28] M. Hjiri, L. El Mir, S. G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri, “Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 196, pp. 413–420, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.01.068.

- [29] K. Ozga *et al.*, “Second order optical effects in Au nanoparticle-deposited ZnO nanocrystallite films,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 18, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/18/185709.
- [30] F. S. F. Morgenstern *et al.*, “Ag-nanowire films coated with ZnO nanoparticles as a transparent electrode for solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, pp. 1–4, 2011, doi: 10.1063/1.3656973.
- [31] P. S. Huang, F. Qin, and J. K. Lee, “Role of the Interface between Ag and ZnO in the Electric Conductivity of Ag Nanoparticle-Embedded ZnO,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 4, pp. 4715–4721, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b17922.
- [32] D. Hofstetter and H. Morkoc, “ZnO Devices and Applications : A Review of Current Status and Future Prospects,” 2010.
- [33] Ü. Ozgur, D. Hofstetter, and H. Morkoç, “ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects,” *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 7, pp. 1255–1268, 2010, doi: 10.1109/JPROC.2010.2044550.
- [34] C. Tian, Q. Zhang, A. Wu, M. Jiang, B. Jiang, and H. Fu, “Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 23, pp. 2858–2860, 2012, doi: 10.1039/c2cc16434e.
- [35] L. J. Mandalapu, F. X. Xiu, Z. Yang, D. T. Zhao, and J. L. Liu, “P-type behavior from Sb-doped ZnO heterojunction photodiodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 11, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2186516.
- [36] B. Y. Oh *et al.*, “Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 12, 2006, doi: 10.1063/1.2206417.
- [37] M. Vert *et al.*, “Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, no. 2, pp. 377–410, 2012, doi: 10.1351/pac-rec-10-12-04.
- [38] L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z. S. Chen, and G. Chen, “Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic applications,” *Drug Discov. Today*, vol. 20,

no. 5, pp. 595–601, 2015, doi: 10.1016/j.drudis.2014.11.014.

- [39] L. Z. Flores-López, H. Espinoza-Gómez, and R. Somanathan, “Silver nanoparticles: Electron transfer, reactive oxygen species, oxidative stress, beneficial and toxicological effects. Mini review,” *J. Appl. Toxicol.*, vol. 39, no. 1, pp. 16–26, 2019, doi: 10.1002/jat.3654.
- [40] Y. Li, W. Zhang, J. Niu, and Y. Chen, “Surface-coating-dependent dissolution, aggregation, and reactive oxygen species (ROS) generation of silver nanoparticles under different irradiation conditions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 18, pp. 10293–10301, 2013, doi: 10.1021/es400945v.
- [41] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos-Borja, F. F. Castellón-Barraza, and A. Posada-Amarillas, “Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 27, no. 1–2, pp. 104–112, 2005, doi: 10.1016/j.physe.2004.10.014.
- [42] Stefan A. Maier, *Plasmonics Fundamentals and Applications*. 2007.
- [43] M. I. Stockman, “Nanoplasmonics: The physics behind the applications,” *Phys. Today*, vol. 64, no. 2, pp. 39–44, 2011, doi: 10.1063/1.3554315.
- [44] B. Khodashenas and H. R. Ghorbani, “Synthesis of silver nanoparticles with different shapes,” *Arab. J. Chem.*, 2015, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.12.014.
- [45] A. Syafiuddin, Salmiati, M. R. Salim, A. Beng Hong Kueh, T. Hadibarata, and H. Nur, “A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 64, no. 7, pp. 732–756, 2017, doi: 10.1002/jccs.201700067.
- [46] A. A. Yaqoob, K. Umar, and M. N. M. Ibrahim, “Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review,” *Appl. Nanosci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1369–1378, 2020, doi: 10.1007/s13204-020-01318-w.
- [47] H. D. Beyene, A. A. Werkneh, H. K. Bezabh, and T. G. Ambaye, “Synthesis

- paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 13, no. January, pp. 18–23, 2017, doi: 10.1016/j.susmat.2017.08.001.
- [48] O. Gapurova, Æ. Y. Estrin, and Æ. T. Scheper, “Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles,” pp. 1193–1200, 2009, doi: 10.1007/s11051-008-9513-x.
- [49] N. C. Indhu Rekka, R. Sarah Sathiyawathie, and D. Gurunathan, “Encyclopedia of analytical chemistry,” *Drug Invent. Today*, vol. 11, no. 4, pp. 841–843, 2019, doi: 10.1351/goldbook.d01826.
- [50] S. L. Nixdorf, *UV–Vis Spectroscopy and Its Applications*. 2019.
- [51] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization Third Edition*. .
- [52] H. Spence, *Handbook Microscopy*. 2019.
- [53] J. Á. Colín Núñez, “Síntesis de nanopartículas de oro asistida por extracto de alga marina,” no. June, 2013, doi: 10.13140/RG.2.2.21093.70888.
- [54] Z. C. Feng, *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials Volume One Materials*. 2012.
- [55] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [56] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li, and Z. L. Wang, “Cellular level biocompatibility and biosafety of ZnO nanowires,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 51, pp. 20114–20117, 2008, doi: 10.1021/jp808878p.
- [57] A. C. H. J. E. Jaffe, “Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure,” vol. 48, no. 11, pp. 7903–7909, 1993.
- [58] A. B. M. Almamun Ashrafi *et al.*, “Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 5, pp. 550–552, 2000, doi: 10.1063/1.125851.
- [59] J. E. Jaffe, R. Pandey, and A. B. Kunz, “Electronic structure of the rocksalt-structure

- semiconductors ZnO and CdO,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 17, pp. 14030–14034, 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.14030.
- [60] Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, “ZnO: growth, doping and processing,” *Mater. today*, vol. 7, no. 6, pp. 34–40, 2004.
- [61] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, “u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 45, no. 12, pp. 1867–1870, 1989, doi: 10.1107/s0108270189004269.
- [62] S. Desgreniers, “High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 21, pp. 14102–14105, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.14102.
- [63] B. J. Lim, C. Kang, K. Kim, I. Park, D. Hwang, and S. Park, “UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High-Temperature Radiofrequency Sputtering,” pp. 2720–2724, 2006, doi: 10.1002/adma.200502633.
- [64] D. C. Look *et al.*, “Electrical properties of bulk ZnO,” *Solid State Commun.*, vol. 105, no. 6, pp. 399–401, 1998, doi: 10.1016/S0038-1098(97)10145-4.
- [65] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Oxygen vacancies in ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 12, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.2053360.
- [66] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, “Defects in ZnO,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, 2009, doi: 10.1063/1.3216464.
- [67] A. R. Huston, “PIEZOELECTRICITY AND CONDUCTIVITY IN ZnO AND CdS,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 505–507, 1960.
- [68] M. Wei, C. F. Li, X. R. Deng, and H. Deng, “Surface Work Function of Transparent Conductive ZnO Films,” *Energy Procedia*, vol. 16, no. December, pp. 76–80, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.01.014.
- [69] W. Mtangi, F. D. Auret, C. Nyamhere, P. J. Janse van Rensburg, and M. D. A. Chawanda, “Analysis of temperature dependent I - V measurements on Pd/ZnO

Schottky barrier diodes and the determination of the Richardson constant,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 8–11, pp. 1092–1096, 2009, doi: 10.1016/j.physb.2008.11.022.

- [70] J. M. Quero, F. Perdignes, and C. Aracil, *Microfabrication technologies used for creating smart devices for industrial applications*. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [71] R. Bosco, J. V. Van Den Beucken, S. Leeuwenburgh, and J. Jansen, “Surface engineering for bone implants: A trend from passive to active surfaces,” *Coatings*, vol. 2, no. 3, pp. 95–119, 2012, doi: 10.3390/coatings2030095.
- [72] W. Gao and Z. Li, “ZnO thin films produced by magnetron sputtering,” *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1155–1159, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.197.
- [73] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of thin films, Applications-LED growth of functional materials*. University of Southampton, UK, 2007.
- [74] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, “Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 23, pp. 2963–2965, 1994, doi: 10.1063/1.112478.
- [75] U. Gunpath and H. Le, “Composite coatings for implants and tissue engineering scaffolds,” *Biomed. Compos.*, pp. 111–138, 2017, doi: 10.1016/b978-0-08-100752-5.00006-8.
- [76] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution deposition of Functional Oxide Thin Films*. 2013.
- [77] C. D. Lokhande, P. M. Gondkar, R. S. Mane, V. R. Shinde, and S. H. Han, “CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells,” *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 304–311, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.07.025.
- [78] V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane, and S. H. Han, “Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: Annealing effect,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, no. 1–4, pp. 407–413, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.10.036.

- [79] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. 1992.
- [80] A. Ramos-Carrasco *et al.*, “Characterization of ZnO Films Grown by Chemical Vapor Deposition as Active Layer in Pseudo-MOSFET,” *J. Electron. Mater.*, no. Cvd, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09038-9.
- [81] S. Nicolay *et al.*, “Control of CVD-deposited ZnO films properties through water/DEZ ratio: Decoupling of electrode morphology and electrical characteristics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 105, pp. 46–52, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.05.016.
- [82] T. L. Phan, S. C. Yu, R. Vincent, N. H. Dan, and W. S. Shi, “Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 7, pp. 1142–1146, 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.02.010.
- [83] G. E Fryxell and C. Guozhong, “Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis, Sorbents and Sensors.”
- [84] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [85] University of California Riverside, “Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS),” pp. 1–11, 2013, [Online]. Available: <http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf>.
- [86] P. Wang, H. Du, S. Shen, M. Zhang, and B. Liu, “Preparation and characterization of ZnO microcantilever for nanoactuation,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-176.
- [87] L. Bergman and J. L. McHale, *Handbook of luminescent semiconductor materials*. 2016.
- [88] Z. Chen, K. Shum, T. Salagaj, W. Zhang, and K. Strobl, “ZnO thin films synthesized by chemical vapor deposition,” *2010 Long Isl. Syst. Appl. Technol. Conf. LISAT 10*, pp. 4–9, 2010, doi: 10.1109/LISAT.2010.5478331.

- [89] A. Gucsik, *Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences*. 2009.
- [90] D. Briggs, “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),” *Handb. Adhes. Second Ed.*, pp. 621–622, 2005, doi: 10.1002/0470014229.ch22.
- [91] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, and G. S. Wilson, “Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 121–131, 2001, doi: 10.1016/S0956-5663(01)00115-4.
- [92] M. Hjiri, F. Bahanan, M. S. Aida, L. El Mir, and G. Neri, “High Performance CO Gas Sensor Based on ZnO Nanoparticles,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, no. 10, pp. 4063–4071, 2020, doi: 10.1007/s10904-020-01553-2.
- [93] U. T. Nakate, R. Ahmad, P. Patil, Y. T. Yu, and Y. B. Hahn, “Ultra thin NiO nanosheets for high performance hydrogen gas sensor device,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 506, no. December 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144971.
- [94] R. JAANISO and O. K. TAN, Eds., *SEMICONDUCTOR GAS SENSORS*, Second edi. Woodhead publishing, 2020.
- [95] N. Al-Hardan, M. J. Abdullah, A. Abdul Aziz, and H. Ahmad, “Low operating temperature of oxygen gas sensor based on undoped and Cr-doped ZnO films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 11, pp. 3468–3471, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.055.
- [96] C. N. Wang, Y. L. Li, F. L. Gong, Y. H. Zhang, S. M. Fang, and H. L. Zhang, “Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor,” *Chem. Rec.*, vol. 20, no. 12, pp. 1553–1567, 2020, doi: 10.1002/tcr.202000088.
- [97] S. Li *et al.*, “Metal-Organic frameworks-derived bamboo-like CuO/In₂O₃ Heterostructure for high-performance H₂S gas sensor with Low operating temperature,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 310, no. November 2019, p. 127828, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.127828.
- [98] K. G. Girija, K. Somasundaram, A. Topkar, and R. K. Vatsa, “Highly selective H₂S gas sensor based on Cu-doped ZnO nanocrystalline films deposited by RF magnetron sputtering of powder target,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 15–20,

2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.125.

- [99] X. J. Zheng *et al.*, “A vacuum pressure sensor based on ZnO nanobelt film,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 43, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/43/435501.
- [100] S. J. Chang, T. J. Hsueh, C. L. Hsu, Y. R. Lin, I. C. Chen, and B. R. Huang, “A ZnO nanowire vacuum pressure sensor,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/9/095505.
- [101] C. L. Hsu, B. Y. Jhang, C. Kao, and T. J. Hsueh, “UV-illumination and Au-nanoparticles enhanced gas sensing of p-type Na-doped ZnO nanowires operating at room temperature,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 274, no. February, pp. 565–574, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.08.016.
- [102] Y. H. Zhang *et al.*, “Al doped narcissus-like ZnO for enhanced NO₂ sensing performance: An experimental and DFT investigation,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 305, no. 2, p. 127489, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127489.
- [103] S. K. Sinha, “Synthesis of 1D Sn-doped ZnO hierarchical nanorods with enhanced gas sensing characteristics,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13676–13684, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.166.
- [104] S. Bai *et al.*, “Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 195, no. 3, pp. 657–666, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.01.083.
- [105] A. T. Güntner, N. J. Pineau, D. Chie, F. Krumeich, and S. E. Pratsinis, “Selective sensing of isoprene by Ti-doped ZnO for breath diagnostics,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, no. 32, pp. 5358–5366, 2016, doi: 10.1039/c6tb01335j.
- [106] H. S. Woo, C. H. Kwak, I. D. Kim, and J. H. Lee, “Selective, sensitive, and reversible detection of H₂S using Mo-doped ZnO nanowire network sensors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 18, pp. 6412–6418, 2014, doi: 10.1039/c4ta00387j.
- [107] S. G. R. *et al.*, “Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 672–683, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.015.

- [108] A. D. Acharya, B. Sarwan, R. Panda, S. B. Shrivastava, and V. Ganesan, “Tuning of TCO properties of ZnO by silver addition,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 67, pp. 97–109, 2014, doi: 10.1016/j.spmi.2013.12.028.
- [109] L. Wang *et al.*, “A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 40, pp. 17179–17186, 2013, doi: 10.1039/c3cp52392f.
- [110] N. Van Hieu, N. D. Khoang, D. D. Trung, L. D. Toan, N. Van Duy, and N. D. Hoa, “Comparative study on CO₂ and CO sensing performance of LaOCl-coated ZnO nanowires,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, no. 2, pp. 209–216, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.023.
- [111] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 1, 2007, doi: 10.1063/1.2432410.

Anexos

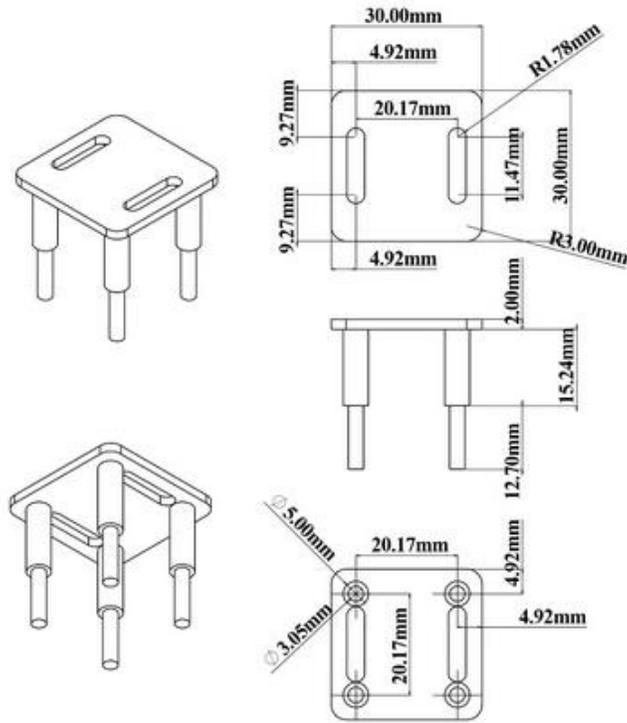


Figura 73) Medidas en milímetros del porta muestras.

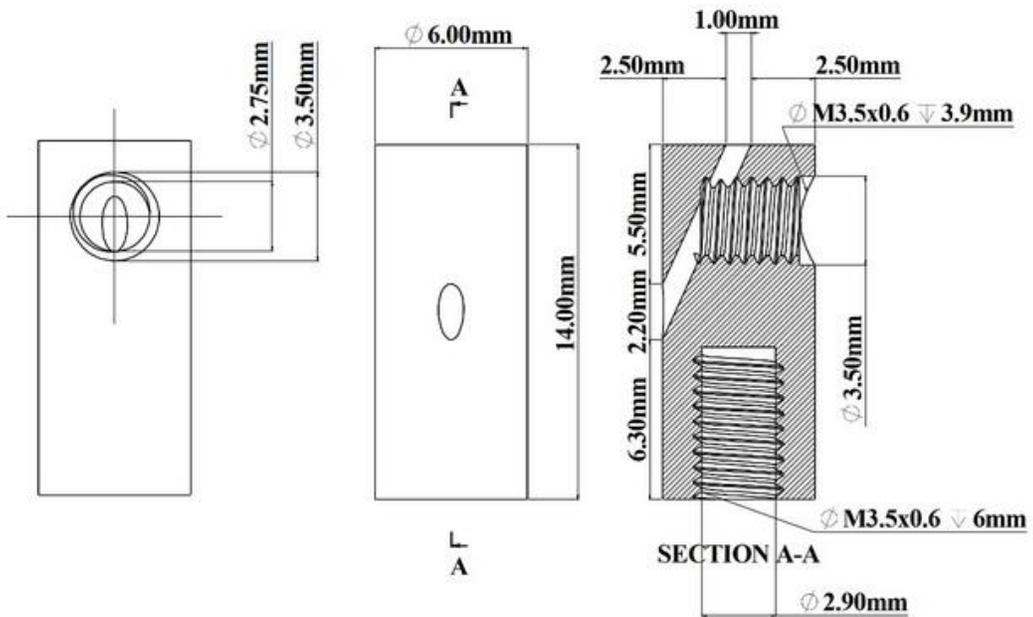


Figura 74) Medidas en milímetros del porta aguja.