

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



**Escuelas Superior de Tepeji del Río**

**Maestría en Gestión y Desarrollo de Nuevas Tecnologías**

## **TESIS**

**Efecto del agente dopante en las propiedades de detección de gas CO<sub>2</sub> del SnO<sub>2</sub>  
puro y dopado con In y Ti**

Para obtener el grado de maestro en Gestión y Desarrollo de Nuevas Tecnologías

PRESENTA

**Ing. Luis Rey Ruiz Ramirez**

Director

**Dr. Venkata Krishna Karthik Tangirala**

Codirector

**Dr. Heberto Gómez Pozos**

Tepeji del Río de Ocampo, Hidalgo., abril-2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Escuela Superior de Tepeji del Río  
Campus Tepeji del Río

Ing. Luis Rey Ruiz Ramirez

Candidato a Maestro en Gestión y desarrollo de Nuevas Tecnologías

PRESENTE:

Por este conducto le comunico el jurado que le fue asignado a su proyecto terminal de carácter profesional denominado: **Efecto del agente dopante en las propiedades de detección de gas CO2 del SnO2 puro y dopado con In y Ti.**, con el cual obtendrá el grado de Maestro en Gestión y desarrollo de Nuevas Tecnologías y que después de revisarlo, han decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado

PRESIDENTE: DR. VENKATA KRISHNA KARTHIK TANGIRALA

SECRETARIO: DR. HEBERTO GÓMEZ POZOS

PRIMER VOCAL: DR. MARIO PÉREZ GONZÁLEZ

SEGUNDO VOCAL: DR. SK. KHADHEER PASHA

TERCER VOCAL: DR. YUVARAJ SIVALINGAM

Sin otro particular reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"  
Tepeji del Río Hidalgo 15 de Diciembre 2022

M.C.Esp. Enrique Espinosa Aquino  
Director de la Escuela Superior Tepeji del Río



Campus del Maestro No. 41, Colonia Naxtongo  
Calle 1ª Sección, Tepeji del Río de  
Aguilón, Hidalgo, México, C.P. 42855  
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 5550  
Correo: ueah@uaeh.edu.mx



[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darme la perseverancia, sabiduría e inteligencia, porque sin el nada de esto sería posible.

A mis padres, María de la Luz Ramírez León y Luis Ruiz Velázquez por darme su apoyo incondicional, por motivarme a ser una mejor persona y alumno y estar siempre conmigo.

A mi tía Guillermina Ramírez que ha partido al reino de Dios y a su hija Josefina Facio, por confiar y apoyarme para salir adelante y concluir la carrera universitaria.

A mi novia quien también me motivo a seguirme preparando, que siempre me ha apoyado, por motivarme a ser mejor cada día y salir adelante en todos los aspectos, por brindarme su amistad y amor en estos años.

A mi asesor Dr. Venkata Karthik, por brindarme de su tiempo, por su apoyo, enseñanzas, por su paciencia ya que para mí esto es un mundo nuevo y sobre todo por apoyarme a concluir este proyecto de tesis.

A la Dra. Angelica Guadalupe Hernández por darme de su tiempo e impartir sus conocimientos conmigo, por apoyarme a culminar esta etapa.

A mis revisores los doctores Heberto Gómez Pozos y Mario Pérez González por sus sugerencias y el tiempo dedicado para poder culminar esta tesis.

A los doctores de la India que me ayudaron a obtener los diferentes análisis de las muestras, a los docentes y personal de mi alma mater, porque me vieron crecer dentro de esta magnífica institución y me ayudaron a poder concluir una meta más de mi vida.

## **ABSTRACT**

Pure, indium, and titanium doped tin oxide nanoparticles ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ : In,  $\text{SnO}_2$ : Ti) were synthesized using wet chemical synthesis method. Corresponding pure and doped  $\text{SnO}_2$  thick films were deposited using Doctor-Blade technique with 5 and 9 layers for each sample. Structural properties of films such as preferential orientation, crystalline size, lattice parameters were calculated from XRD data. Additional properties like valance band energy location, dopant confirmation, vibrational modes, and oxidation states were obtained by XPS and Raman analysis. Surface morphology and gran size were determined by SEM analysis and reported in this work. The effect of dopant and thickness of the films on the morphological, structural, chemical characterizations were studied in detail. Lastly, a total of six samples with the different characteristics mentioned above were utilized for  $\text{CO}_2$  detection.

Films deposited with lower thickness (5 layers) presented relatively higher sensing responses around 92%, whereas films with higher thickness (9 layers) presented sensitivities around 79 %. Indium doping has increased the sensing responses from 80 to 92 % and the doping with titanium reduced the sensing responses from 80 up to 50 %. Also, the fastest response time and recovery time obtained were around 60 and 100 s respectively. Based on the characterization results, detailed sensing mechanisms for each sample were discussed and reported in this thesis.

## RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de estaño puras, dopadas con indio y titanio ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ : In,  $\text{SnO}_2$ : Ti) mediante el método de síntesis química húmeda. Las películas gruesas de  $\text{SnO}_2$  puro y dopado se depositaron utilizando la técnica Doctor-Blade con 5 y 9 capas para cada muestra. Las propiedades estructurales de las películas, como la orientación preferencial, el tamaño cristalino y los parámetros de red, se obtuvieron mediante análisis XRD. A través de análisis XPS y Raman se obtuvieron propiedades adicionales como la ubicación de la energía de la banda de valencia, la evidencia de la presencia de los dopantes, los modos de vibración y los estados de oxidación. La morfología de la superficie y el tamaño de granulado también se obtuvieron mediante análisis SEM y se reportaron en este trabajo. Se estudió en detalle el efecto del dopante y el espesor de las películas sobre las caracterizaciones morfológicas, estructurales y químicas. Por último, para la detección de  $\text{CO}_2$  se utilizaron un total de seis muestras con las características mencionadas anteriormente.

Las películas depositadas con menor espesor (5 capas) presentaron respuestas de detección relativamente más altas, alrededor del 92 %, mientras que las películas con mayor espesor (9 capas) presentaron sensibilidades alrededor del 79 %. El dopaje con indio aumentó las respuestas de detección entre un 80 y un 92 % y el dopaje con titanio redujo las respuestas de detección entre un 80 y un 50 %. Además, el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación más rápidos obtenidos fueron alrededor de 60 y 100 s respectivamente. Con base en los resultados de caracterización obtenidos, en este trabajo se discutieron y reportaron mecanismos de detección detallados para cada muestra.

# Índice

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>9</b>
<b>1.2 JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3 HIPÓTESIS</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4 OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>15</b>
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>1.5 NOVEDAD</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 IMPORTANCIA PARA DETECTAR DIÓXIDO DE CARBONO</b> .....	<b>18</b>
2.1.1 CONCENTRACIONES DEL CO <sub>2</sub> EN ESPACIOS CERRADOS.....	18
2.1.2 FUENTES DE GENERACIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	20
2.1.3 EFECTO SALUD Y AMBIENTAL.....	23
<b>2.2 SENSORES QUÍMICOS DE GAS</b> .....	<b>27</b>
2.2.1 ¿QUÉ ES UN SENSOR QUÍMICO? .....	27
2.2.2 PARÁMETROS DE UN SENSOR IDEAL .....	28
2.2.3 SENSORES QUE EXISTEN EN LA ACTUALIDAD .....	29
2.2.4 MECANISMO DE SENSADO .....	31
<b>2.3 IMPORTANCIA DE UTILIZAR ÓXIDOS METÁLICOS (SEMICONDUCTORES)</b> .....	<b>35</b>
2.3.1 DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO <sub>2</sub> ) .....	36
2.3.2 DOPANTES: INDIO (In) Y TITANIO (Ti) .....	38
<b>2.4 IMPORTANCIA DE MÉTODOS FÍSICOS Y QUÍMICOS PARA SÍNTESIS DE ÓXIDOS METÁLICOS</b> .....	<b>44</b>
2.4.1 PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA.....	44
2.4.2 TÉCNICA DE RECUBRIMIENTO DE PELÍCULAS MEDIANTE DOCTOR BLADE .....	46
<b>2.5 IMPORTANCIA DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA</b> .....	<b>53</b>
<b>3.1 ENFOQUE</b> .....	<b>54</b>
<b>3.2 REACTIVOS</b> .....	<b>55</b>
<b>3.3 PREPARACIÓN DE POLVOS DE SnO<sub>2</sub></b> .....	<b>55</b>

3.3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SnO <sub>2</sub> .....	55
3.3.2 ETAPAS DE PREPARACIÓN DE POLVOS DE SnO <sub>2</sub> :In Y SnO <sub>2</sub> :Ti .....	57
<b>3.4 PROCESO DE FABRICACIÓN Y LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS .....</b>	<b>67</b>
3.4.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE SUSTRATOS .....	67
3.4.2 PROCESO DE LIMPIEZA DE SUSTRATOS .....	68
3.4.3 DEPOSITO POR DOCTOR BLADE .....	69
<b>3.5 PROCESO DE SENSADO.....</b>	<b>73</b>
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>78</b>
<b>4.1. ANÁLISIS XRD.....</b>	<b>79</b>
<b>4.2. ANÁLISIS RAMAN .....</b>	<b>81</b>
<b>4.3. ANÁLISIS SEM-EDS .....</b>	<b>83</b>
<b>4.4 ANÁLISIS XPS .....</b>	<b>86</b>
<b>4.5. ANÁLISIS DE SENSADO DEL GAS.....</b>	<b>91</b>
4.5.1. PROPIEDADES DE SENSADO .....	91
4.5.2 RESPUESTA DINÁMICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE 5 Y 9 CAPAS .....	92
4.5.3 RESPUESTA DE SENSADO.....	94
4.5.4 TIEMPO DE RESPUESTA .....	96
4.5.5 TIEMPO DE RECUPERACIÓN .....	97
4.5.6 MECANISMO DE SENSADO .....	98
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>100</b>
<b>5.1 CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>101</b>
<b>5.2 CONCLUSIONES PARTICULARES .....</b>	<b>101</b>
<b>5.3 TRABAJO A FUTURO.....</b>	<b>102</b>
<b>APÉNDICE A: DETALLES DEL PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO .....</b>	<b>103</b>
A.1. CÁLCULO DE SOLUCIÓN DE MATERIA PRIMA DOPADA CON In.....	103
A.2. CÁLCULO DE SOLUCIÓN DE MATERIA PRIMA DOPADA CON Ti .....	105
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>107</b>

# **CAPÍTULO 1**

# **INTRODUCCIÓN**



## **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Debido al aumento de población nacional en la última década y a la acción del hombre, a sus sistemas de producción y de consumo de energía a partir de la Revolución Industrial, la concentración de Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) está creciendo de forma constante. Y, a más concentración de este gas, más calor se queda atrapado dentro de la atmósfera terrestre, siendo este factor el mayor impulsor del calentamiento global. Hoy en día han surgido nuevos procesos de producción en las diferentes industrias basados en nuevas tecnologías que generan residuos, los cuales directa o indirectamente liberan  $\text{CO}_2$  al ambiente, los factores antes mencionados están dejando una huella de carbón en nuestro entorno.

En los últimos 800 años las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera nunca habían alcanzado las 300 partes por millón. Pero esa cifra se superó por primera vez en 1950 y no ha parado de incrementarse desde entonces. En abril de 2020, la concentración promedio de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera fue de 416.21 partes por millón (ppm), la más alta desde que comenzaron las mediciones en Hawái en 1958 [1].

Para la mejora del ambiente de los índices antes mencionados es necesario cuantificar las concentraciones de  $\text{CO}_2$  que existen hoy en día, dicha información servirá para la toma de decisiones y de este modo lograr un cambio radical que tenga un gran impacto en nuestro mundo para efectos de nuestra salud.

Existen diferentes sensores en nuestra actualidad como lo son los sensores infrarrojos no dispersivos (NDIR), sensores semiconductores de óxido metálico (MOS) y sensores electroquímicos, sin embargo presentan algunos problemas de selectividad, precisión y costo haciendo este último un gran problema para su adquisición para las personas de la zona Tula-Tepeji, la cual es un área que tiene grandes problemas de medio ambiente y sería una gran área de oportunidad implementar estaciones que midan la calidad del aire.

En la actualidad existe gran cantidad de información acerca del uso del SnO<sub>2</sub> (Óxido de estaño) y dopado con diferentes metales nobles como el Cu (Cobre), Pd (Paladio) y el Pt (Platino) por mencionar algunos [2], por lo que en este trabajo se estudiarán las propiedades de detección de gases en atmósferas controladas de CO<sub>2</sub>, a partir de la síntesis de SnO<sub>2</sub> puro y nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con In (Indio) y Ti (Titanio), para determinar si esta síntesis con estos dos elementos tiene mejores propiedades de detección de CO<sub>2</sub> en comparación con los estudios presentes hoy en día por diversas instituciones que trabajan en este tema.

Por lo tanto, este presente trabajo está enfocado en generar nuevos sensores basados en semiconductores de óxidos metálicos (MOS), con las propiedades óptimas como lo son la sensibilidad, respuesta de sensor, tiempo de respuesta, selectividad, repetibilidad y con costos accesibles al público en general, además de mantener consumos de energía bajos.

## **1.2 JUSTIFICACIÓN**

La nanotecnología en la actualidad tiene gran uso por parte de la humanidad, beneficiando a la misma en diferentes contextos como lo son las energías renovables, electrónica, medicina, textil, alimentación y en el medio ambiente por mencionar algunos.

Sin embargo, hoy en día se desconocen todos los usos que esta rama tecnológica pueda proporcionar para ayudar a controlar uno de los más grandes problemas que sufre el planeta como son las emisiones descontroladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, ya sea proveniente de las industrias, automóviles o desde nuestro hogar; e incluso la detección de este gas en los lugares cerrados como lo son hospitales, áreas de trabajo y escuelas para el cuidado de la salud.

Actualmente el desarrollo de sensores de detección de gas representa una necesidad de sistemas de vigilancia y control que puedan detectar y cuantificar de forma rápida y fiable las fuentes de CO<sub>2</sub> dentro del intervalo de valores estándar, tanto para el medio ambiente como para la salud humana. A pesar de que los óxidos metálicos son los materiales más

usados como sensores de gas a nivel investigación, comercialmente han alcanzado una considerable participación, en gran medida por la alta sensibilidad que presentan en comparación con otros tipos de sensores de este tipo [2]. El óxido de estaño puro es un semiconductor tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que actúan como donantes de electrones. Por lo que se refiere a su sensibilidad química, ésta puede considerarse debida a dos partes: la función receptora, que reconoce o identifica una sustancia química y la función transductora, que traduce la señal química en una señal de salida, el estudio de SnO<sub>2</sub> como material sensor de gases viene dado porque presenta unas propiedades quimicofísicas adecuadas, pero también es debido a que tiene un bajo coste comparado con los materiales que se usan actualmente con este fin. Además, este material presenta dos principales retos: estabilidad a largo plazo y empleo en aplicaciones en donde se muestre un rendimiento adecuado. Las propiedades que presenta han permitido que sea uno de los más utilizados comercialmente, de tal forma que, en la última década una gran parte de sensores de gas han sido fabricados con óxidos metálicos semiconductores [3].

Por otra parte, desde hace al menos una década se han asociado en reportes, tasas de ventilación (VRs, ventilation rates) más bajas con tasas más altas de enfermedades en los espacios de trabajo: oficinas, laboratorios, aulas, etcétera, se ha reportado una relación entre una detección de concentraciones de CO<sub>2</sub> y espacios de trabajo, en donde la medición de concentraciones altas de CO<sub>2</sub> se relaciona con infecciones respiratorias [4]. A finales del 2019 surge un virus de nombre coronavirus de tipo 2 causante del síndrome respiratorio agudo severo (SARS-CoV-2) por sus siglas en inglés severe acute respiratory syndrome coronavirus (Instituto Nacional del Cáncer, 2022), el cual es un virus que causa una enfermedad respiratoria llamada enfermedad por coronavirus de 2019 (COVID-19) que provoco la pandemia de COVID-19 [5], eso llevó a proponer nuevas formas de realizar nuestras labores ya que jóvenes y adultos pasan cada vez más tiempo en espacios cerrados o poco ventilados.

El virus se transmite de una persona a otra en las gotitas que se dispersan cuando la persona infectada tose, estornuda o habla. Es posible que también se transmita por tocar una superficie con el virus y luego llevarse las manos a la boca, la nariz o los ojos, aunque esto es menos frecuente [6], en resumen, la transmisión de este virus es mediante aerosoles y por ello la importancia de una ventilación de aire fresco en espacios de trabajo que junto con un monitoreo de concentraciones de CO<sub>2</sub> que se relaciona directamente con la cantidad de personas respirando en un mismo espacio, ya que la distancia es muy corta entre ellas. Los últimos trabajos reportados en este sentido, indican que monitorear la distribución local de CO<sub>2</sub> en espacios de trabajo puede ser muy útil para estimar la calidad y el rendimiento del sistema de ventilación, pero además es una medida indirecta para reducir el riesgo de respirar aire que ya ha sido exhalado de otra persona que emite aerosoles infecciosos [7].

En este trabajo se espera que en base al estudio de sus propiedades de este óxido metálico en su forma pura y dopada con In y Ti permita sentar bases para el desarrollo de sensores más eficientes, ofreciendo la posibilidad del desarrollo de sistemas de monitoreo del medio ambiente en la región Tula-Tepeji, ya que en esta zona se encuentra una termoeléctrica y una refinería, cuyos humos negros se posan en la capital del país, considerada una de las ciudades más contaminadas del mundo, ante este escenario distintas organizaciones ambientalistas han solicitado al Gobierno mexicano que deje de quemar combustóleo y utilice gas para la generación eléctrica. El combustóleo produce cerca de 800 kilogramo de CO<sub>2</sub> por mega watt/hora generados, mientras que el gas natural produce unos 350, los agentes anteriores hacen que México acelere el cambio climático [8].

Por otra parte es importante el monitoreo de espacios de trabajo óptimos para reducir el riesgo de contagio durante la pandemia y la detección de biomarcadores relacionados al virus SARS-CoV-2 con tiempos de respuesta más rápidos comparados con los que existen en la actualidad, por ejemplo los monitores de CO<sub>2</sub> Wifi de la marca SensorGo como el que se muestra en la Figura 1, el cual es un monitor que permite medir con precisión los niveles de dióxido de carbono en una habitación, también podemos encontrar en el

mercado el medidor de CO<sub>2</sub> Aranet 4 Home (ver Figura 2), el cual monitorea con precisión la calidad del aire en interiores, realmente mide el nivel de CO<sub>2</sub>, temperatura, humedad relativa y presión atmosférica en tiempo real; existe más gama sobre estos sensores para este gas en el mercado compartiendo características similares con precios que oscilan entre los 30 y 150 euros siendo ésta una desventaja para personas de bajos recursos, de igual manera otra desventaja que presentan estos dispositivos es que la medición puede verse afectada por la humedad y la temperatura, también con el tiempo el sensor puede perder precisión y reemplazarlo resulta algo costoso, en general los medidores de CO<sub>2</sub> por semiconductor oxido-metal (MOS) presentan un diseño sencillo y se fabricación es muy sencilla en comparación con los medidores electroquímicos y los NDIR.



**Figura 1.** Monitor de CO<sub>2</sub> con detección de concentración en partes por millón (ppm) [9].



**Figura 2.** Sensor de calidad de aire mediante la detección de CO<sub>2</sub> (Aranet 4 Home). [10].

### **1.3 HIPÓTESIS**

Para corregir el problema de sensibilidad, respuesta de sensor, tiempo de respuesta, selectividad, repetibilidad y costos que presentan los sensores comerciales se utilizara el SnO<sub>2</sub> dopado con In y Ti, quitando de la red cristalina del SnO<sub>2</sub> al estaño y agregando In o Ti, con estas incorporaciones se desea generar una rugosidad (defectos) y de esta forma tener más vacancias de oxígeno para la posterior absorción de CO<sub>2</sub>, y por consiguiente se buscará mejorar estas propiedades de detección, con lo cual se pretende tener una mayor área superficial y lograr una detección de CO<sub>2</sub> en espacios abiertos y cerrados de una manera eficiente en la región Tula-Tepeji.

## **1.4 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar y evaluar el rendimiento de sensores de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) basados en nanopartículas de dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) puras y dopadas con indio y titanio.

### **1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer un protocolo para la obtención de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> puras y dopadas con In y Ti mediante precipitación homogénea.
- Obtención de películas delgadas de 5 y 9 capas de SnO<sub>2</sub> puras y dopadas con In y Ti mediante la técnica de Doctor Blade.
- Estudiar el efecto del método de dopaje, el tipo de dopante, propiedades morfológicas, ópticas y de detección de gases.
- Establecer mecanismo de sensado de las tres muestras.
- Comparar los resultados de los tres óxidos (SnO<sub>2</sub> puro, SnO<sub>2</sub>:In y SnO<sub>2</sub>:Ti) mediante parámetros de evaluación de rendimiento de sensores químicos.

## 1.5 NOVEDAD

El proceso de dopado de SnO<sub>2</sub> ha demostrado que puede modificar las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales de nanocristales. Los nanocristales de SnO<sub>2</sub> dopados con iones metálicos son candidatos potenciales para dispositivos de detección de gases debido a su alta superficie específica y alta porosidad. Este trabajo ofrece la posibilidad de estudiar y analizar las propiedades estructurales, morfológicas y composicionales de SnO<sub>2</sub> dopado con titanio y con indio, que permitirán mejorar la detección de CO<sub>2</sub> comparando las características dinámicas de los sensores fabricados a partir de estos materiales.

Estos estudios buscan allanar el camino para el desarrollo de nuevos dispositivos para su aplicación en la industria de los sensores de gas, pero además también en aplicaciones como la de las celdas solares, materiales catalizadores y electrodos. La importancia de esta investigación va más allá de la ciencia básica del dopaje de nanocristales de SnO<sub>2</sub> y espera una repercusión mayor en diversas aplicaciones.

Si bien el SnO<sub>2</sub> ha sido utilizado durante al menos cinco décadas en la industria de los sensores químicos, su uso como material dopado, se encuentra en una etapa embrionaria que requiere la suma de investigaciones que permitan pasar a una etapa en la que puedan ser utilizados comercialmente. Por lo tanto, este trabajo pretende aportar con un grano de arena con el estudio de los cambios en las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y de detección de gases por efecto del dopado con indio y titanio, que permitirán proponer una propuesta de mecanismo de detección de dióxido de carbono.



# **CAPÍTULO 2**

# **ANTECEDENTES**

## **2.1 IMPORTANCIA PARA DETECTAR DIÓXIDO DE CARBONO**

Como se sabe el CO<sub>2</sub> es un compuesto que no es inflamable, tampoco es tóxico para el ser humano, además de que es un gas abundante en el planeta y dadas sus propiedades físicas y químicas es de gran importancia para la naturaleza como lo es en la absorción de dióxido de carbono por parte de las plantas para realizar la fotosíntesis, también tiene muchos usos en la industria alimentaria, tratamientos de aguas potables y residuales, en la construcción de polímeros, etc. Sin embargo, existen razones importantes por las cuales detectar CO<sub>2</sub> respecto a las emisiones que se están generando en exceso en nuestra actualidad, derivado de estas altas concentraciones atmosféricas surgen problemas que aquejan hoy a la humanidad como lo es el cambio climático, contaminación, efecto invernadero, impacto a los océanos y contagio del virus SARS-CoV-2 que provoca la enfermedad del COVID 19.

Los espacios cerrados y mal ventilados son lugares propicios para contagiarse de COVID-19, pues las partículas del virus causante de esta enfermedad pueden permanecer circulando más tiempo por altas concentraciones en lugares cerrados como lo son las empresas, escuelas, medios de transporte, etcétera [11].

### **2.1.1 CONCENTRACIONES DEL CO<sub>2</sub> EN ESPACIOS CERRADOS**

Es importante tener en México un control de las concentraciones de CO<sub>2</sub> que puedan existir en diferentes espacios cerrados, actualmente nuestro país tiene escasos registros acerca de los niveles máximos permisibles de concentraciones de este gas que se deben de tener en estos lugares, como lo son las escuelas, hospitales y diversos espacios cerrados que contengan aforo de personas; por lo que con este trabajo también se pretende crear esos registros de niveles de PPM aceptables que no perjudiquen nuestra salud en las diferentes regiones del país.

#### 2.1.1.1 CONCENTRACIONES DE HIDALGO

El 2 de julio de 2021, Julio Cesar Ramírez Argüello, Secretario de Salud del Poder Ejecutivo del Estado de Querétaro, en ejercicio de las facultades conferidas por las fracciones I, XIX y XXII del artículo 28 de la Ley Orgánica del Poder Ejecutivo del Estado de Querétaro; 19, fracción I de la Ley de Salud del Estado de Querétaro; artículos 5 y 6, fracciones I y II del Reglamento Interior de la Secretaría de Salud, señaló que los niveles que están permitidos y establecidos del aire exterior son de 400 a 450 ppm de CO<sub>2</sub>, un valor entre 500 y 700 ppm en interiores se considera aceptable. Sin embargo, en caso de llegar a los 800 ppm es obligatorio ventilar la habitación para renovar el aire, y si la concentración de CO<sub>2</sub> en una habitación, sobrepasa las 1,000 ppm, esto indicaría que se ha realizado una ventilación inadecuada, por lo que las medidas a tomar son: la ventilación lo antes posible y al máximo.

Comparando estos niveles máximos permisibles en nuestro país con las categorías de calidad del aire interior en función del uso del edificio, estableciendo, para cada caso, los niveles de CO<sub>2</sub> en el ambiente interior frente al nivel exterior en Madrid España podemos observar los siguientes resultados.

En función del uso del edificio o local, la categoría de calidad del aire interior (IDA) que se deberá alcanzar será, como mínimo, la siguiente:

- ✓ IDA 1 (aire de óptima calidad): hospitales, clínicas, laboratorios y guarderías.
- ✓ IDA 2 (aire de buena calidad): oficinas, residencias (locales comunes de hoteles y similares, residencias de ancianos y de estudiantes), salas de lectura, museos, salas de tribunales, aulas de enseñanza y asimilables y piscinas.
- ✓ IDA 3 (aire de calidad media): edificios comerciales, cines, teatros, salones de actos, habitaciones de hoteles y similares, restaurantes, cafeterías, bares, salas de fiestas, gimnasios, locales para el deporte (salvo piscinas) y salas de ordenadores.
- ✓ IDA 4 (aire de calidad baja) (Salud, 2020).

**Tabla 1.** Concentración de CO<sub>2</sub> en locales.

Categoría	ppm (*)
IDA 1	350
IDA 2	500
IDA 3	800
IDA 4	1200
<b>(*) Concentración de CO<sub>2</sub> (en partes por millón en volumen) por encima de la concentración en el aire exterior</b>	

Nota: Esta tabla muestra las concentraciones de CO<sub>2</sub> en locales y edificios sobre las diferentes calidades de aire optimas que requiere el ser humano para no contagiarse de COVID 19 [11].

Es por esto, que la medida de los niveles de CO<sub>2</sub> en interior y su relación con los niveles de CO<sub>2</sub> en el ambiente exterior, nos facilita poder determinar si la ventilación de un espacio interior es la adecuada o no, y de esta forma evitar todos los efectos en la salud que se mencionan en la sección 2.1.3; por lo que hoy en día es indispensable contar con las herramientas (Sensores de gases) necesarias para contar con estos niveles óptimos.

### **2.1.2 FUENTES DE GENERACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

Según el Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero, que contiene la estimación de las emisiones antropogénicas de gases y compuestos de efecto invernadero y de la absorción por los sumideros en México, el gas más relevante que emite nuestro país es el dióxido de carbono con 71% de las emisiones, seguido del metano (CH<sub>4</sub>) con 21 %.

Del total de las emisiones, 64 % correspondieron al consumo de combustibles fósiles; 10 % se originaron por los sistemas de producción pecuaria; 8 % provinieron de los procesos industriales; 7 % se emitieron por el manejo de residuos; 6 % por las emisiones fugitivas

por extracción de petróleo, gas y minerías y 5 % se generaron por actividades agrícolas ((Semarnat), 2108).

A continuación, se describen a fondo estas fuentes de emisión de CO<sub>2</sub>.

#### 2.1.2.1 PETRÓLEO Y GAS

En el sector de petróleo y gas se reportan las emisiones por la producción, transporte, distribución, procesamiento y uso de hidrocarburos en el país. Los datos de actividad derivan de información de Petróleos Mexicanos (Pemex) y del Sistema de Información Energética (SIE). Se estimaron las emisiones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por la quema de combustibles que emplean distintos equipos de combustión; se incluye también un estimado de las fugas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> provenientes de los procesos de producción, quema, venteo y distribución de hidrocarburos.

#### 2.1.2.2 GENERACIÓN ELÉCTRICA

En el sector de generación eléctrica se reportan las emisiones por el uso de combustibles fósiles en las centrales eléctricas operadas por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y los Productores Independientes de Energía (PIE), quienes proveen de energía eléctrica para el servicio público. Los gases reportados para este sector son CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) por consumo de combustible.

#### 2.1.2.3 RESIDENCIAL Y COMERCIAL

Para los sectores residencial y comercial se reportan las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O por el consumo de gas natural, gas licuado de petróleo, queroseno, diésel y leña.

#### 2.1.2.4 INDUSTRIA

En el sector industria se reportan las emisiones por el uso de combustibles fósiles, las emisiones de GEI de algunos procesos industriales que las generan, a partir de la transformación de materias primas mediante procesos químicos y físicos, y emisiones fugitivas por el minado y manejo de carbón (minería). Entre los subsectores que generan más emisiones en el sector industria se encuentran los del cemento, siderúrgica y química. Se estiman las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O por la quema de combustibles en las diferentes industrias, y las de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O, hidrofluorocarbonos (HFC's) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>) por procesos industriales.

#### 2.1.2.5 FUENTES MÓVILES DE AUTOTRANSPORTE Y NO CARRETERAS

En el sector autotransporte y no carreteros se reportan las emisiones generadas por la combustión interna de los automotores con motor ciclo Otto y diésel, así como por la combustión interna de los vehículos correspondientes a los sectores de aviación, ferroviario, marítimo, de la construcción y agrícola.

#### 2.1.2.6 RESIDUOS

Este sector incluye las emisiones de residuo sólido urbano (RSU) y peligrosos, así como del tratamiento y eliminación de aguas residuales municipales e industriales [12].

#### 2.1.2.7 SÓLIDOS URBANOS Y PELIGROSOS

En este subsector, se reportan las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O de la quema a cielo abierto e incineración de residuos peligrosos; y CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O del tratamiento biológico.

#### 2.1.2.8 AGROPECUARIO

En el sector agropecuario se reportan las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O por el uso de combustibles con fines energéticos, utilizados principalmente en sistemas de riego.

#### 2.1.2.9 USO DEL SUELO, CAMBIO DE USO DEL SUELO Y SILVICULTURA

En el sector de Uso de Suelo, Cambio de Uso de Suelo y Silvicultura (USCUSS) se reportan las emisiones y absorciones por los cambios de los siguientes usos del suelo: tierras forestales, pastizales, tierras agrícolas, asentamientos (parcialmente) y otras tierras; además de las absorciones por las permanencias de tierras forestales, pastizales y tierras agrícolas. Los depósitos cuantificados son la biomasa viva (aérea y raíces) y suelos minerales, así como las emisiones por incendios en tierras forestales y pastizales. Se presentan las emisiones y absorciones de CO<sub>2</sub> como consecuencia de los cambios y permanencias; así como las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O por incendios forestales [12].

### 2.1.3 EFECTO SALUD Y AMBIENTAL

#### 2.1.3.1 EFECTOS EN EL MEDIO AMBIENTE

La contaminación es uno de los mayores problemas a nivel mundial. La creciente urbanización, la industria, la agricultura con desmesurado uso de pesticidas y fertilizantes, la deforestación, la producción de energía y los hábitos de consumo han generado la presencia de sustancias que contaminan el agua, el suelo, la vegetación y el aire. En especial, la contaminación atmosférica es un grave problema de salud pública que enfrentamos todos los días y que tiende a aumentar aceleradamente tanto a escala global como regional. Por esto es fundamental buscar alternativas tecnológicas que ayuden a mejorar el problema ambiental [13].

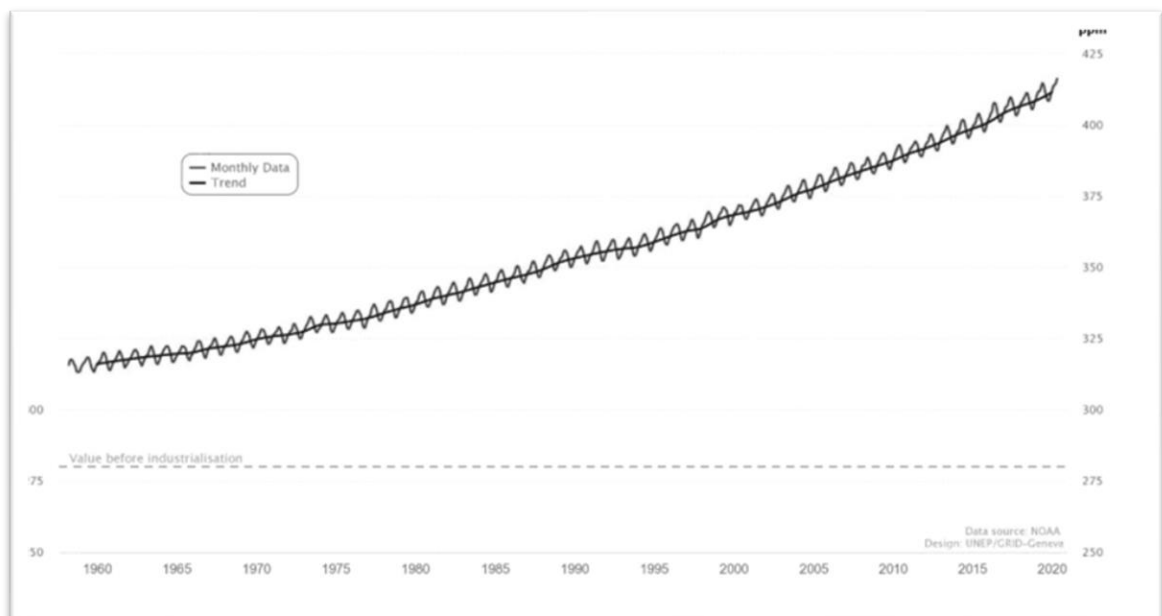
El cambio climático consiste principalmente en el calentamiento del planeta, que tiene como consecuencia el llamado efecto invernadero. Ese efecto lo ocasionan determinados gases, entre los que destaca el anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>) [14].

Para comprender por qué las emisiones de CO<sub>2</sub> repercuten en el cambio climático, se puede visualizar la Figura 3 donde se muestra cómo se ha alterado el ciclo del carbono en estas últimas décadas.

La concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> ha sufrido un considerable aumento en el siglo XX, antes del comienzo de la revolución industrial la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera era de unas 310 partes por millón (0.031 %) y a principios del siglo XXI alcanza los 370 ppm (0.037 %), por otra parte, la concentración promedio de CO<sub>2</sub> en la atmósfera actualmente supera las 430 ppm.

Las fuentes naturales de CO<sub>2</sub> incluyen la descomposición orgánica, la liberación del océano y la respiración. Las fuentes antropogénicas de CO<sub>2</sub> se derivan de actividades como la fabricación de cemento, la deforestación, la quema de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural, etc. Sorprendentemente, el 24 % de las emisiones directas de CO<sub>2</sub> provienen de la agricultura, la silvicultura y otros usos de la tierra, y el 76 % proviene de la industria [15].

### Tendencia en la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico



**Figura 3.** El grafico representa la tendencia en las últimas décadas de la concentración de CO<sub>2</sub> que hubo en la atmosfera hasta el año 2020 [1].



El calentamiento de la Tierra que caracteriza al cambio climático ocurre globalmente, tanto en los continentes como en los mares, y se está produciendo de un modo continuado y progresivo desde hace varias décadas. Ese aumento de la temperatura está ocasionando el deshielo del Antártico y de los glaciares. Como consecuencia, el nivel del mar ha ascendido entre 10 y 20 cm durante las últimas décadas, y las distintas proyecciones realizadas indican que puede aumentar entre 200 cm [14].

#### 2.1.3.2 EFECTOS EN LA SALUD

Así como la Tierra debe de mantener un balance adecuado de CO<sub>2</sub>, el ser humano también lo debe de hacer.

Como ya se mencionó en la sección 2.1 el dióxido de carbono no es un gas tóxico para las personas a concentraciones ambientales normales, pero si estos índices máximos permisibles mencionados en la subsección 2.1.1 rebasan, este gas se puede convertir en nocivo para el ser humano.

El efecto principal que ocasiona rebasar estos límites de CO<sub>2</sub> es la asfixia que se produce por desplazamiento del oxígeno, la cual se genera por concentraciones muy altas capaces de desplazar el oxígeno y reducir su concentración por debajo del 20 %.

Respirar altas concentraciones de dióxido de carbono de manera prolongada puede conducir a cuadros como hipercapnia, el envenenamiento por CO<sub>2</sub>, síntomas como alta presión sanguínea, enrojecimiento de la piel, espasmos musculares y respiratorios, dolores de cabeza, y más.

Respirar mayores concentraciones de CO<sub>2</sub> también puede conducir a efectos nocivos para el corazón, reduciendo su fuerza de contracción, produciendo síntomas cardiovasculares como taquicardias, arritmias e isquemias. Al mismo tiempo, es un vasodilatador que afecta arterias y venas; es el dilatador cerebrovascular más potente que se conoce, y también

afecta al sistema respiratorio: puede ocasionar hiperventilación, cianosis y edemas pulmonares en las personas.

De forma numérica, la concentración letal más baja para los seres humanos es de 100,000 ppm por minuto. Factores muy importantes a tener en consideración es tanto el nivel de concentración como los minutos de exposición. Por ejemplo, concentraciones de 20 a 30 % pueden provocar convulsiones y estado de coma dentro del minuto; concentraciones del 12 % durante 8 a 23 minutos pueden provocar la inconsciencia; y la inhalación más prolongada de 6 a 10 % puede causar disnea (dificultad respiratoria), dolores de cabeza, mareos, sudores e inquietud [16].

### 2.1.3.3 RELACIÓN CO<sub>2</sub> Y COVID-19

La ventilación correcta de ambientes interiores o cerrados es fundamental para controlar posibles exposiciones a virus respiratorios, entre ellos, el causante de la pandemia por el COVID-19. Pero ¿cómo asegurar que los ambientes que ocupamos están correctamente ventilados o mantienen sistemas de circulación y purificación de aire que nos protegen?

Al ser producido de manera natural por las personas, los ambientes cerrados o pobremente ventilados contarán siempre con mayores concentraciones de partículas y gases, como el CO<sub>2</sub>, que aquellos con flujos adecuados de aire. Y en ambientes con poca ventilación en los que los efectos de una mala calidad de aire, además de un posible foco de contagio, se encuentran. Dado que el CO<sub>2</sub> es el gas que se produce con mayor abundancia por el proceso respiratorio, los medidores de concentración de gases y partículas se han convertido en una herramienta fundamental para el cuidado de la salud. Se utilizan como monitores para evaluar la calidad de aire y su saturación, en conjunto con sistemas de ventilación y purificación.

Estos monitores de calidad de aire toman una muestra del aire en ambientes para brindar certeza sobre los valores en ppm de dióxido de carbono y otras partículas que se encuentran en ellos. Al tomar en cuenta el aforo y la diferencia contrastada con la referencia base de 420.86 ppm de CO<sub>2</sub> según los registros encontrada en la atmósfera en espacios al aire libre el día 23 de junio del 2022, los monitores de calidad de aire permiten comprender de manera exacta si un espacio es seguro y sano, o no lo es [16].

## **2.2 SENSORES QUÍMICOS DE GAS**

Vivimos en un mundo rodeado de sensores químicos. Sin embargo, la necesidad de desarrollar mejores prototipos es cada vez mayor debido a los avances de la ciencia y la tecnología, así como por las frecuentemente actualizadas leyes medioambientales.

### **2.2.1 ¿QUÉ ES UN SENSOR QUÍMICO?**

Un sensor químico es un dispositivo que permite obtener una respuesta o información en tiempo real al recibir un estímulo de naturaleza química. De manera general, permite la traducción directa de la concentración de una entidad química en fase gaseosa o líquida a una señal física. Básicamente, sus elementos constituyentes son: a) una membrana sensible o receptora del estímulo; b) un transductor que lo convierte en una señal física, evaluable, generalmente eléctrica u óptica; y c) un sistema de adquisición y acondicionamiento para su lectura [17].

Otra definición encontrada en la literatura concuerda con Parra, la cual menciona que un sensor es un dispositivo analítico capaz de detectar determinadas especies químicas de manera continua y reversible, el cual consta de un transductor acoplado a una fase de

reconocimiento o químicamente selectiva. En la zona de reconocimiento del sensor, la información química se transforma en una forma de energía medible por el transductor. Este dispositivo es capaz de transformar la energía que lleva la información química de la muestra en una señal analítica utilizable [18].

### **2.2.2 PARÁMETROS DE UN SENSOR IDEAL**

Un buen sensor químico debe satisfacer además una serie de cualidades básicas. Enumeremos las más importantes: 1) Sensibilidad, generalmente asociada al alcance de bajos límites de detección y a la variación de sus propiedades en función de la concentración de la especie; 2) Selectividad, es decir, la capacidad de detectar y/o cuantificar una determinada especie en presencia de otras potencialmente interferentes; 3) Estabilidad, en términos de reproducibilidad de respuesta a medio-largo plazo; y 4) Reversibilidad, en lo que se refiere al tiempo de recuperación del estado inicial del sensor después de interactuar con el analito.

A estas cualidades básicas hemos de añadir un tiempo de respuesta corto y una apreciable robustez frente a la variación de factores de influencia ambientales. Estos requisitos, de naturaleza intrínseca, pueden ser complementados por otros asociados a su aplicación directa e incluso comercialización, como su portabilidad, bajo consumo de energía, y, a ser posible, un bajo coste económico [17].

### **2.2.3 SENSORES QUE EXISTEN EN LA ACTUALIDAD**

Los sensores de gas son dispositivos de seguridad indispensables, pues nos permiten detectar la presencia de diferentes tipos de gases en el ambiente, así cuando existen fugas o los niveles de gas son anormales podemos tomar las medidas pertinentes.

Estos dispositivos nos permiten detectar combustibles, gases inflamables, gases tóxicos u otros gases, como pueden ser el metano, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, deficiencias de oxígeno, entre otros.

#### **2.2.3.1 SENSORES ELECTROQUÍMICOS (MÁS COMUNES)**

Se usan en la determinación de la concentración de oxígeno ( $O_2$ ) y para gases tóxicos como el monóxido de carbono (CO), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), cloro ( $Cl_2$ ), óxidos de nitrógeno (NO,  $NO_2$  ó  $NO_x$ ), entre otros. Funcionan a través de señales eléctricas cuando se detecta un gas. En general, estos tipos de detectores son muy sensibles y emiten señales de advertencia a través de corrientes eléctricas.

#### **2.2.3.2 LOS SEMICONDUCTORES DE ÓXIDO METÁLICO (MOS)**

Se utilizan para detectar gases tóxicos. Y funcionan a través de una película sensible al gas que está compuesta de óxidos de estaño o tungsteno. La película sensible reacciona con los gases, activando el dispositivo cuando hay niveles tóxicos presentes; está compuesta principalmente por cristales de óxido-metal del tipo n – normalmente es dióxido de estaño ( $SnO_2$ ), óxido de indio ( $InO_3$ ), óxido de wolframio ( $WO_3$ ), entre otros. Estos sensores son muy eficientes ya que pueden operar en un rango amplio de ambientes húmedos. La reacción química ocurre cuando el gas hace contacto con el sensor provocando que la resistencia eléctrica en el sensor decrezca. En los sensores que usan el

dióxido de estaño, la sensibilidad para diferentes gases varía con la temperatura, por lo que hay un filamento que se calienta por medio de una corriente eléctrica. Ofrecen menor precisión y repetibilidad que los electroquímicos.

#### 2.2.3.3 SENSORES INFRARROJOS (IR)

Funcionan con emisores y receptores de luz infrarroja. Si un gas se encuentra en el ambiente, éste interfiere con la potencia de transmisión entre el emisor y el receptor.

El funcionamiento de estos sensores se basa en el principio de que el gas absorbe energía de la emisión a una determinada longitud de onda -normalmente en el rango de los infrarrojos. Los gases que puede detectar este tipo de sensor son aquellos que contengan más de un tipo de átomo, como dióxido de carbono o metano ya que absorben la radiación infrarroja (sin embargo, está diseñado para poder captar todos los gases explosivos).

#### 2.2.3.4 SENSORES ULTRASÓNICOS

Estos usan emisiones ultrasónicas para detectar cambios en el ruido de fondo del ambiente en donde se encuentren, principalmente para detectar fugas en tuberías.

#### 2.2.3.5 SENSORES CATALÍTICOS

A estos sensores también suelen llamarlos pellistores, palabra formada por la combinación de las palabras en inglés pellet y resistor. Su funcionamiento es por la oxidación del gas vía catalítica. Dado que estos son los sensores de gas más asequibles para el público en general, se ahondará un poco más en su configuración y en su funcionamiento.

#### 2.2.3.6 SENSORES PID (DETECTORES DE FOTOIONIZACIÓN)

Utilizado principalmente para la detección de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs). Miden a partir de mil millones de partes por millón (ppb) hasta 15000 partes por millón (ppm).

Son los detectores más eficientes y asequibles. Resolución en ppm o ppb o  $\text{mg/m}^3$  o  $\mu\text{g/m}^3$ .

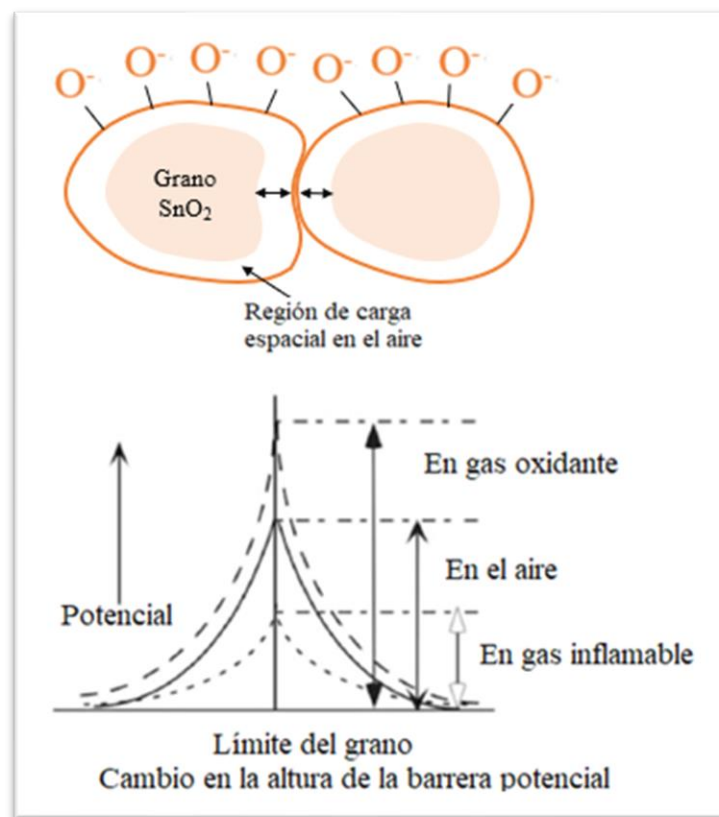
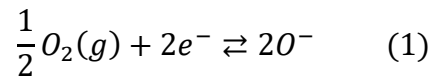
Detector de iones que utiliza fotones de alta energía, por medio de una lámpara ultravioleta (UV), para romper las moléculas de los compuestos en forma de iones cargados positivamente cuando llegan al detector. La luz UV excita las moléculas, dando como resultado la pérdida temporal de electrones y la formación de iones con carga positiva. El gas adquiere carga eléctrica y los iones producen una corriente eléctrica, que es la señal de salida del detector. Cuanto mayor sea la concentración del componente, más iones se producirán, y mayor será la corriente [19].

#### 2.2.4 MECANISMO DE SENSADO

Los sensores de gas basados en semiconductores utilizan cambios en su resistencia o conductancia para detectar un gas objetivo que se origina en las interacciones electrónicas entre los materiales del sensor semiconductor y el gas objetivo.

Cuando el gas objetivo es un gas inflamable y el sensor funciona en aire a temperaturas elevadas, el cambio de resistencia surge principalmente del consumo de adsorción de oxígeno con carga negativa en la superficie del material del sensor por la reacción con el gas inflamable. Es decir, cuando los granos de  $\text{SnO}_2$  semiconductores de tipo n se utilizan como material sensor en el aire, la superficie de los granos de  $\text{SnO}_2$  ya se ha cubierto con adsorbatos de oxígeno cargados negativamente, como  $\text{O}^-$  en el rango de temperatura de 300 – 400 °C en el aire [20].

La formación de tales adsorbatos de oxígeno extrae electrones de la masa de SnO<sub>2</sub> de acuerdo con la Ecuación 1, lo que lleva a la formación de la región de carga espacial en la superficie de los granos de SnO<sub>2</sub> y una barrera potencial en los límites de los granos (Figura 4). Entonces el sensor tiene un alto nivel de resistencia en el aire [20].

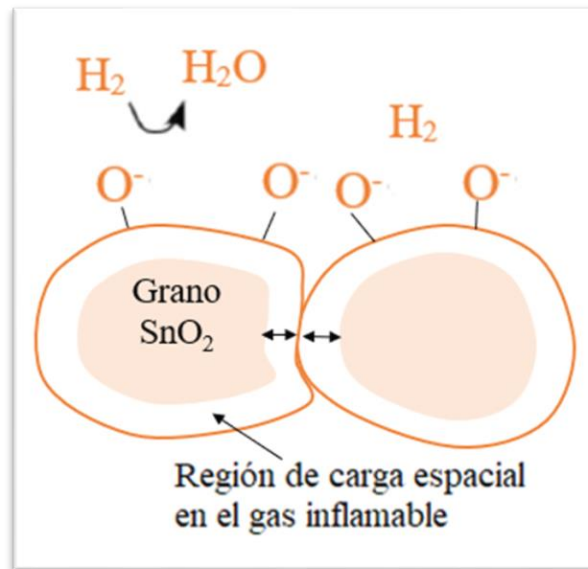


**Figura 4.** Modelo de control de límite de grano para detección de gas.

Cuando el sensor se expone a una cierta concentración de H<sub>2</sub> en el aire a temperatura elevada, por ejemplo, los adsorbatos de oxígeno se consumen por la reacción con H<sub>2</sub> y se logra una nueva, pero menor, cobertura de superficie de adsorbatos de oxígeno con una concentración diferente. Por esta reacción, un cierto número de electrones atrapados por

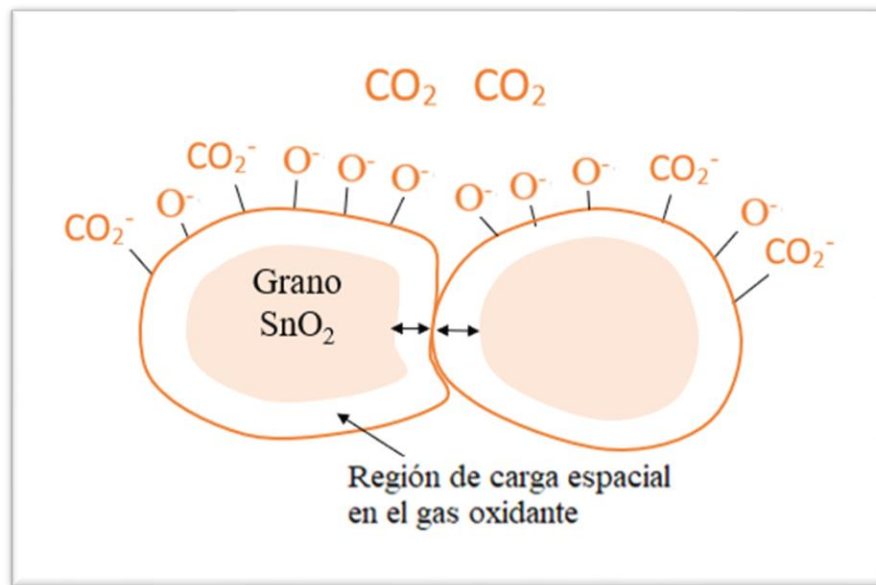


los adsorbatos de oxígeno regresan a la masa de  $\text{SnO}_2$ , lo que conduce a una disminución de la barrera potencial y luego a un nivel de resistencia más bajo (Figura 5).



**Figura 5.** Modelo de control de límite de grano para detección de gas (Región de carga espacial en el gas inflamable).

Con el aumento de la concentración del gas objetivo, la cobertura superficial de adsorbatos de oxígeno disminuye y la resistencia del sensor también disminuye. Por lo tanto, este cambio de resistencia en función de la concentración del gas objetivo puede usarse para detectar la existencia del gas objetivo. El tipo de adsorbato de oxígeno que va a reaccionar con el gas inflamable depende de la temperatura de funcionamiento de los sensores:  $\text{O}_2^-$  (en un rango de temperatura bajo inferior a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{O}^-$  (en un rango de temperatura medio inferior a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  o  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), y  $\text{O}^{2-}$  (en el rango de alta temperatura superior a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  o  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Por otro lado, en el caso de un gas oxidante, su quimisorción como especie cargada negativamente hace que la barrera potencial sea más alta, lo que lleva a un nivel de resistencia más alto en comparación con el nivel original del aire como se muestra en la Figura 6 [20].



**Figura 6.** Gas oxidante y su quimisorción con una barrera potencial alta.

El mecanismo de detección de gas se basa principalmente en el cambio de resistencia debido a la adsorción o desorción del oxígeno atmosférico y su posterior reacción con el gas objetivo en la superficie del material, sin embargo, en la práctica el gas objetivo suele interactuar con el óxido metálico, dando lugar a fenómenos como la irreversibilidad del sensor, lo que provoca que el sensor se sature continuamente del gas objetivo y transcurrido el tiempo, el cambio de resistencia en función de la exposición del gas al sensor sea tan pequeño generando una falla en su funcionamiento. La reacción del gas objetivo con las diferentes especies de oxígeno adsorbidas da como resultado el cambio de la resistencia de la superficie, que generalmente se registra como una respuesta de detección de gas [21]. Para gases oxidantes como el  $\text{CO}_2$ , la resistencia del sensor aumenta después de su interacción con un semiconductor de tipo n como es el caso de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{WO}_3$  [22].

### **2.3 IMPORTANCIA DE UTILIZAR ÓXIDOS METÁLICOS (SEMICONDUCTORES)**

Durante las últimas décadas, los materiales semiconductores han sido considerados como una buena alternativa para sensores de gas. Han tenido impacto significativo principalmente por sus propiedades eléctricas, que les permiten detectar cambios en la composición de la atmósfera cercana [13].

Los óxidos metálicos son combinaciones de un metal con el oxígeno, son abundantes en el planeta Tierra y con cierta facilidad de obtención. Los sensores de gases basados en óxidos metálicos se utilizan frecuentemente en atmósferas de aire para detectar la presencia de pequeñas concentraciones de gases inflamables o tóxicos, por lo que la superficie siempre está expuesta a una presión parcial de oxígeno constante, con una magnitud del orden de 0.2 atm. Constituyen una diversa clase de materiales cuyas propiedades abarcan un amplio intervalo que va desde comportarse como metales, aislantes y semiconductores. Analizando este último grupo, los óxidos metálicos semiconductores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , por mencionar algunos) tienen la característica de modificar su resistencia eléctrica superficial cuando la composición química de la atmósfera que los rodea es alterada. Este comportamiento es provocado por la interacción de la superficie del óxido metálico con los gases presentes en la atmósfera.

Conforme a la teoría electrónica del estado sólido, dicho comportamiento se debe a que los niveles de energía discretos, introducidos por la adsorción de oxígeno, dentro de la banda de energía prohibida en la región cercana a la superficie, absorben electrones desde la banda de conducción, generándose una zona de deserción (agotamiento) y consecuentemente una barrera de potencial electrostático en la superficie del óxido semiconductor. La creación de esta región tiene una acción determinante sobre las propiedades eléctricas del material, principalmente si éste es delgado o poroso. Cuando estos materiales se ponen en contacto con un gas reductor, éste reacciona con el oxígeno, fisisorbido o quimisorbido, presente en la superficie. La reacción que se produce de la

interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente provoca una disminución en la altura de la barrera de potencial y se reduce la resistencia superficial del material. Sustentados en este fenómeno se han desarrollado dispositivos detectores de gases y vapores.

Un sensor químico de gases es un dispositivo que presenta una respuesta medible de naturaleza eléctrica, magnética, óptica, térmica, etc., cuando la composición química de la atmósfera que lo rodea es alterada [2].

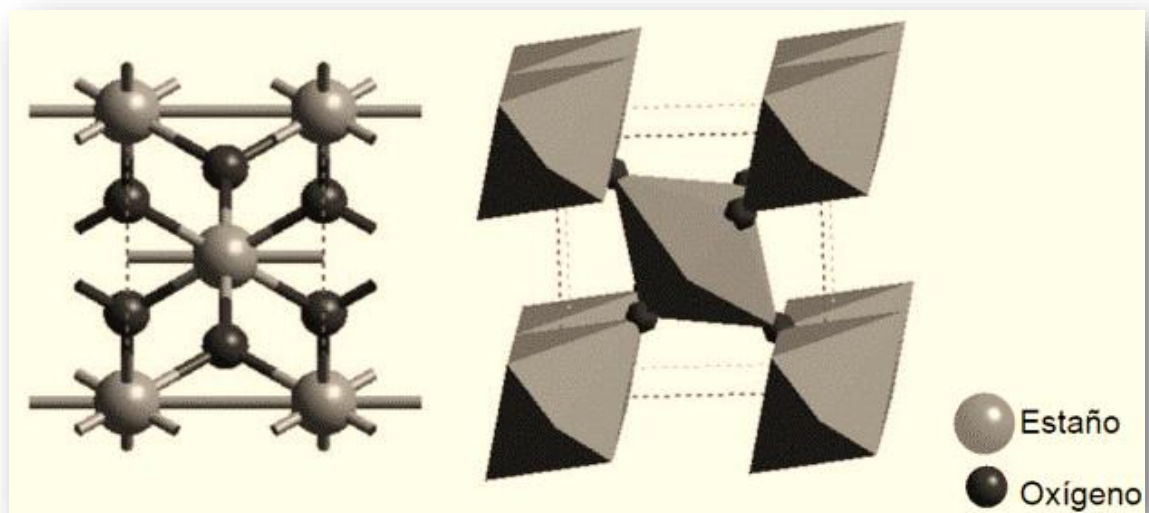
Los sensores de gases semiconductores, ya sean de películas gruesas, películas delgadas de metal-óxido-semiconductor (MOS -metal oxide semiconductor- por sus siglas en inglés), micro-maquinado, entre otros, requieren ser calefactados de manera localizada y uniforme entre 200 y 450 °C (para mantenerlo a una temperatura óptima para la detección de gas). Debido a que su sensibilidad depende fuertemente de la temperatura de operación, es necesario controlar cuidadosamente dicha temperatura. Los sensores, pueden detectar una gran gama de gases en rangos de ppm o combustibles. Se pueden conseguir diferentes características de respuesta variando los materiales, las técnicas del proceso y la temperatura de trabajo. Su simplicidad de construcción resulta en una vida de 10 a 25 años libre de problemas. Son robustos, aguantan choques y vibraciones siendo válido para servicio antiexplosión [2].

### **2.3.1 DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO<sub>2</sub>)**

En la revisión bibliográfica realizada, se consultaron trabajos reportados a base de SnO<sub>2</sub>. El óxido de estaño es uno de los óxidos metálicos más estudiados y que más interés despierta en la comunidad científica debido a su gran número de propiedades aprovechables, posee un amplio band gap de 3.64 eV, es un semiconductor tipo n y puede presentar una elevada transparencia en el rango visible de hasta un 80 %. El SnO<sub>2</sub> en fase

cristalina presenta una estructura tetragonal tipo rutilo, puede sintetizarse en diversas formas y tamaños utilizando diferentes técnicas de síntesis de bajo coste [23].

Dentro de las características que lo hacen un excelente candidato para múltiples aplicaciones, se encuentran que dispone de una buena densidad de portadores de carga, promueve la formación de vacancias de oxígeno y una alta porosidad, lo que respondería a los buenos resultados que presenta como detector de gases [24]. La celda unitaria tiene 6 átomos, 2 de Sn y 4 de O como se puede observar en la Figura 7.



**Figura 7.** Estructura cristalina y poliedro de coordinación del SnO<sub>2</sub> [2].

El dióxido de estaño es uno de los semiconductores que presenta más interés tecnológico como material activo en sensores de gases. Las propiedades de sensado del SnO<sub>2</sub> (sensibilidad, selectividad y reproducibilidad) dependen de varios factores, siendo los más relevantes el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y área superficial específica. La utilización de SnO<sub>2</sub> nanocristalino beneficia sustancialmente el sensado de gases, debido a la magnificación de los efectos superficiales. Los sensores químicos de gases requieren la utilización de materiales dieléctricos, que tienen la propiedad de reaccionar eléctricamente con la atmósfera que los rodea. El uso de los sensores químicos

de gases se ha incrementado, y se ha observado un gran avance en la ciencia de los materiales.

El agregado de contaminantes en óxidos metálicos semiconductores permite alterar sus características eléctricas. Mediante la detección de las variaciones de conductividad eléctrica en las películas sólidas delgadas de SnO<sub>2</sub> por el fenómeno de adsorción, se detectan las partículas de gas presentes en el ambiente ante la presencia de un gas, el óxido del metal hace que el gas se disocie en iones cargados con el resultado de una transferencia de electrones. Un par de electrodos parcialmente embebidos en el óxido del metal mide el cambio de conductividad del sensor. Este cambio es proporcional a la concentración del gas [25].

La detección de mezclas combustibles o tóxicas gas-aire permite prevenir accidentes de bienes y personas, tanto en ambientes industriales, escolares, así como los domésticos.

### **2.3.2 DOPANTES: INDIO (In) Y TITANIO (Ti)**

Los catalizadores-aditivos brindan otra dirección prometedora en el desarrollo de sensores de gas debido a la posibilidad de procesar materiales con propiedades físico-químicas únicas, es por ello que se recurre al dopaje de semiconductores con diversos aditivos, es uno de los principales métodos para mejorar la sensibilidad y selectividad del gas, reducir la temperatura de funcionamiento, mejorar la tasa de respuesta, etc. Factores relacionados con la superficie, como propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, mecánicas y químicas son los más importantes y fácilmente influenciados por el dopaje en aplicaciones de sensores de gas. El dopaje se puede realizar utilizando diferentes impurezas, como metales, no metales y metaloides [26].

Cuando un semiconductor se dopa con metales nobles o con metales de transición, según el método de dopaje, los metales se ubicarán en la masa o en la superficie. Un método que causa dopaje masivo (Db) es el método de precipitación. En el caso del Db, independientemente de los metales de transición o nobles, los dopantes se agregan durante

la síntesis del MOS, en la que se considera que los dopantes están ubicados en las posiciones de sustitución o intersticiales del semiconductor. Las impurezas y la deformación producidos debido a los cambios estructurales aumentarán la adsorción de oxígeno, lo que a su vez aumenta la sensibilidad al gas [27].

Una vez conocidos los beneficios que se obtienen al dopar los semiconductores se tiene que conocer los criterios para elegir estos metales nobles (Pd, Pt, Au, Ag, Rh, etc.) y los metales de transición (Fe, Co, Cu, etc.) En general los metales nobles sirven como "catalizadores", mientras que los metales de transición sirven como "aceleradores" de varios procesos [28].

Los efectos más importantes de la adición de metales nobles son el aumento de sensibilidad de detección de gases. Para efectos de esta investigación se utilizaron dos semiconductores, indio (In) y titanio (Ti). Cabe señalar que el efecto de cada material dopante es complejo y a pesar de haber sido estudiado, existe una necesidad de profundizar en aspectos como la correlación de las propiedades estructurales y morfológicas en los resultados de las pruebas como sensores de gas. Este trabajo pretende ser un marco de referencia para futuras investigaciones relacionadas con el dopado de In y Ti en SnO<sub>2</sub> con propósitos de detección de gases.

Los dopantes fueron seleccionados ya que los iones In<sup>3+</sup> y Ti<sup>4+</sup> en comparación con el ion Sn<sup>4+</sup>, presentan diferencias en electronegatividad, carga nuclear efectiva y radio iónico en donde se preserva una diferencia positiva en el caso del indio y negativa con titanio [29]. Además, con la incorporación de estos dopantes es posible contribuir en la generación de vacancias de oxígeno [30].

### 2.3.2.1 PROPIEDADES DEL INDIO

El indio (In) se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, casi siempre en combinación con minerales de zinc (esfalerita, marmatita, cristophita), su fuente principal desde el punto de vista comercial. También puede encontrarse en minerales de estaño, manganeso, tungsteno, cobre, hierro, plomo, cobalto y bismuto, pero generalmente en proporciones inferiores al 0.1 % [31].

El indio se suele utilizar en la industria para la protección de superficies o en aleaciones. Un fino revestimiento de indio aumenta considerablemente la resistencia de los metales a la corrosión y el desgaste. En los cojinetes, prolonga la vida de las partes móviles y, en consecuencia, se utiliza en la industria aeronáutica y automovilística. También se utiliza en aleaciones dentarias y su “mojabilidad” lo hace ideal para azogar espejos. Debido a su resistencia a la corrosión, se utiliza mucho para la fabricación de pantallas cinematográficas, osciloscopios de rayos catódicos y espejos. Aleado con antimonio y germanio, tiene un amplio uso en la fabricación de transistores y otros componentes electrónicos. Los radioisótopos del indio en compuestos como el tricloruro de indio y el hidróxido de indio coloidal se utilizan para la exploración orgánica y el tratamiento de tumores. Además del metal, los compuestos de indio más utilizados en la industria son: el tricloruro, en el galvanizado; el sesquióxido, en la fabricación de vidrio; el sulfato; y el arseniuro, como material para semiconductores [32].

#### Propiedades físicas

- a) Su punto de fusión se alcanza a los 157 °C y su punto de ebullición a los 2072 °C.
- b) Organolépticamente, es un metal blando, inodoro, de color plateado muy claro y al ser doblado produce un chillido muy agudo.



- c) En condiciones ambientales promedio se encuentra en estado sólido.
- d) Tiene una densidad igual a 7310 kg/m<sup>3</sup>.
- e) Tiene una dureza en la escala de Mohs igual a 1.2.
- f) Es un material diamagnético. Los compuestos arseniuro, antimoniuro y fosfuro de indio son semiconductores con propiedades especiales.
- g) Sistema cristalino: tetragonal.

#### Propiedades químicas

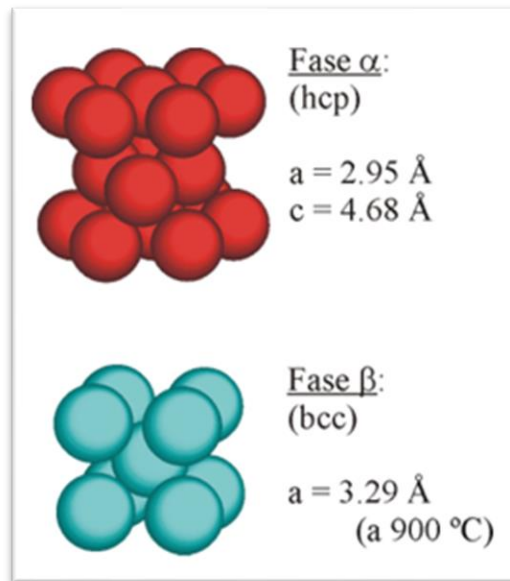
- Los iones pueden ser tóxicos para el hígado, una vez se encuentren en el torrente sanguíneo. Los compuestos de indio provocan daños a los pulmones y al sistema inmunitario. Existe una enfermedad pulmonar llamada pulmones de indio.
- Sus estados de oxidación son -5, -2, -1 y +1, +2 y +3. Comúnmente transfiere los electrones del nivel energético mayor para llegar al estado +3.
- El indio no es un fuerte agente de oxidación.
- Los compuestos de indio en estado de oxidación +1 son poderosos agentes de reducción.
- El indio puro no reacciona con el agua.
- El indio puro es oxidado por fuertes agentes de oxidación como los halógenos, formando compuesto de iridio en estado de oxidación +3.
- Su estructura atómica está formada por 49 electrones, 66 neutrones y 49 protones.
- Su nube de electrones oscila en 5 niveles energéticos.

Para mejorar la selectividad y la respuesta del sensor en la detección de CO<sub>2</sub> se suele adicionar diferentes dopantes con la red de SnO<sub>2</sub>. Se busca que estos modifiquen su microestructura y mejoren la química general. El indio es uno de esos elementos, que actúa como una impureza de tipo aceptor [33]. Muchos investigadores han informado que los sensores de gas dopados con indio son candidatos prometedores para la detección de bajas concentraciones de gases oxidantes como es el caso del dióxido de carbono [34], [35]. Se ha reportado anteriormente que la estructura de los sensores cambia a medida que aumenta la concentración de dopaje [36] y cuando el tamaño de partícula se vuelve comparable o inferior al de la longitud de Debye ( $D \leq 2L_D$ ), hay un aumento abrupto en la respuesta del sensor [37]. A pesar de lo que ya se ha reportado en relación a sensores de SnO<sub>2</sub> dopados con indio, el estudio del efecto sobre las propiedades de detección de gases es aún poco común en la literatura.

### 2.3.2.2 PROPIEDADES DEL TITANIO

El titanio es un metal de transición de número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es [Ar] 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>. La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4 y, además, formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. Este metal ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre (su concentración es del 0.8 % en peso del total) y el cuarto entre los metales más empleados habitualmente, a continuación del Al, Fe y Mg. El titanio se encuentra muy diseminado en la Tierra en forma de dióxido de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la pseudobrookita. Las minas que contienen minerales de titanio están ampliamente distribuidas y son muchos los países que poseen depósitos explotables. Los minerales principales, la ilmenita (FeO·TiO<sub>2</sub>) y el rutilo (TiO<sub>2</sub>) se encuentran en rocas y en ciertas arenas de playa [38].

El titanio en estado metálico es un material alotrópico, es decir, puede existir en más de una forma cristalográfica. A temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) cuya densidad es de  $4.5 \text{ g/cm}^3$ . Sin embargo, a temperaturas superiores a  $885 \text{ }^\circ\text{C}$  sufre una transformación reversible a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ) con una densidad de  $4.4 \text{ g/cm}^3$  como se puede observar en la Figura 8.



**Figura 8.** Estructuras cristalinas del titanio (fases  $\alpha$ -Ti y  $\beta$ -Ti).

En estado puro, el titanio presenta una resistividad eléctrica en el rango  $0.4 - 0.6 \mu\Omega\text{m}$ , un valor bajo comparado con el de otros metales. En cuanto a sus propiedades térmicas, el calor específico a presión constante es de  $0.528 \text{ J/g }^\circ\text{C}$ , la conductividad térmica es de  $17 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ , el calor latente de fusión es de  $435.4 \text{ J/g}$ , la temperatura de fusión, de  $1670 \text{ }^\circ\text{C}$  y, por último, la de ebullición, de  $3260 \text{ }^\circ\text{C}$ . El titanio puro es un material rígido y dúctil, que presenta un gran módulo de elasticidad ( $108 \text{ GPa}$ ) y una elevada resistencia a la tracción ( $103 \text{ MPa}$ ), además de ser muy tenaz. Sin embargo, adolece de una baja resistencia al desgaste debido al bajo valor de la relación de los parámetros de red  $c/a$  ( $1.59$ ) típico de las estructuras hcp. Por este motivo, el titanio comercialmente puro (cp) consiste en titanio del  $98.635\text{-}99.500 \%$  de pureza al que se le añaden impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe y otras que disminuyen su reactividad y, además, incrementan la relación  $c/a$ , mejorando así sus propiedades mecánicas [39].

El titanio se ha elegido con la intención de aprovechar sus propiedades en la incorporación como dopante en la red de SnO<sub>2</sub>. Algunos de los aspectos más relevantes en este sentido tienen que ver con que tiene un máximo de electrones de valencia de Ti<sup>4+</sup> y un radio iónico de 0.61 Å, mientras que Sn<sup>4+</sup> es de 0.69 Å [40]. Debido a las ligeras diferencias en los radios iónicos, los iones Ti<sup>4+</sup> pueden sustituir fácilmente a los iones Sn<sup>4+</sup> en las redes cristalinas de SnO<sub>2</sub>, como resultado, los iones Ti<sup>4+</sup> pueden gobernar las propiedades eléctricas y ópticas de la muestra dopada [30].

## **2.4 IMPORTANCIA DE MÉTODOS FÍSICOS Y QUÍMICOS PARA SÍNTESIS DE ÓXIDOS METÁLICOS**

### **2.4.1 PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA**

Se reportan diferentes métodos de síntesis para la preparación de polvos de SnO<sub>2</sub>, por ejemplo, flame spray, sol-gel, radiación de microondas y precipitación homogénea convencional, entre otros.

La técnica de precipitación homogénea es un método convencional del tipo química suave “Soft Chemistry”, denominación utilizada para rutas de síntesis donde la temperatura no es muy elevada, típicamente < 500 °C, establecida en el año de 1970 por los químicos Jacques Livage y Jean Rouxel. Podría ser considerada como un proceso de cristalización rápida determinada por la sobresaturación a la que ocurre, donde la relación de la concentración inicial de los reactivos y la solubilidad del precipitado determinan principalmente las características de las partículas formadas, las cuales son dependientes de las condiciones experimentales, la concentración de los reactivos, el pH del sistema, la intensidad iónica y la temperatura entre otros, influyen en la velocidad y crecimiento de la nucleación [41].

La sobresaturación es un parámetro muy importante que representa una barrera de energía que al ser superada se forma un núcleo estable de fase sólida; adicionalmente, determina

la velocidad de los diferentes procesos por estar relacionada con la diferencia del potencial químico entre la disolución sobresaturada y la saturada estable. Los valores altos de sobresaturación son el resultado de compuestos relativamente insolubles, permitiendo una velocidad de nucleación rápida, obteniendo una gran cantidad de cristales de crecimiento limitado que podrían ocasionar un número pequeño de cristales afectados por el envejecimiento, la aglomeración entre otros procesos secundarios que ocasionan una distribución de tamaño de partícula amplia. Sin embargo, se desconocen completamente los mecanismos de formación de cristales [42].

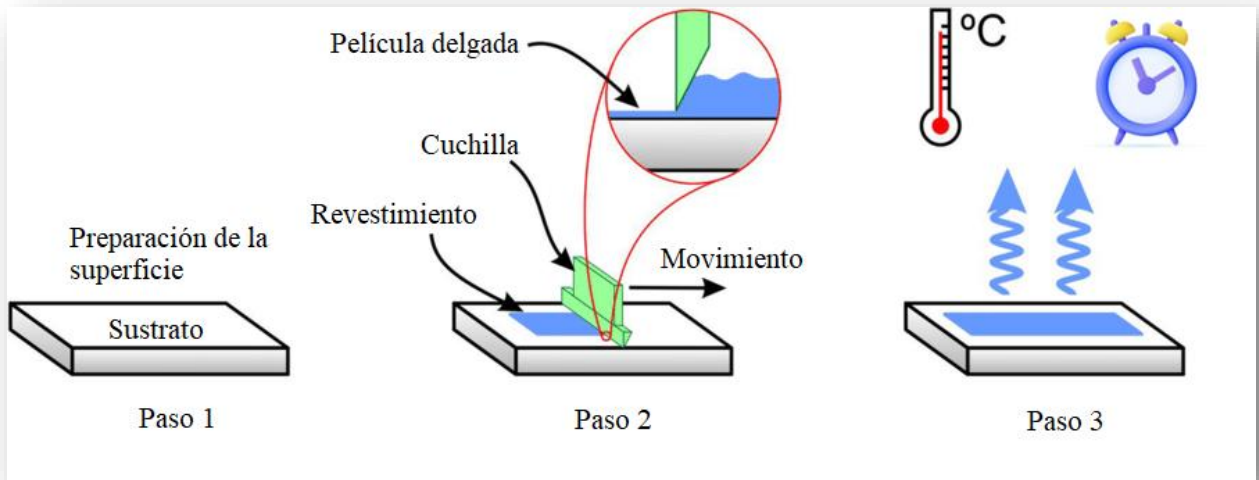
El precipitado formado a partir de una fase aparentemente homogénea que involucra el uso de sales como precursores disueltos en agua u otro solvente formando una fase líquida, solución acuosa que favorece la difusión de las especies iónicas o moleculares obteniendo una mezcla homogénea de los precursores. La adición de una solución básica forma una fase sólido-líquido.

Este método se considera de cristalización rápida, dicha rapidez está determinada por la sobresaturación a la que se lleva a cabo el proceso. Razón por la que la concentración, el pH, la temperatura y la velocidad de mezclado son algunos parámetros importantes que deben ser controlados de forma cuidadosa, tal como se menciona en el método de co-precipitación.

El precipitado es separado generalmente mediante un proceso de centrifugación de la solución; con esto, el componente líquido separado después del centrifugado puede ser desechado, quedando la fase sólida, la cual es posteriormente secada o calcinada para obtener el óxido como producto final. La dificultad para controlar el tamaño y la distribución de partícula es una desventaja de este método, debido a que es una precipitación rápida sin control. El uso de otras sustancias o de la asistencia de otras técnicas son alternativas en la optimización de las características morfológicas de los polvos obtenidos [41].

## 2.4.2 TÉCNICA DE RECUBRIMIENTO DE PELÍCULAS MEDIANTE DOCTOR BLADE

La técnica doctor blading, también conocido como blade coating o deposición por cuchilla, es una técnica que se utiliza para la fabricación de películas o capas con una gran



superficie sobre sustratos rígidos o flexibles con espesores bien definidos; el espesor de la capa va a ser definido por el hueco o distancia existente entre la cuchilla y la superficie. La técnica funciona colocando una cuchilla afilada a una distancia fija de la superficie que debe cubrirse. Luego se coloca la solución de recubrimiento delante de la cuchilla y esta se mueve en horizontalmente sobre la superficie creando una película húmeda. La capa a depositar, siempre en estado líquido, se sitúa justo delante de la hoja por la cual debe pasar el sustrato, tal y como se muestra en la Figura 9. La distancia entre la cuchilla y el sustrato es ajustable, así que será posible lograr el espesor de capa que deseemos.

**Figura 9.** Ilustración esquemática de la técnica Doctor Blade. Gráfico de elaboración propia.

Las pastas utilizadas en estos procesos suelen requerir grandes cantidades de aglutinantes y espesantes para producir altas viscosidades para la producción reproducible y fiable de películas. Sin embargo, algunos óxidos metálicos son capaces de formar una solución

capaz de ser usada en esta técnica mezclando el polvo con metanol y agua desionizada, lo que reduce considerablemente el uso de aglutinantes.

El método de doctor Blade permite el ahorro de material, ya que el fluido que da lugar a las capas es utilizado por completo, la técnica presenta idealmente pérdidas de solución de aproximadamente el 5 %; sin embargo, en la práctica, se necesita tiempo para optimizar las condiciones ideales.

Además, se trata de una técnica muy adecuada para la producción en masa. No obstante, la optimización de las condiciones de deposición debe ser más elaboradas, haciendo al doctor Blade una técnica algo impopular en los laboratorios [43].

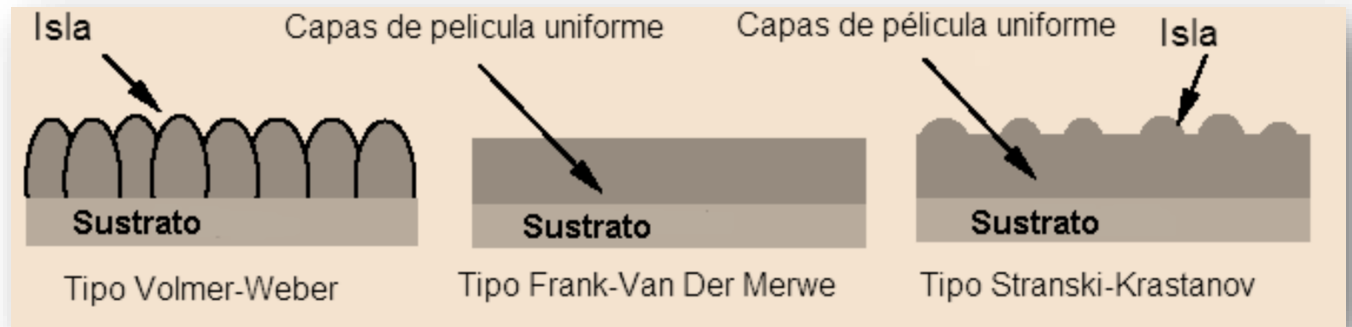
Algunos de los principales parámetros que pueden afectar la deposición de la película son el aglutinante y el agente dispersante, la concentración de la pasta, la viscosidad de la pasta, el tipo de sustrato utilizado para la deposición, la velocidad de recubrimiento y el ángulo de la rasqueta [27].

Las principales ventajas de la técnica de la cuchilla doctora son las siguientes:

- Habilidad para depositar estructuras predeterminadas variando las condiciones experimentales
- Homogeneidad
- Preparación a baja temperatura
- Bajo costo de producción
- Producción de gran superficie
- Sin desperdicio de material en comparación con el recubrimiento por rotación

### 2.4.2.1 MODOS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

El crecimiento de las películas puede ocurrir por tres mecanismos, en la deposición de películas delgadas como se puede observar en la Figura 10.



**Figura 10.** Mecanismos de crecimiento [44].

- Crecimiento de islas en 3D (Volmer-Webwer).
- Crecimiento en 2D (capa por capa o Frank Van der Merwe) o caso intermedio.
- Crecimiento Stranski-Krastanov

En el crecimiento Volmer-Weber resulta cuando los átomos incidentes son fuertemente atraídos entre sí, más que por los átomos del sustrato. Los átomos adsorbidos difunden fácilmente a lo largo del sustrato e interactúan con otros átomos, formando islas, o se reevaporan. Las islas crecen en ancho y espesor, eventualmente coalescen con otras islas cercanas. Los huecos en las películas sirven como centros de nucleación secundarios, y son rellenados para formar una película continua. Este tipo de crecimiento es característico en un sistema conductor (metal) sobre un aislante [45].

En la forma de crecimiento Frank- Van der Merwe, los átomos de la película son más fuertemente atraídos al sustrato que entre átomos incidentes. Este tipo de crecimiento



ocurre cuando se tiene bajas densidades de defectos interfaciales. Existe un buen acoplamiento atómico en la interfase sustrato-película que con lleva a una fuerte afinidad entre los átomos de la película y el sustrato. Este crecimiento se lleva a cabo en sistemas metal-metal o cuando la película crece sobre un sustrato limpio del mismo material [46].

La tercera forma ocurre como una combinación de los modos de crecimiento previamente mencionados. En el modo Stranski-Krastanov, se forma una monocapa continua mediante crecimiento epitaxial que es precedida y seguida por islas. Una anomalía en la energía de la película y el sustrato, posiblemente debido a un aumento de esfuerzos, da como resultado un desajuste de las redes cristalinas. Se cree que es la causa que origina este tipo de crecimiento. El aumento de esfuerzos origina defectos al formarse la película, de tal modo que actúan como sitios de nucleación heterogénea al formar dichas islas. Esta manera de crecimiento es vista en sistema de metal-sobre-metal y metal-sobre-semiconductor [47].

Los mecanismos de crecimiento de la película afectan la morfología final de la película (microestructura). La morfología es importante debido a que está relacionada a las propiedades físicas y químicas del material. La morfología y topografía superficial son afectadas por la rugosidad superficial del material, temperatura del sustrato, presión de deposición, y bombardeo energético [48].

## **2.5 IMPORTANCIA DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización y el análisis de materiales nos sirven para saber más acerca de su estructura, composición y comportamiento bajo condiciones simuladas, o permitir el control de las síntesis y mejorar las propiedades de

diferentes materiales para usos específicos, para nuestro caso en la fabricación de sensores de gases basados en los (MOS).

Estas son algunas de las técnicas de análisis de materiales más comunes:

- **ESPECTROSCOPIA RAMAN:** La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva [49].
- **Difracción de rayos X:** La aplicación de los rayos X en la materia consiste en la incidencia de un haz de rayo X monocromático en un cierto material, que en el proceso de la salida del haz de rayos X del material sufre un cambio de dirección sin cambiar su momento. El proceso anterior es conocido como la técnica de difracción de rayos X, en la cual se obtiene información detallada de la estructura interna. Hoy en día la técnica de difracción de rayos X ha permitido identificar la mayor parte de sustancias cristalina, así también determinar su estructura atómica, tamaño de partícula, composición química y entre otras características [50].
- **Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X:** XPS es una técnica de caracterización química superficial, utilizada para cuantificar elementos y estados de oxidación con una sensibilidad de 1 átomo en 1000. XPS es totalmente superficial ya que se

obtiene información de los primeros 10 nanómetros, a diferencia de otros análisis que realizan un estudio en el material en bulto que llega a ser del orden de micras. Para realizar el análisis, un haz de fotones de rayos X con energía conocida incide sobre el material excitando los electrones de los niveles más profundos. La energía incidente excede a la energía de enlace y los electrones salen liberados con una energía cinética que es detectada y convertida en una señal digital (espectro). La energía cinética se traduce en energía de enlace a través de una sencilla relación. La energía de enlace nos dirá qué elementos o estados químicos se encuentran en la muestra. Este tipo de técnica se utiliza para analizar materiales como cerámicos, semiconductores, catalizadores, minerales, implantes médicos, entre muchos otros, la idea alude a la necesidad que surge de modificar las características de los materiales para un mejor funcionamiento o simple innovación, pero, para saber su composición y qué influye para que mantengan ciertas peculiaridades, es necesario y muy acertado utilizar la técnica XPS [51].

- **MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO CON ANALIZADOR DE ENERGÍAS (SEM/FESEM–EDS):** El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El SEM se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención de la imagen y de análisis. Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito; pueden emplearse también oro o

aluminio). No obstante, actualmente existen microscopios electrónicos que no precisan ni recubrimiento de la muestra ni alto vacío en la cámara. Son los denominados microscopios electrónicos ambientales [52]. Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo "dispersivo" en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra. Este espectro se genera en muy pocos segundos y la identificación del elemento que genera cada uno de los picos es inmediata, de modo que el análisis cualitativo de todos los elementos químicos (a partir del berilio) presentes en la muestra por encima del límite de detección del método puede realizarse en escasos segundos. Por tanto, este método es práctico (en tiempo y costo) para realizar análisis cualitativos puntuales [53].

# **CAPÍTULO 3**

# **METODOLOGÍA**

Como se ha mencionado en el Capítulo 1 de este trabajo, el estudio del SnO<sub>2</sub> como material sensor de gases se debe gracias a sus propiedades intrínsecas, pero también por su bajo costo en comparación con los materiales reales. Uno de los factores más importantes que afectan las propiedades de detección es la presencia de metales en bajas concentraciones en SnO<sub>2</sub>. Por lo tanto, diferentes metales promueven mejores respuestas a distintos gases y el estado químico de los metales, junto con su dispersión en la superficie de SnO<sub>2</sub>, son muy importantes para las propiedades de detección de gases. Este capítulo muestra la descripción de los diferentes procedimientos experimentales utilizados para preparar los polvos de SnO<sub>2</sub> puro y una primera muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con In y una segunda de SnO<sub>2</sub> dopada con Ti. Así, en la primera parte se explican los métodos de síntesis de los polvos de SnO<sub>2</sub> puro/sin dopar, posteriormente en la segunda parte, se muestran diferentes métodos utilizados para el dopaje de los metales utilizados. Finalmente se explica la preparación de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> puras y dopadas.

### **3.1 ENFOQUE**

La presente investigación es de tipo no estadístico porque está basado en un diseño experimental en el que se tiene el control de las variables independientes, utilizando como principal técnica de observación la investigación de campo, misma que se realiza directamente en el medio donde se presenta el fenómeno de estudio, la herramienta más utilizada en el método científico de investigación es la experimentación, la cual se puede entender como la observación dedicada y constante que se hace a un fenómeno objeto de estudio, al que se le van adaptando o modificando sus variables conforme a un plan predeterminado, con el propósito de analizar sus posibles cambios de conducta, dentro de su propio ambiente o en otro ajeno, e inferir un conocimiento.

### 3.2 REACTIVOS

Se utilizaron reactivos en el proceso de síntesis de nanopartículas y obtención de películas SnO<sub>2</sub>, puras y dopas con In y Ti, los cuales se enlistan en la Tabla 2. Se verificaron los grados de pureza y marca de origen de cada reactivo para garantizar el correcto proceso. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional. Las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua desionizada (18.2 MΩ • cm).

**Tabla 2.** Reactivos utilizados en el proceso experimental

Reactivo	Fórmula química	Pureza, %	Marca	Proceso para obtener:
Cloruro de estaño dihidratado	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Cloro de Indio	InCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99.0	Galvanoquímica	Nanopartículas
Titanio IV	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiO	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Ácido oxálico	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Urea	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	99.0	Sigma Aldrich	Nanopartículas
Ácido clorhídrico	HCl	36.5 - 38.0	J. T. Baker	Nanopartículas
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	99.90	Sigma Aldrich	Películas
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99.5	Sigma Aldrich	Películas

### 3.3 PREPARACIÓN DE POLVOS DE SnO<sub>2</sub>

#### 3.3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SnO<sub>2</sub>

La síntesis de SnO<sub>2</sub> se realizó mediante precipitación homogénea, la consistió en una mezcla del precursor de cloruro de estaño dihidrato (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) con urea y a su vez dopada con indio para obtener el reactivo final de SnO<sub>2</sub>:In y con titanio para dar como resultado SnO<sub>2</sub>:Ti, ambas con una concentración molar de 0.2 M y para la urea 0.4 M. Los cálculos se pueden observar en el apéndice A.1 y A.2.

A temperatura ambiente fueron mezclados 500 ml agua destilada con el precursor de  $\text{SnO}_2$  y urea en proporción 1:2. La mezcla se mantuvo en agitación durante 15 minutos. Posteriormente se agregó en reactivo de cloruro de indio ( $\text{InCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y nuevamente la mezcla permaneció en agitación con la ayuda de una parrilla por 1 h a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

A continuación, la solución resultante se dejó reposar durante un día en refrigeración para obtener la sedimentación de los polvos, para luego ser centrifugados a 3500 RPM durante 30 minutos. Después se llevaron a una mufla para calcinarlos a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas y se dejaron enfriar durante el resto del día para extraerlos, finalmente en el último paso los polvos son triturados en un mortero de ágata para obtener una medida de grano uniforme. La Figura 11 muestra el procedimiento de síntesis de precipitación homogénea con las condiciones experimentales utilizadas hasta la obtención de los dos polvos, unos dopados con In y otros con Ti, dicho método es el mismo para realizar la síntesis del precursor dopado con In que con Ti. Para más detalle del procedimiento exacto que se siguió durante estas síntesis se muestran en la subsección 3.3.2.

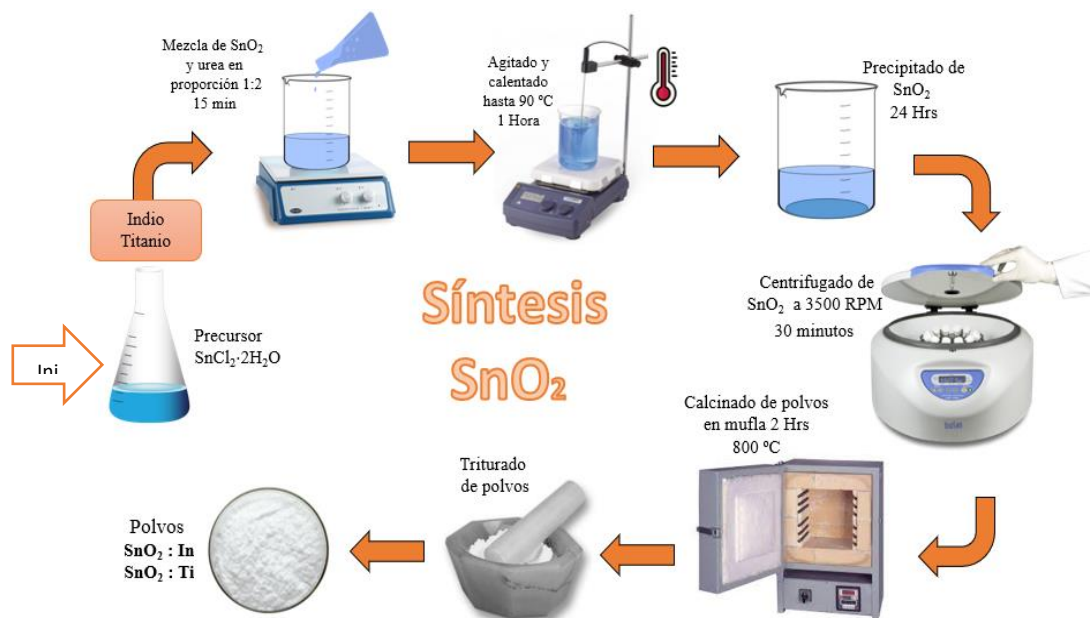





Figura 11. Proceso de síntesis de precipitación homogénea de  $\text{SnO}_2$ .



En la Tabla 3 se pueden apreciar algunas condiciones iniciales y finales importantes de la síntesis como lo son el nombre de la muestra, precursor, el porcentaje de dopante, tiempo de precipitación, color de polvo e imágenes finales referentes a cada muestra obtenida.

**Tabla 3.** Tabla de condiciones de la síntesis de SnO<sub>2</sub> y dopado con In y Ti.

Nombre de la muestra	Precursor	% de dopante	Tiempo de precipitación	Color de polvo	Imágenes
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	7 min	Blanco	
SnO <sub>2</sub> :In	In y SnO <sub>2</sub>	3	12 min	Blanco	
SnO <sub>2</sub> :Ti	Ti y SnO <sub>2</sub>	3	15 min	Amarillo	

### 3.3.2 ETAPAS DE PREPARACIÓN DE POLVOS DE SnO<sub>2</sub>:In Y SnO<sub>2</sub>:Ti

Los polvos de SnO<sub>2</sub> dopados se prepararon usando el método de precipitación homogénea, utilizando como agente dopante al In, el cálculo de la masa en gramos requerida de los reactivos se da en el apéndice A.1. Para iniciar este proceso, se tiene que lavar y desinfectar el material a ocupar durante toda la síntesis.

A continuación, se enlistan las etapas con sus pasos en cada una se requirieron para preparar los polvos de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}$ .

Etapa 1: Preparación de polvos de  $\text{SnO}_2$  dopados con In mediante precipitación homogénea.

- 1) El primer paso a realizar en la síntesis es agregar 300 ml de agua destilada en un vaso de precipitados de 500 ml y posteriormente agregar 7.2 g de urea, como se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Pesado de urea con la ayuda de una balanza granataria. Fotografía propia.

- 2) En el vaso de precipitados de 1000 ml agregar 500 ml de agua destilada, posteriormente pesar 13.54 g de  $\text{SnCl}_2$  (Solución A) y agregarlos al vaso con agua destilada, una vez que estén vertidos en el recipiente se procede a colocar el mismo sobre el agitador magnético con parilla, colocarle un agitador y dejar agitando la solución con un nivel de 4, mientras se agita la solución A se procede a pesar 0.80

g de  $\text{InCl}_3$  (Solución B), y se agrega al vaso que se encuentra agitando tal como se muestra en la Figura 13.



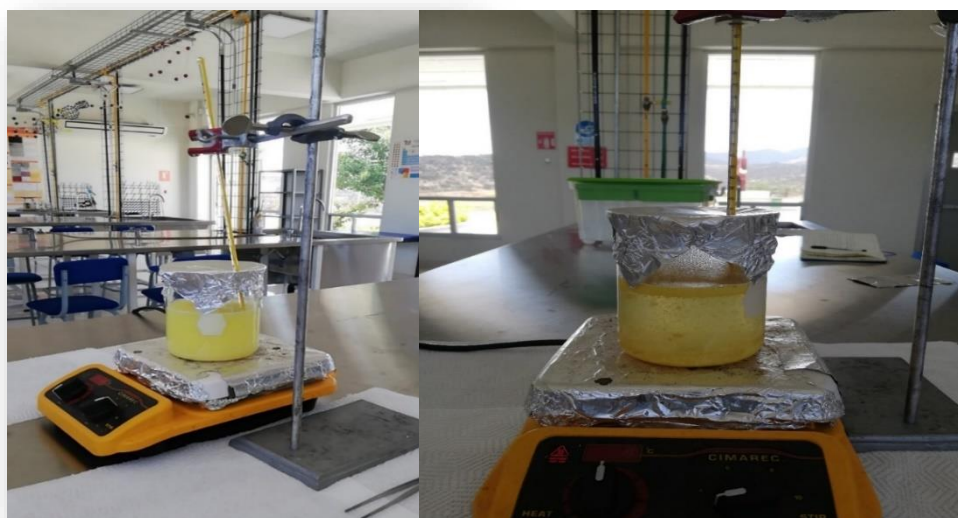
**Figura 13.** Agitado de solución A. Fotografía propia.

- 3) Se agrega el agua destilada con urea a las soluciones A y B y se dejan agitar los reactivos durante 15 min, ver Figura 14.



**Figura 14.** Proceso de agitado de reactivos durante 15 minutos. Fotografía propia.

- 4) Después de los 15 min de agitación, prender la parrilla hasta alcanzar una temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , colocar el termómetro dentro de la solución sujeto del soporte de retención de tal modo que no toque en fondo del vaso y tapan el mismo con papel aluminio para evitar que se contamine la solución final, tal como se muestra en la Figura 15. Nota: Observar que la temperatura no baje de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y no pase de  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



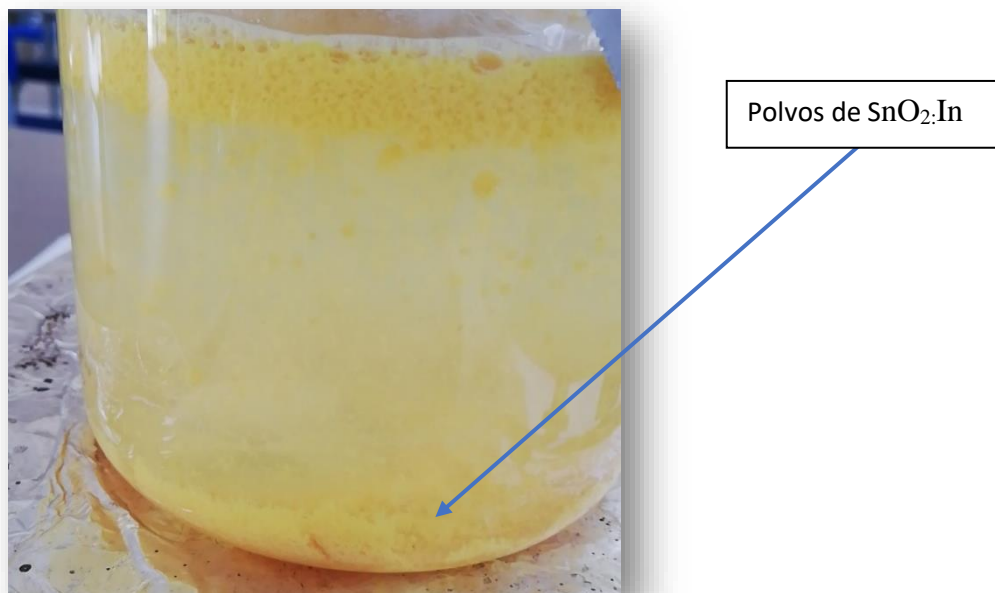
**Figura 15.** Síntesis de precipitación homogénea a 90 °C. Fotografía propia

- 5) Después de la hora de síntesis se tiene que dejar enfriar la solución final, una vez fría se procede a ingresarla un refrigerador durante 24 horas de tal manera que durante este tiempo los polvos se sedimenten tal como se observa en las Figuras 16 y 17.



**Figura 16.** Sedimentación de polvos de solución final  $\text{SnO}_2$ : In antes de ser ingresados al refrigerador.

Fotografía propia.

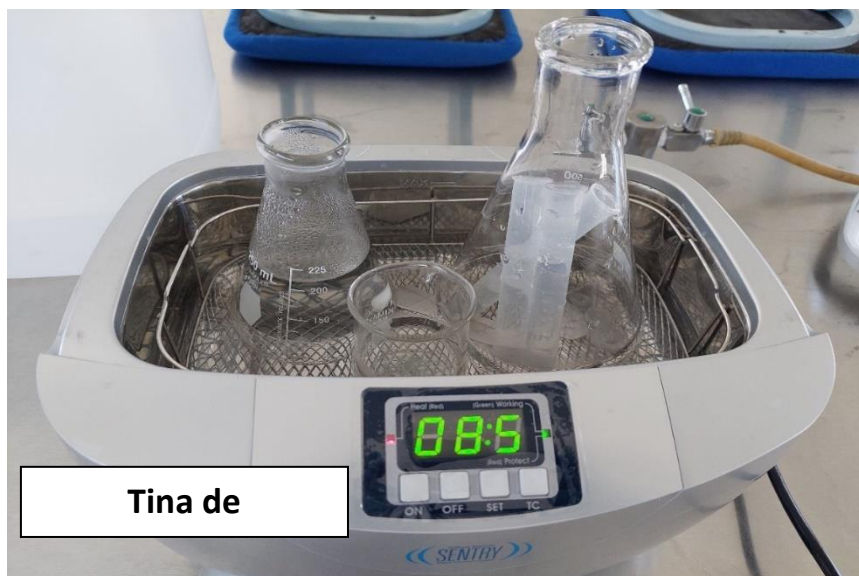


**Figura 17.** Sedimentación de polvos de solución final SnO<sub>2</sub>:In después de ser retirados del refrigerador.  
Fotografía propia.

### **Etapas 2: Limpieza de tubos de ensayo**

Esta etapa consta de la limpieza de los tubos de ensayo y matraz Erlenmeyer que serán utilizados para colocar los polvos y el líquido que se encuentran en el vaso de la solución final.

- Como primer paso de deben de lavar 6 tubos de ensayo, dos matraces Erlenmeyer 225 y 500 ml con jabón y agua, después con agua destilada y por último con etanol y dejar secar por unos minutos.
- Una vez que se encuentran limpios los tubos de ensayo se procede a colocarlos en la tina de ultrasonido con la suficiente agua destilada durante 10 minutos tal como se muestra en la Figura 18, después de ese tiempo retirarlos y colocarlos en un lugar limpio para su posterior uso.



**Figura 18.** Limpieza de tubos de ensayo y matraces Erlenmeyer en la tina de ultrasonido. Fotografía propia.

### **Etapas 3: Centrifugado de polvos**

En este proceso se tienen que tener los polvos libres de agua, para ello se siguen los siguientes pasos.

- a)** Extraer con cuidado los polvos del refrigerador de tal manera que no se agiten, en caso contrario colocarlos en una mesa y esperar de 30 a 60 min para que se vuelvan a sedimentar.
- b)** Con la ayuda de dos pipetas quitar aproximadamente 400 ml de la solución final de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}$ , colocarlos en el matraz grande y el vaso que contiene los polvos se tiene que dejar con aproximadamente 200 ml.
- c)** Mover la solución del polvo y vaciarlos en 6 tubos de ensayo a un mismo nivel y poner a centrifugar en la máquina centrífuga de laboratorio a una velocidad de 3500 RPM durante 30 minutos.

- d)** Después de 15 minutos revisar los tubos y si ya se encuentran pegados los polvos al tubo de ensayo vaciar el líquido en uno de los dos matraces que se lavaron al inicio; en caso de que aún no estén pegados los polvos al tubo, dejar que se cumpla el tiempo estipulado como se puede observar en la Figura 19.



**Figura 19.** Colocación de los 6 tubos en la maquina centrifuga de laboratorio. Fotografía propia.

- e)** Una vez que ya se encuentran pegados los polvos a los tubos, vaciar el líquido de cada uno de ellos en uno de los matraces y el polvo que de cada uno de los 6 tubos proceder a colocar el polvo en un solo tubo con la ayuda de una espátula de metal previamente lavada.
- f)** Repetir el paso **d** y **e** hasta retirar todos polvos que se encuentran sedimentados en el vaso de la solución final.
- g)** Guardar el líquido sobrante en el refrigerador.
- h)** Una vez que estén todos los polvos ponerlos en un crisol de porcelana para llevarlos al siguiente proceso.



#### **Etapa 4: Calcinado de polvos**

En esta etapa se procede a realizar el calcinado de los polvos que se encuentran depositados den el crisol de porcelana, para llevar a cabo dicho proceso de tiene que colocar el cerámico dentro de la mufla de laboratorio, cerrarla y configurarla a una temperatura de 800 °C ver Figura 20, posterior a esto se tiene que esperar el tiempo necesario para alcanzar esta temperatura deseada, una vez alcanzados los 800 °C se tiene que dejar calcinando los polvos durante 2 horas. Alcanzadas las 2 horas de calcinación se desconecta la mufla y se deja enfriar el tiempo necesario para proceder a retirar el crisol que contiene los polvos ya calcinados y se guardan de tal manera que no se contaminen hasta ser utilizados en el siguiente proceso.



**Figura 20.** Calcinado de polvos en muflas de laboratorio a 800 °C. Fotografía propia

### **Etapas 5: Triturado de polvos**

Para este proceso se requiere el uso de un mortero con mano con una capacidad de 300 ml y de una espátula de metal, ambos lavados previamente.

Como primer paso se deben de colocar los polvos del cerámico en el mortero con la ayuda de una espátula de tal manera de no dejar residuos en el crisol, una vez efectuada esta operación con la ayuda del pistilo se procede a triturar los polvos previamente calcinados hasta dejar todas las partículas del mismo tamaño, de no ser hace repetir la tritución hasta lograr el objetivo esperado como se puede observar en la Figura 21.



**Figura 21.** Imagen alusiva al proceso de tritución de polvos con mortero de mano.

### 3.3.2.1 PREPARACIÓN DE POLVOS DE SnO<sub>2</sub>:Ti

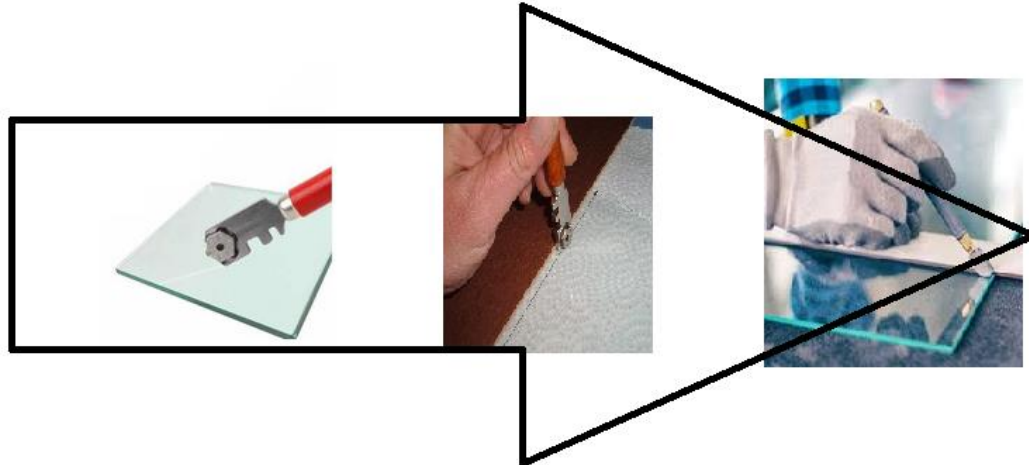
Los polvos de SnO<sub>2</sub> dopados se prepararon usando el método de precipitación homogénea, utilizando como agente dopante al Ti, el cálculo de la masa en gramos requerida de los reactivos se da en el apéndice A.2. El procedimiento a utilizar desde la síntesis hasta la obtención de polvos es básicamente el mismo que el de la preparación del SnO<sub>2</sub> dopado con In, los cambios que presenta esta preparación es la cantidad de cada reactivo. Para la urea se siguen utilizando 7.2 g del precursor A (SnCl<sub>2</sub>), también se vuelve a utilizar la misma cantidad de 13.54 g del precursor B (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> TiO se utilizaron 1.348 g.

## 3.4 PROCESO DE FABRICACIÓN Y LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS

### 3.4.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE SUSTRATOS

Los vidrios utilizados fueron un tipo de portaobjetos comerciales con corte esmerilado de dimensiones de 75 x 25 x 1 mm<sup>3</sup>, para preparar los sustratos que serán utilizados para formar las películas delgadas se necesitan dimensiones menores de aproximadamente 10 x 5 mm<sup>2</sup>.

Con la ayuda de una regla y un cortador de vidrio hacer los trazos necesarios para obtener las medidas de los sustratos antes mencionados, posteriormente que se tengan las marcas correspondientes con la ayuda del cortador de vidrio deslizarlo sobre los trazos aplicando la fuerza necesaria para rayar el porta objetos y finalmente con la ayuda de guantes de tela doblar el vidrio en los marcas hechas para obtener los sustratos de dimensiones 10 x 15 mm<sup>2</sup> como se muestra en la Figura 22; repetir el proceso el número de veces necesarias para obtener la cantidad de sustratos a utilizar durante el proceso.



**Figura 22.** Proceso de cortado de sustratos. Gráfico de elaboración propio.

### **3.4.2 PROCESO DE LIMPIEZA DE SUSTRATOS**

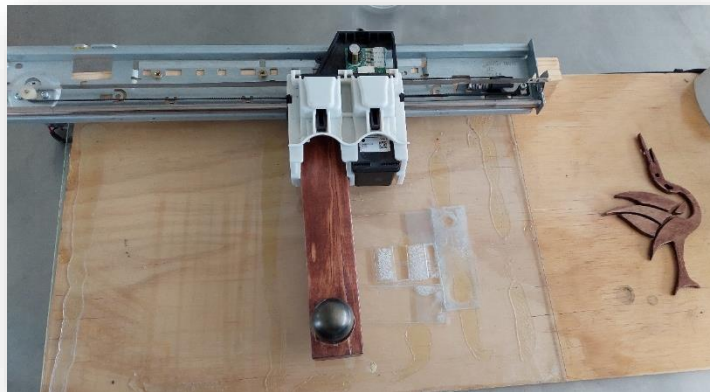
La limpieza del sustrato es esencial para asegurar el depósito de materiales, ya que ayuda en gran medida a la adhesión adecuada del material y al depósito homogéneo del mismo sobre la superficie del sustrato.

El procedimiento de limpieza de los sustratos se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Los sustratos se lavaron con jabón en polvo (neutro).
2. Se enjuagaron los sustratos con corriente de agua e inmediatamente con agua desionizada.
3. Se limpiaron con acetona y etanol.
4. Se limpiaron los sustratos en ultrasonido con agua destilada durante 10 minutos cada uno.
5. Se guardaron los sustratos en una caja Petri de tal forma que no se contaminen de cualquier tipo de impurezas.

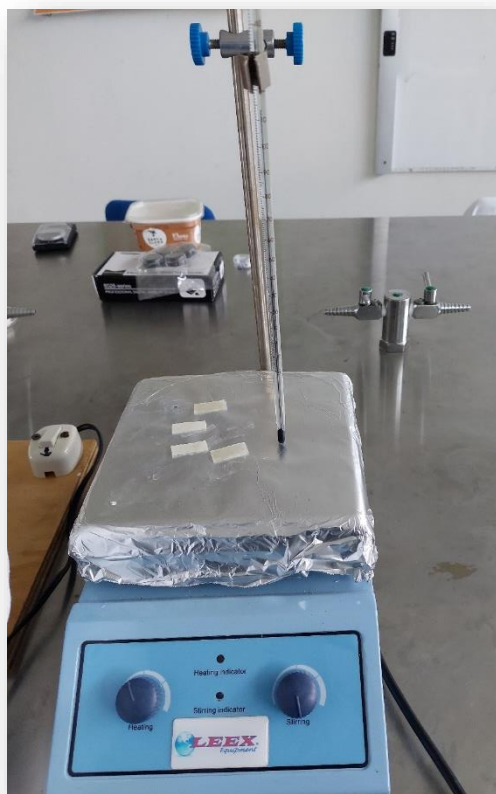
### 3.4.3 DEPOSITO POR DOCTOR BLADE

Se agregó 1 g de cada muestra en un mortero de ágata con 10 ml de alcohol etílico y 10 ml de agua destilada para obtener una solución homogénea semi-viscosa. Luego, la solución resultante se colocó capa a capa sobre un sustrato de vidrio de 1 cm de largo y 0.5 cm de ancho, usando un equipo doctor Blade casero como el que se muestra en la Figura 23.



**Figura 23.** Máquina de Doctor Blade casera creada por el Ing. Luis Rey Ruiz Ramírez, y donada a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Escuela Superior de Tepeji.

Después de la dispersión de cada capa, se colocó el sustrato sobre una parrilla a 100 °C para secar y se repitió el proceso de recubrimiento hasta obtener 5 capas y 9 capas como se puede observar en la Figura 24.



**Figura 24.** Proceso de secar las películas delgadas de 5 y 9 capas. Fuente de elaboración propia.

Finalmente, se colocaron dos contactos de Plata (Ag) sobre la película, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 2 h y guardaron las muestras en una caja Petri de acuerdo a la distribución de la Tabla 4. Este procedimiento se repitió para cada muestra de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{:In}$  y  $\text{SnO}_2\text{:Ti}$ .

**Tabla 4.** Distribución de las películas delgadas de 5 y 9 capas respecto a cada reactivo.

Reactivo	Numero de capas	Numero de películas obtenidas
<b>SnO<sub>2</sub></b>	5	2
<b>SnO<sub>2</sub></b>	9	2
<b>SnO<sub>2</sub>:In</b>	5	2
<b>SnO<sub>2</sub>:In</b>	9	2
<b>SnO<sub>2</sub>:Ti</b>	5	2
<b>SnO<sub>2</sub>:Ti</b>	9	2

En la Figura 25 se puede observar una película con los contactos de plata la cual será utilizada para el sensado y otra película sin ellos la cual será utilizada para realizarle pruebas futuras de caracterización que se mencionan en el Capítulo 4, en la Figura 26 podemos observar el resultado final del depósito de las películas delgadas con diferentes tapas. Este procedimiento se repitió para cada muestra de SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:In y SnO<sub>2</sub>:Ti.



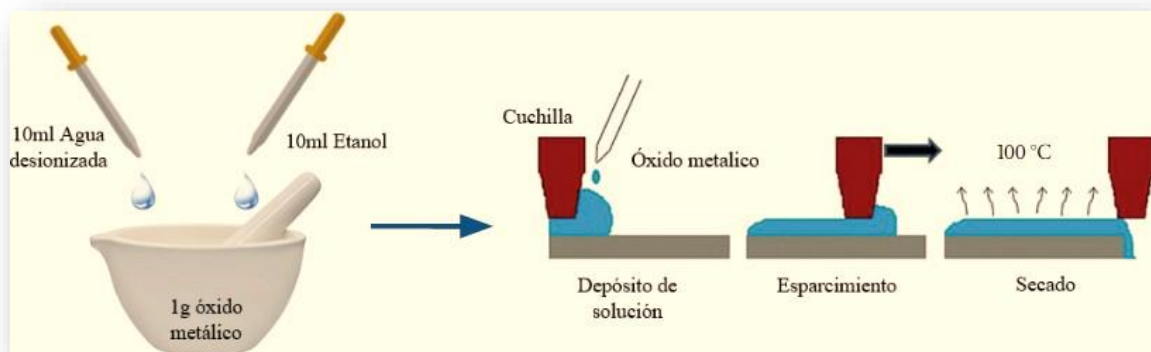
**Figura 25.** Películas delgadas una con contactos de plata y otra sin ellos colocadas en caja Petri para protegerlas de impurezas. Fotografía propia.



**Figura 26.** Juego de películas delgadas terminadas de SnO<sub>2</sub> puras y dopadas con In y Ti.

Fotografía propia.

En la Figura 27 se observa un esquema general del depósito de los diferentes polvos en cada uno de los sustratos, dicho procedimiento se realizó para cada uno de los reactivos hasta obtener las 12 películas, 6 de ellas de 5 capas y el resto de 9 capas.



**Figura 27.** Esquema general de método Doctor Blade para el depósito de películas SnO<sub>2</sub> puras y dopadas con In y Ti.



### 3.5 PROCESO DE SENSADO

El sistema de medición del gas CO<sub>2</sub> utilizado en este trabajo proporciona información de las propiedades de las muestras medidas tales como: sensibilidad, respuesta de sensor, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación. En el sistema de sensado de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo de la Escuela Superior Tepeji , la temperatura es controlada por un calentador de CC, la extracción del gas es de manera natural con la ayuda de una manguera ya que no se cuenta con bomba de extracción, se categoriza al sistema como un sensor estático y todas las características se obtuvieron considerando solo las reacciones que se presentaron en la superficie del semiconductor con el gas, independientemente de los diferentes reactivos y el espesor de las películas.

A continuación, se presentan los pasos a seguir para la detección del gas CO<sub>2</sub>:

- I. Encender el multímetro y la computadora.
- II. Abrir el software Fluke View Forms.
- III. Limpiar la cámara de sensado para evitar contaminar las muestras.
- IV. Colocar la muestra que tiene contactos con Ag en contacto con las terminales del multímetro dentro de la cámara de sensado con la ayuda de unas pinzas metálicas y con unos guantes para evitar contaminar la muestra como tal como se observa en la Figura 28.



**Figura 28.** Colocado de sustrato en la cámara de sensado. Fotografía propia.

- V. Cerrar la cámara de sensado asegurándose que quede completamente sellada para evitar la fuga del gas, así como se puede observar en la Figura 29.



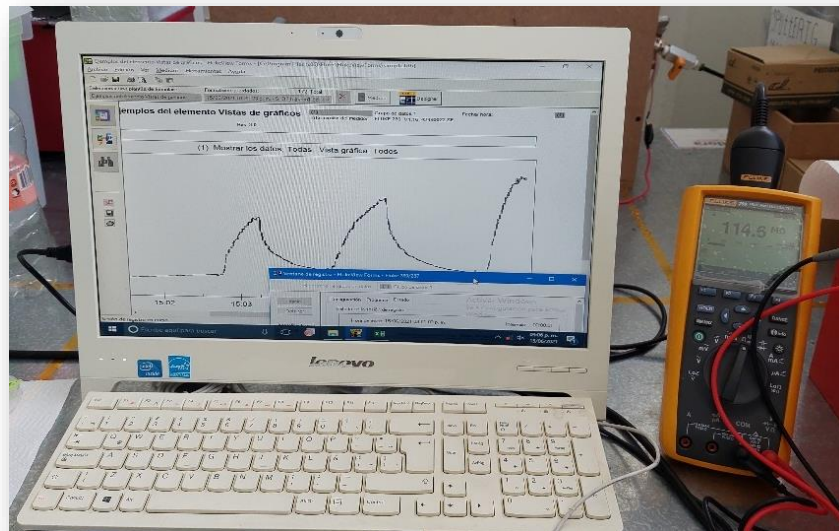
**Figura 29.** Sellado completo de la cámara de sensado. Fotografía propia.

- VI. Conectar la fuente de la cámara de sensado a la fuente de alimentación.
- VII. Abrir la válvula por donde saldrá el gas de forma natural.
- VIII. Dar clic en iniciar registro en el software Fluke View Forms.
- IX. Ajustar la temperatura a 300 °C y esperar 5 minutos de registro en pantalla.
- X. Después de este tiempo abrir la válvula del gas CO<sub>2</sub> para liberarlo a la cámara de sensado.
- XI. El primer registro se hace con una concentración de 0.5 equivalente a 1 ppm, observando la pantalla cuando la resistencia se sature cerrar la válvula del gas y esperar que se recupere a la resistencia inicial, después de la recuperación se procede a abrir de nuevo la válvula de gas ahora a una concentración de 1 tal como se muestra en la Figura 30. Realizar varias mediciones de gas hasta llegar a 200 ppm de acuerdo a la relación de la Tabla 5.

**Tabla 5.** Relación de equivalencias de concentraciones de CO<sub>2</sub> a ppm.

Concentraciones de CO <sub>2</sub>	Presión ppm
0.5	1
1	5
1.5	10
2	50
2.5	100
3	200

El software con la ayuda del multímetro registrará la resistencia de cada una de las diferentes mediciones.



**Figura 30.** Registros de resistencias a diferentes concentraciones en el software.  
Fotografía propia

- XII. Después de hacer los registros correspondientes dejar un minuto con la misma temperatura, posterior a ello reducirla lentamente de 300 °C a 0 °C y dejar que se enfríe y retirar con cuidado la muestra y guardarla.
- XIII. Guardar los registros obtenidos del sensado en el equipo, con el nombre que mejor describa a la muestra.
- XIV. Abrir la válvula de liberación de CO<sub>2</sub> para liberar la cámara del gas.
- XV. Desconectar y apagar el equipo utilizado.
- XVI. Repetir los pasos anteriores para el sensado de cada muestra de acuerdo con la relación de la Tabla 5.

Nota: Se recomienda hacer de 2 a 3 mediciones con los pasos anteriores por muestra para tener una mejor interpretación y seguridad de los datos.

En la imagen (Figura 31) se puede observar el sistema completo de sensado con el que cuenta la UAEH ESTe, dicho sistema fue desarrollado por el Dr. Tangirala Venkata Krishna Karthik, mismo que se encuentra en el laboratorio de nanotecnología de la institución educativa.

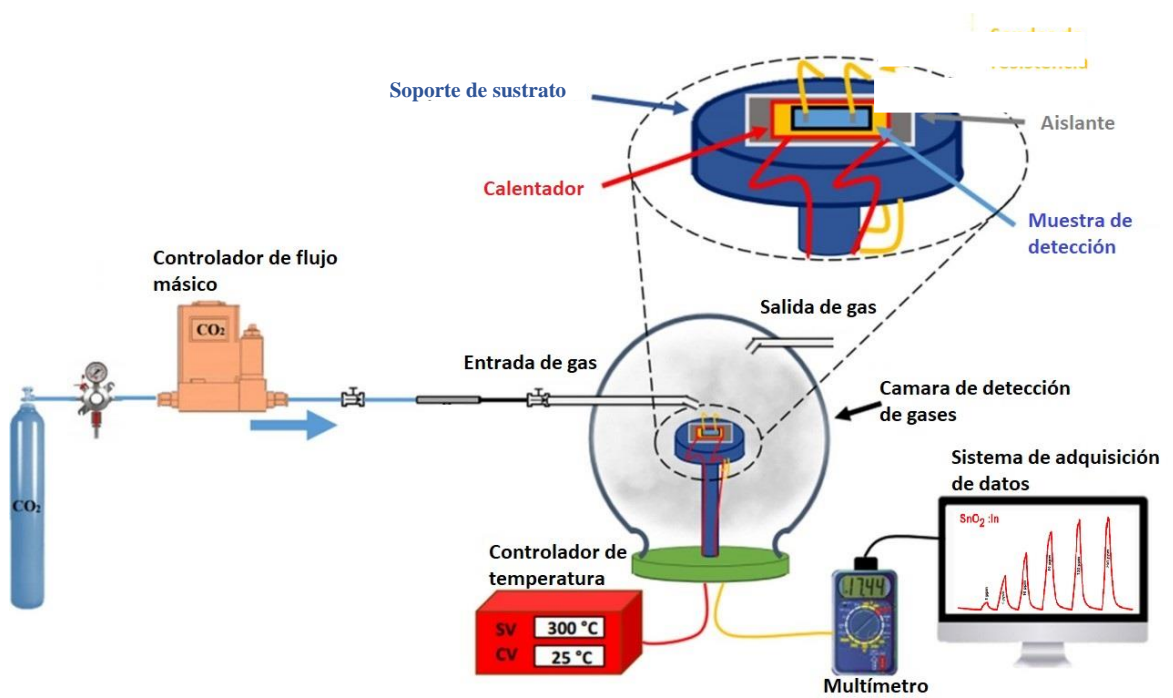


Figura 31. Diagrama esquemático del sistema de prueba de detección de gases casero.

# **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS Y**

# **DISCUSIÓN**

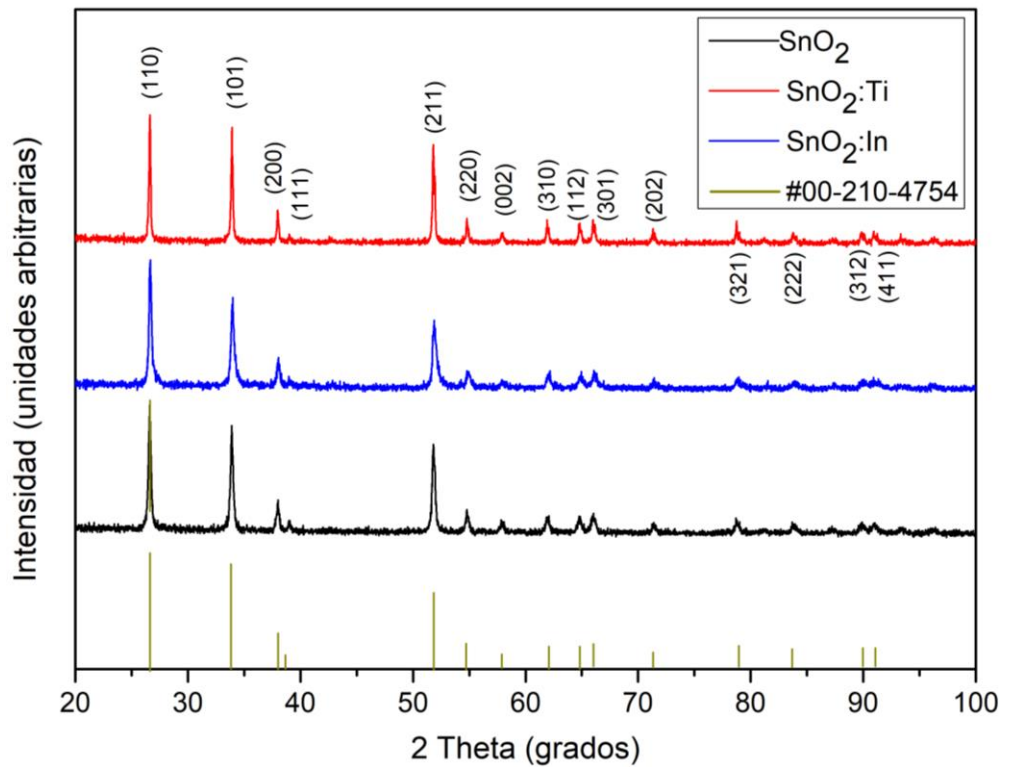
En este capítulo se presentan todos los resultados que se discuten en detalle del SnO<sub>2</sub> sin dopar y de los polvos de SnO<sub>2</sub> dopados con In y Ti y sus propiedades de detección. Además, se estudian las propiedades estructurales y morfológicas del SnO<sub>2</sub> puro y dopado con In y Ti. Además, se reportan los polvos sintetizados con urea como agente de precipitación. También se informó y analizó la detección de gas en atmósferas controladas de CO<sub>2</sub> para todos los polvos de SnO<sub>2</sub> puros y dopados.

El óxido de estaño es el material más utilizado en aplicaciones de sensado de gases, debido a que son muy sensibles a varios gases en comparación con otros materiales semiconductores, debido a que presenta un bandgap directo, y por lo tanto, las transiciones son más rápidas, lo que lo dota de una alta movilidad de electrones, dando como resultado en respuestas rápidas en pequeñas concentraciones de gas. Además, su síntesis es fácil y se obtienen materiales con características de granos finos. El rendimiento de este tipo de sensores depende de la microestructura del material y del tipo de agente dopante con que se sintetice, en consecuencia, se buscó estudiar las propiedades estructurales y morfológicas para correlacionar con los resultados de las pruebas de sensado.

#### **4.1. ANÁLISIS XRD**

El método de difracción de rayos X (DRX) facilitó la obtención de información cristalina con relación a la estructura y fase de las muestras de SnO<sub>2</sub>. La Figura 32 muestra los patrones de difracción de rayos de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> puro, SnO<sub>2</sub> dopado con titanio y SnO<sub>2</sub> dopado con indio. Los patrones revelan una cristalinidad con reflexiones intensas y características bien definidas. Los picos característicos se encuentran en 26.6°, 33.9°, 38° y 51.8° de 2θ y están asociados con los índices (110), (101), (200) y (211), respectivamente. Se confirmó la estructura tetragonal de rutilo del SnO<sub>2</sub> y grupo espacial 136: *P4<sub>2</sub>/mnm* de acuerdo con los datos reportados en la ficha #00-210-4754 de la base de datos COD Crystallography y consistente con lo reportado en la literatura con muestras de SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:Ti y SnO<sub>2</sub>:In como resultado de la síntesis por precipitación homogénea

[54]–[56]. No se observaron picos asociados al precursor de los dopantes ( $\text{InCl}_3$  y  $\text{TiO}(\text{AcAcac})_2$ ) lo que indica que tanto los iones de indio como los de titanio se incorporaron a la red de óxido de estaño.

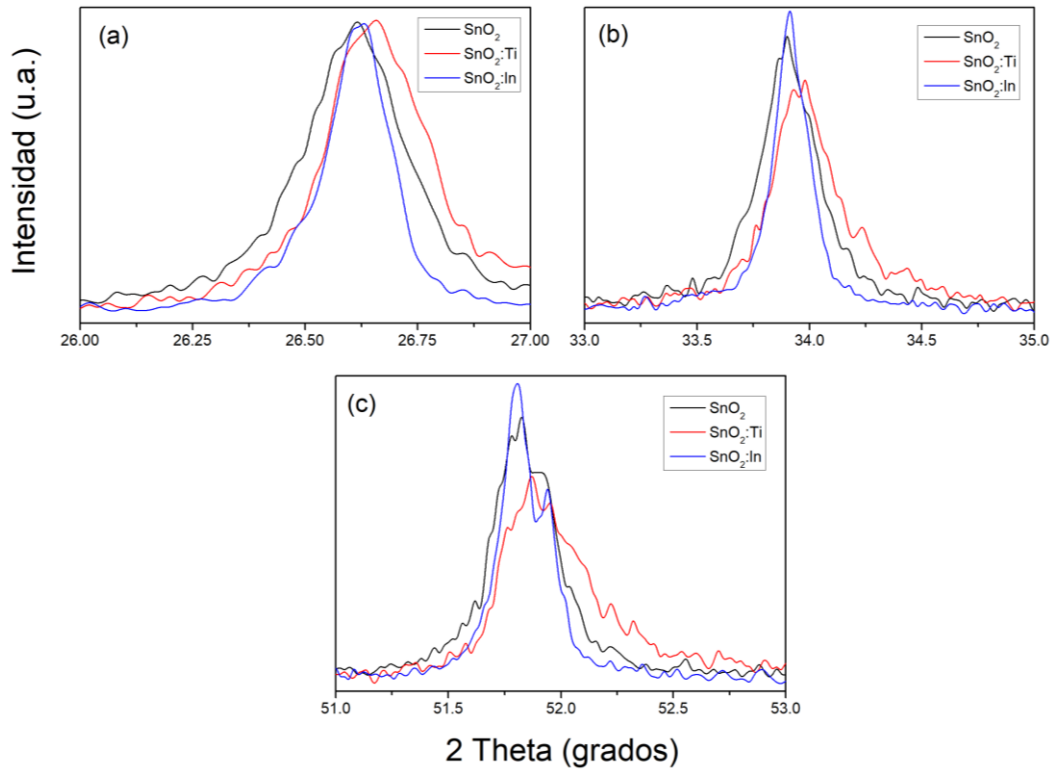


**Figura 32.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Ti}$  y  $\text{SnO}_2:\text{In}$  comparados con la ficha cristalográfica #00-210-4754.

La Figura 33 exhibe tres picos característicos de las tres muestras en  $26.6^\circ$ ,  $33.9^\circ$  y  $51.8^\circ$  en  $2\theta$  donde es posible apreciar un ligero desplazamiento en las posiciones de los picos de difracción con las muestras dopadas ( $\text{SnO}_2:\text{Ti}$  y  $\text{SnO}_2:\text{In}$ ). La sustitución de  $\text{In}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Sn}^{4+}$  conduce a cambios en las constantes de red debido a la diferencia entre los radios iónicos.  $\text{In}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  poseen un tamaño mayor y menor respectivamente que  $\text{Sn}^{4+}$ , lo que provoca el desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos de difracción más pequeños y más grandes respectivamente [37], [57]. También se observa que el ancho medio de pico (FWHM) se modifica con la incorporación de los dopantes, que suele asociarse con la introducción de defectos en la red y que influencia directamente el



rendimiento de estos materiales como sensores de gas, como ha sido reportado por Dieguez A. *et al* [58].

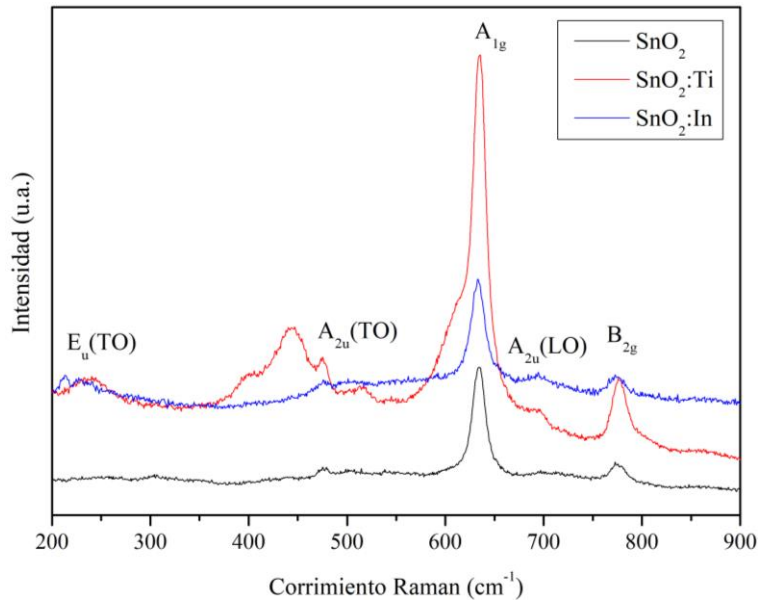


**Figura 33.** Principales picos de difracción de SnO<sub>2</sub> puro, SnO<sub>2</sub> dopado con Ti y SnO<sub>2</sub> dopado con In en (a) 26.6°, (b) 33.9° y (c) 51.8° en 2θ.

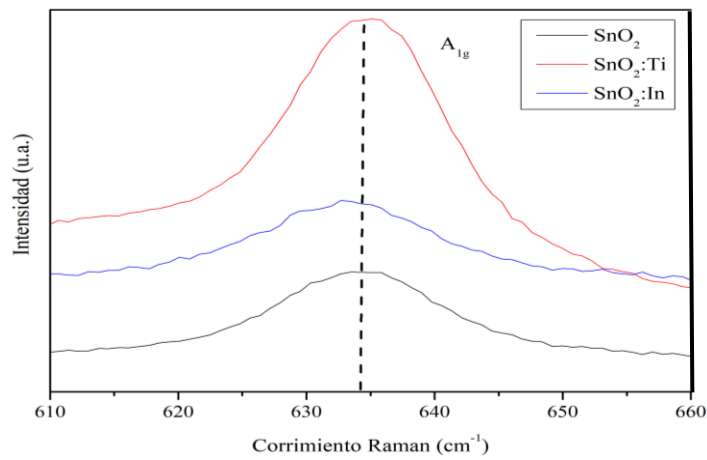
## 4.2. ANÁLISIS RAMAN

En la Figura 34 se observan los espectros Raman que exhiben tanto la muestra pura y las dopadas, las cuales presentan cinco modos vibracionales principales típicos del SnO<sub>2</sub> en fase rutilo, situados en torno a 240 (E<sub>u</sub>), 477 (A<sub>2u</sub>), 634 (A<sub>1g</sub>), 705 (A<sub>2u</sub>) y 776 cm<sup>-1</sup> (B<sub>2g</sub>) que están asociados a estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces Sn-O [59]–[62]. Esto confirma la presencia de dióxido de estaño cristalino en el polimorfo tetragonal de rutilo, que concuerda con los resultados de la difracción de rayos X. La introducción de especies dopantes en la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub> afecta a los modos vibracionales de

la red (Figura 35), lo que puede dar lugar a un aumento del ancho de los picos y a un desplazamiento de la posición como ya ha sido reportado por Abdulsattar *et al* en el caso del dopado con indio y por Letifi *et al* en el caso de la muestra dopada con titanio [54], [63].

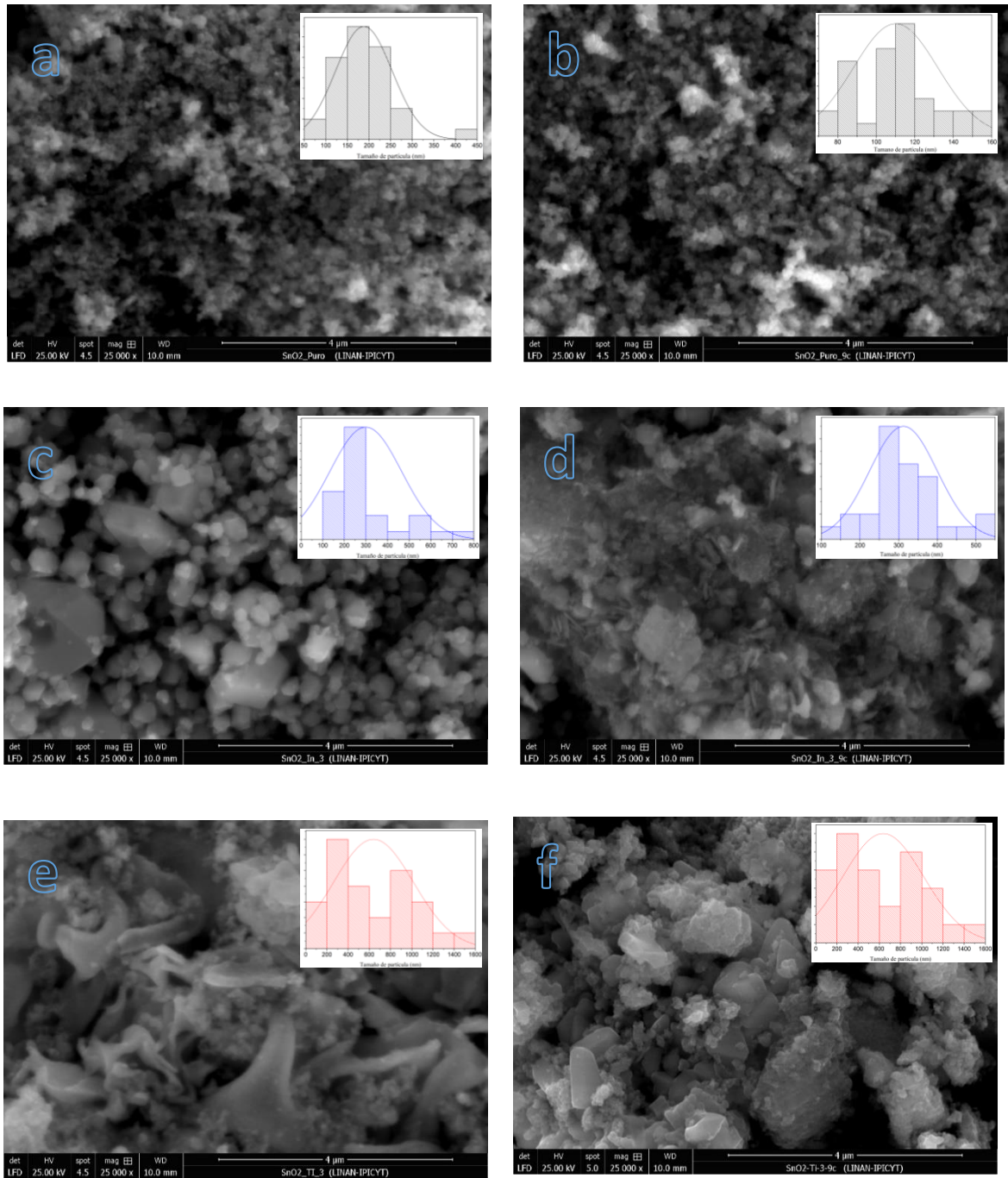


**Figura 34.** Espectros Raman de muestras SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:Ti y SnO<sub>2</sub>:In



**Figura 35.** Espectros Raman de muestras SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:Ti y SnO<sub>2</sub>:In en el modo A<sub>1g</sub>.

### 4.3. ANÁLISIS SEM-EDS

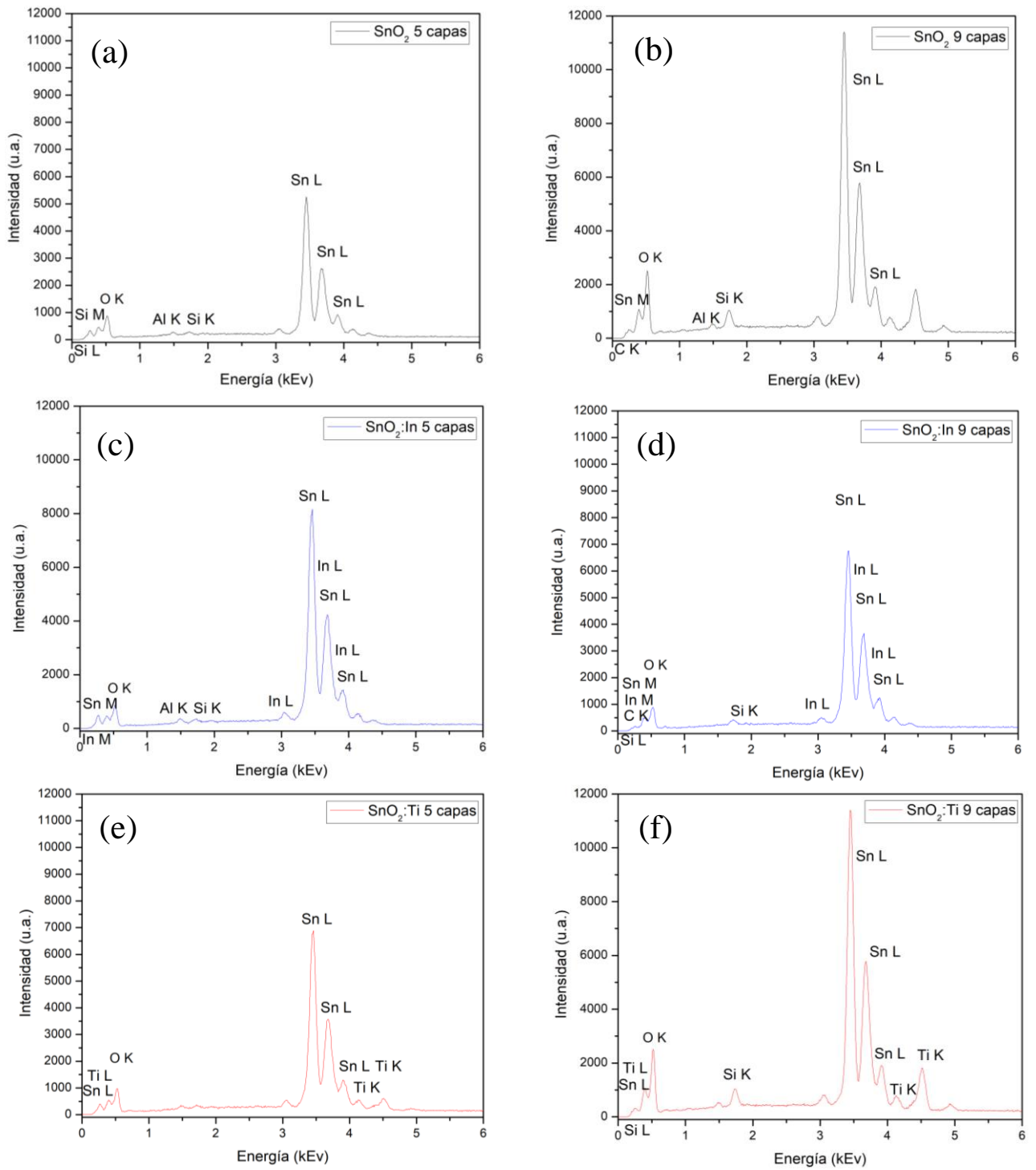


**Figura 36.** Micrografías de (a-b) SnO<sub>2</sub>, (c-d) SnO<sub>2</sub>:In y (e-f) SnO<sub>2</sub>:Ti obtenidas mediante precipitación homogénea y (b) SnO<sub>2</sub> obtenido usando el método de precipitación homogénea con amplificación a 4μm. Insertos: histogramas asociados.

La morfología de las muestras SnO<sub>2</sub> fueron examinadas con microscopía electrónica de barrido (SEM). En las Figuras 36 a-b se observa una morfología tipo esponja y con algunas grietas profundas, característica del SnO<sub>2</sub> sintetizado por precipitación homogénea. Es posible apreciar una gran cantidad de partículas relativamente uniformes. El tamaño promedio de las partículas fue de 110, 300 y 630 nm para SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:In y SnO<sub>2</sub>:Ti respectivamente en películas con 5 capas de depósito. El tamaño promedio de las partículas de las mismas muestras, pero con 9 capas de depósito fue de 190, 315 y 650, respectivamente, como es posible apreciar en los histogramas de la Figura 36. La diferencia en el tamaño promedio de las partículas por efecto del número de capas podría estar asociado a que las películas con una mayor cantidad de capas presentan una mejor distribución y homogenización [64]. La morfología de la muestra SnO<sub>2</sub> es congruente con lo reportado en la literatura [65].

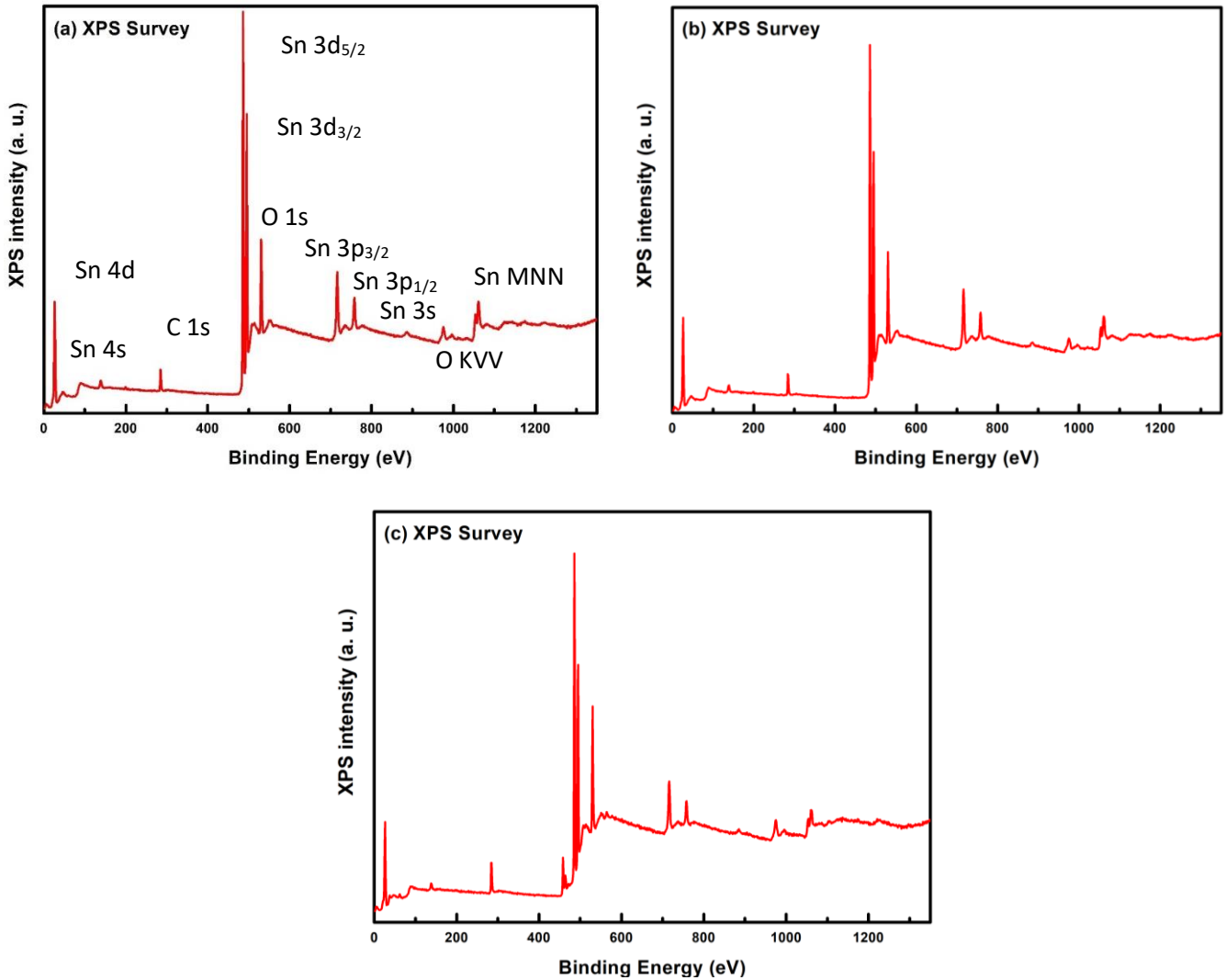
Se observa rugosidad característica de esta morfología, lo que podría beneficiar una mayor sensibilidad en las pruebas de detección de gases [66]. Como se observa en las Figuras 36c-f las muestras SnO<sub>2</sub>:In y SnO<sub>2</sub>:Ti presentan un cambio en la morfología y se formaron aglomerados de mayor tamaño en comparación con la muestra pura de SnO<sub>2</sub>. Los elementos dopantes afectan estructuralmente a la red de SnO<sub>2</sub> provocando un aumento en la porosidad, aspecto que puede resultar en la mejoría de la sensibilidad de estos materiales como sensores de gas como previamente ha reportado por Salehi y Gholizade [36].

La espectroscopía de energía dispersiva confirmó la presencia de Sn principalmente en la muestra pura de SnO<sub>2</sub> (Fig. 37 a-b) y en el caso de las muestra SnO<sub>2</sub>:In se confirmó la presencia de indio alrededor de 3.2 y 3.6 keV que se superpone con el pico más intenso de Sn alrededor de 3.4 keV. La Figura 37e-f asociada a la muestra dopada con titanio, muestra la presencia de titanio en 4.6 y 5 keV.



**Figura 37.** EDS de (a-b) SnO<sub>2</sub>, (c-d) SnO<sub>2</sub>:In y (e-f) SnO<sub>2</sub>:Ti

#### 4.4 ANÁLISIS XPS



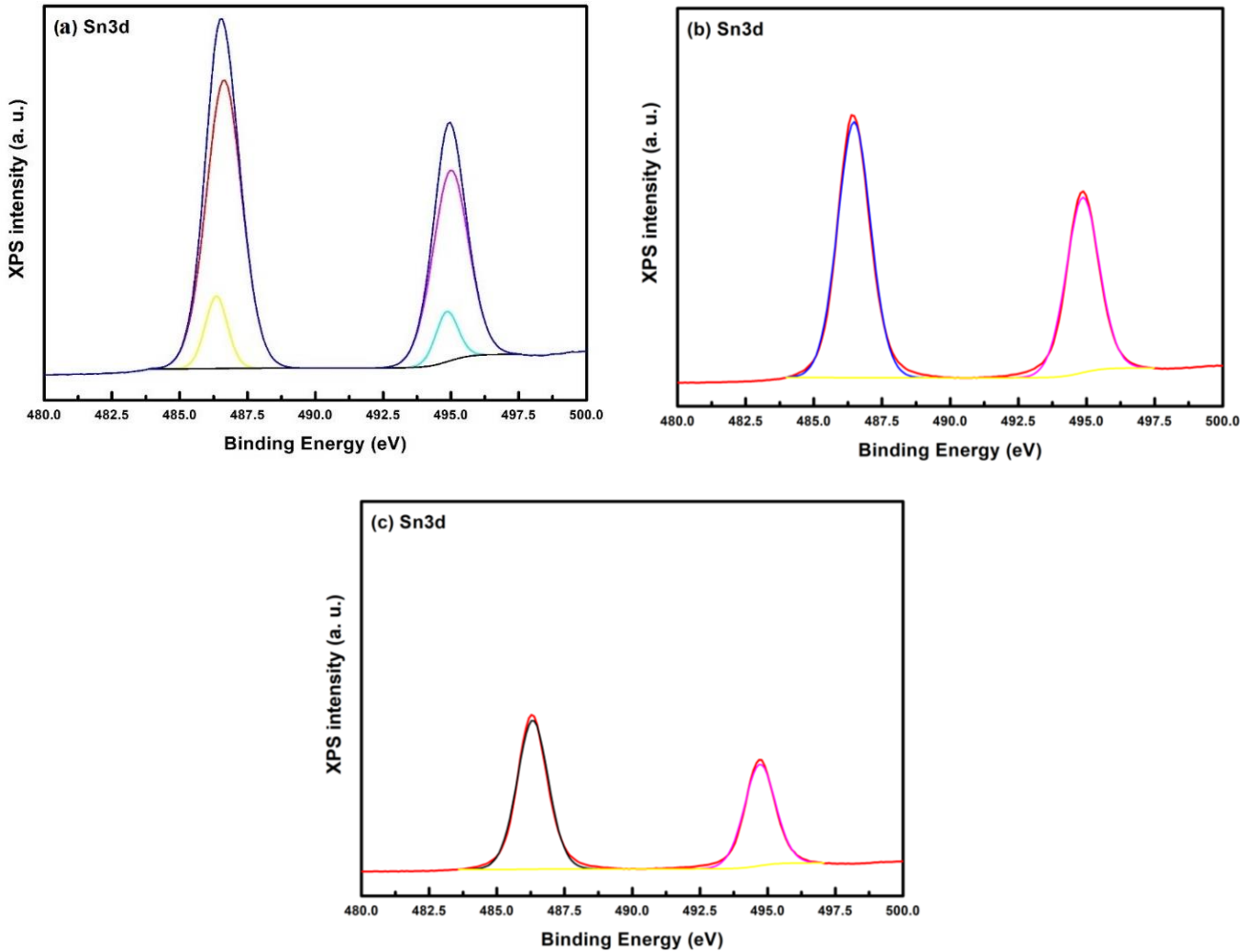
**Figura 38.** Espectros XPS de (a) SnO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>:In y (c) SnO<sub>2</sub>:Ti

El análisis composicional se estudió también con XPS. Es importante mencionar que la línea base es una curva de background tipo Shirley que permite separar el ruido de los picos. La Fig. 38 muestra los espectros XPS completos de las muestras SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:In y SnO<sub>2</sub>:Ti en donde se exhibe la existencia de C, O y Sn confirmando los resultados del análisis EDS y consistente con lo reportado por los grupos e Michael A. *et al* y Barreca

D. *et al* [67], [68]. A pesar de que en el espectro completo de XPS no es posible observar una clara diferencia entre las tres muestras, en la Figura 39 se muestran los picos de las especies Sn 3d que se ubican en 486.4 y 495.2 eV, los cuales se atribuyen a Sn 3d<sub>5/2</sub> y Sn 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente, lo que indica que el estado de valencia de Sn es +4.

En la Figura 39(a) se observan dos dobletes (par de picos) que podrían indicar que existen dos estados de oxidación del Sn y en consecuencia que se forman dos compuestos. Las diferencias en los valores de energía de las uniones Sn 3d<sub>5/2</sub> y Sn 3d<sub>3/2</sub> en las Figuras 39 (b-c) se puede atribuir a cambios en la deficiencia de oxígeno asociados con los estados dopantes de indio y titanio respectivamente [69], [70]. La Figura 40 muestra los espectros XPS de oxígeno. La forma del pico ancho y el hombro a la derecha indicaría que existen varios estados de enlace químico según el valor de la energía de enlace. Estos estarían relacionados con el enlace oxígeno-metal dopante y oxígeno-estaño en los enlaces O<sub>Sn-O</sub>, O<sub>Ti-O</sub>, O<sub>In-O</sub>, C-O y C=O, sin embargo, en este caso los estados relacionados a los enlaces con los metales dopantes se eximen al comparar los espectros. Los picos centrados en 530.4 y 531.5 eV se deben al oxígeno en los enlaces C-O y C=O. El pico en 532.2 eV se atribuye al agua adsorbida [57], [71].

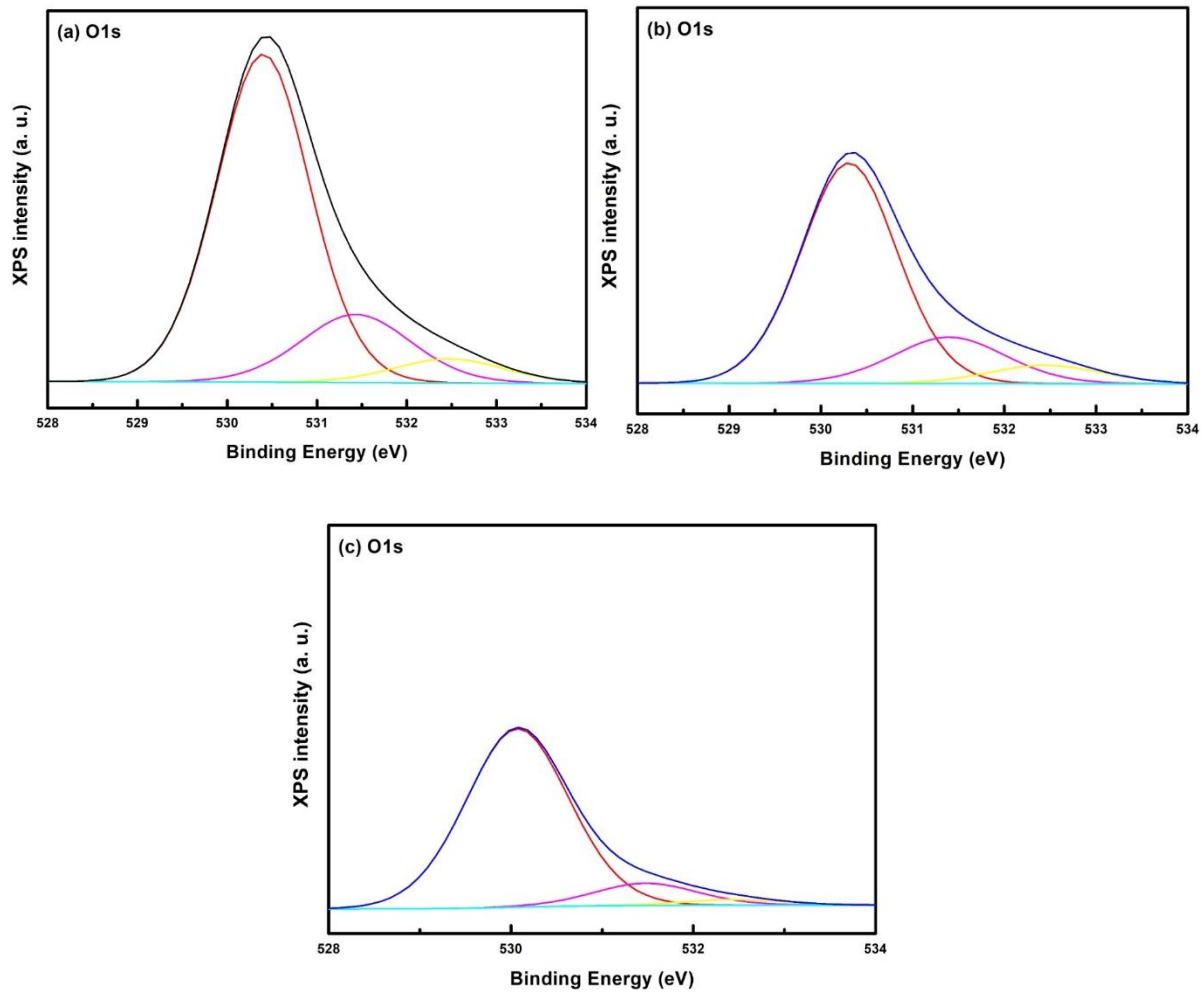
En la Figura 41 es posible apreciar los picos en 21.9 y 24.8 eV asociados con Sn 4d<sub>5/2</sub> y Sn 4d<sub>3/2</sub>. Finalmente, la Figura 42 muestra el espectro asociado a la incorporación de dopante de indio. La presencia de los picos se relaciona con el núcleo de indio que tiene una órbita dividida en 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, con el primer pico en 444 eV y el segundo en 452 eV [57]. La presencia de estos picos en el espectro In 3d que el estado químico de In en la muestra dopada es +3 [72], [73]. En la Figura 42(b) muestra el efecto de dopaje en el espectro Ti2p. Se observa Ti 2p<sub>5/2</sub> y Ti 2p<sub>3/2</sub> alrededor de 456 y 468 eV, lo que confirma el dopaje con los iones Ti<sup>4+</sup>.



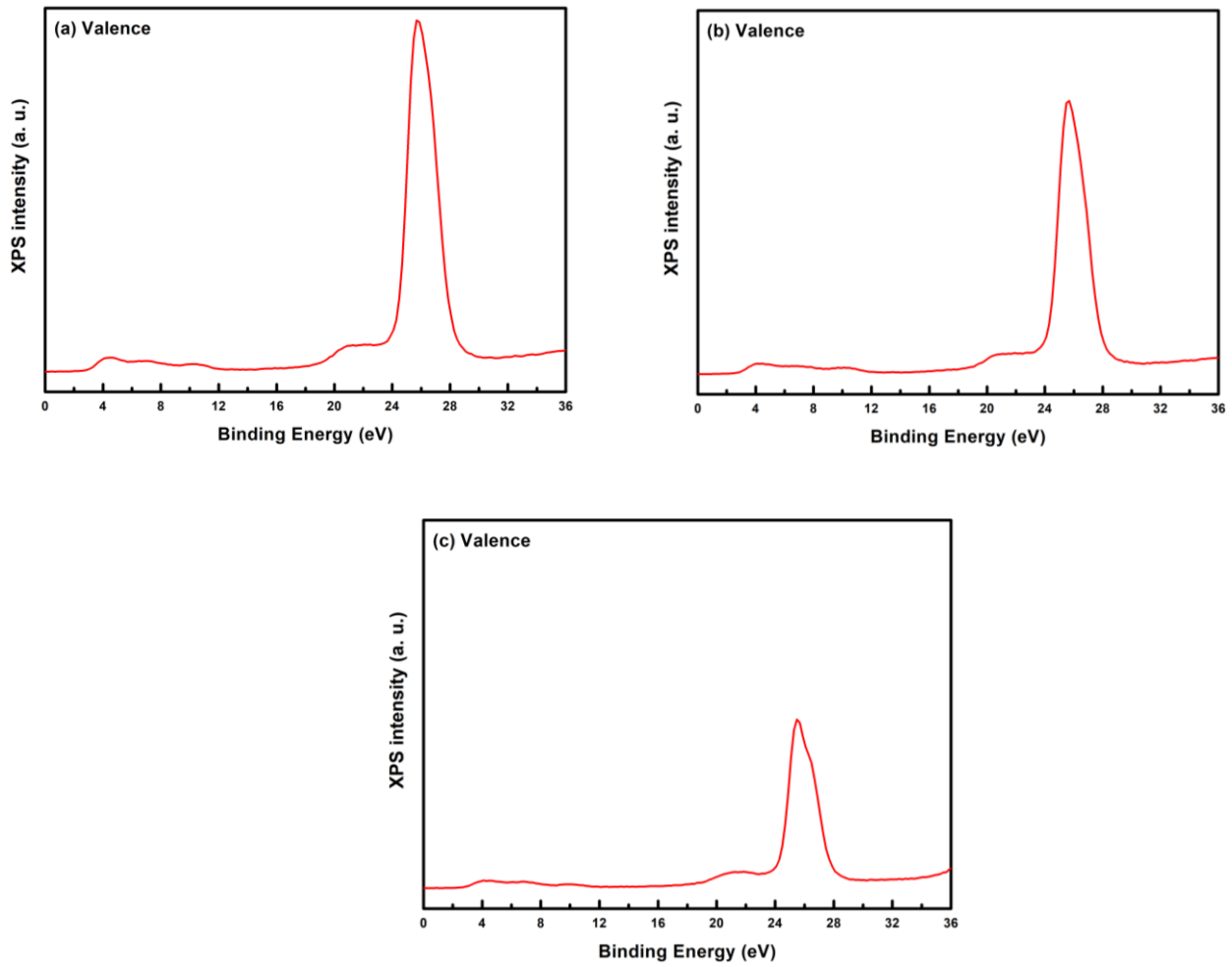
**Figura 39.** Espectros XPS de la Sn 3d en (a) SnO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>:In y (c) SnO<sub>2</sub>:Ti.

Un aspecto importante a notar es que las intensidades de todos los picos disminuyen en las muestras dopadas. Este efecto se atribuye al aumento del tamaño del grano y, por tanto, a la disminución de la superficie específica. Esto da como resultado una mayor concentración superficial del dopante para una concentración de masa equivalente del dopante como ya ha sido reportado por Kappler *et al* [74].

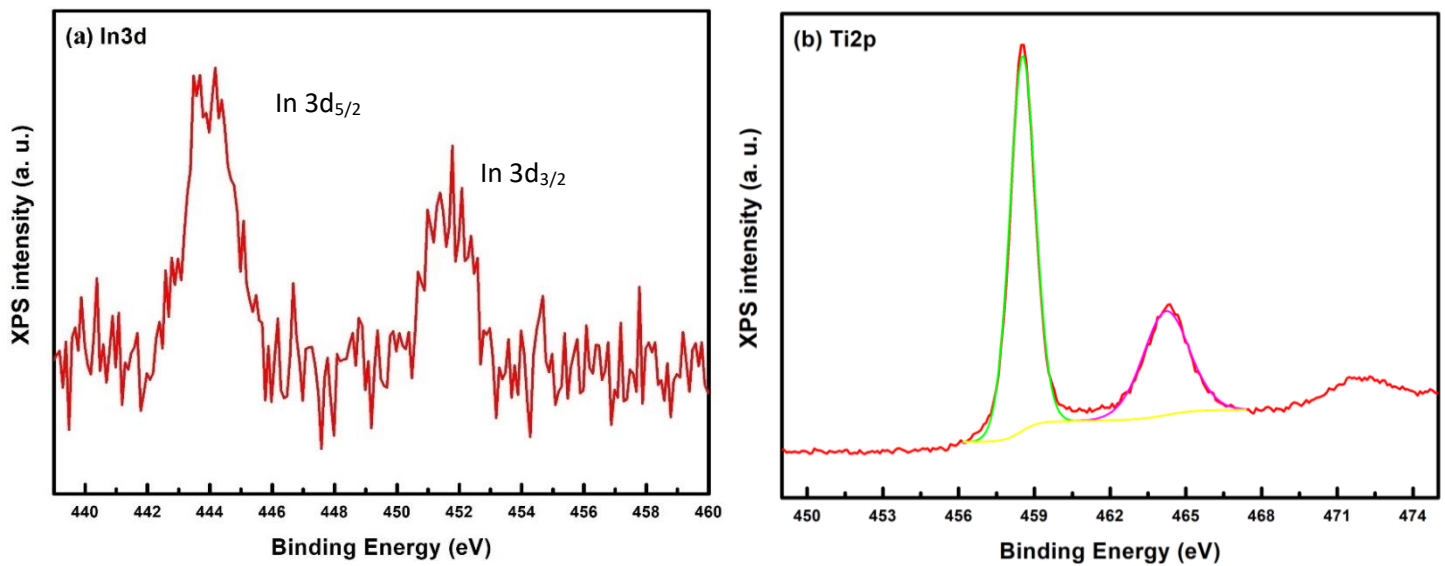




**Figura 40.** Espectros XPS de la O 1s en (a) SnO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>:In y (c) SnO<sub>2</sub>:Ti



**Figura 41.** Espectros XPS de la capa de valencia en (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{SnO}_2:\text{In}$  y (c)  $\text{SnO}_2:\text{Ti}$



**Figura 42.** Espectros XPS de (a) In 3d en la muestra SnO<sub>2</sub>:In y (b)Ti 2p en la muestra SnO<sub>2</sub>:Ti

## 4.5. ANÁLISIS DE SENSADO DEL GAS

### 4.5.1. PROPIEDADES DE SENSADO

En esta sección se analizaron las propiedades de detección de CO<sub>2</sub> de las muestras de SnO<sub>2</sub> puras y dopadas con In y Ti, con el fin de aumentar aún más la sensibilidad de los gránulos de SnO<sub>2</sub>, las razones del dopaje y los criterios correspondientes se explicaron en los Capítulos 1 y 2. Los métodos de dopaje y sus condiciones experimentales se enumeraron en el Capítulo 3, además se muestran sus características dinámicas. Se realizaron estas pruebas a películas delgadas con 5 y 9 capas con una temperatura de operación de 300 °C. Al igual que con otros semiconductores, el CO<sub>2</sub> forma carbonatos tras su adsorción. Esta formación de carbonatos hace que el SnO<sub>2</sub> pierda movilidad de electrones, lo que provoca un aumento de su resistencia superficial al momento de interactuar con el CO<sub>2</sub>.

#### 4.5.2 RESPUESTA DINÁMICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE 5 Y 9 CAPAS

La Figura 43 muestra que los cambios de resistencia tienen un comportamiento tipo interruptor con respecto a las diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en una atmósfera controlada. En la Tabla 6 podemos observar la resistencia superficial con 5 y 9 capas antes de la exposición al CO<sub>2</sub> a 300 °C en el SnO<sub>2</sub> puro y dopado con In y Ti. La tasa de aumento de la resistencia en relación a las concentraciones de CO<sub>2</sub> para los diferentes dopantes y capas de películas delgadas muestra un aumento exponencial esperado a causa de que este material semiconductor es del tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que actúan como donantes de electrones, lo que propicia que la resistencia suba cuando el semiconductor ya sea en su forma pura o dopada tenga contacto directo con el gas oxidante, el cual toma electrones del semiconductor como se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 6.** Resistencia superficial antes de la exposición al CO<sub>2</sub> a 300 °C

	5 capas	9 capas
SnO <sub>2</sub>	1.2 MΩ	0.45 MΩ
SnO <sub>2</sub> :In	9 MΩ	31 MΩ
SnO <sub>2</sub> :Ti	119 MΩ	76 MΩ

También se observó un cambio máximo de resistencia a 6.3 MΩ en el SnO<sub>2</sub> puro de 5 capas, 147 MΩ en el SnO<sub>2</sub>:In de 9 capas y 355 MΩ en el SnO<sub>2</sub>:Ti de 5 capas cuando se expusieron a 500 ppm de CO<sub>2</sub>. Cabe mencionar que el equipo de sensado de la UAEH de la ESTe, el multímetro utilizado cuenta con una resistencia máxima de detección de 550 MΩ, propiciando que el SnO<sub>2</sub> puro tenga mayor rango para aumentar su resistencia en comparación con los agentes dopantes.

**Tabla 7.** Resistencia de un semiconductor en presencia de gas flechas azules, conductividad flechas rojas.

		Semiconductor	
		Tipo p	Tipo n
Gas	Oxidante	↓ ↑	↑ ↓
	Reluctante	↑ ↓	↓ ↑

La recuperación de la resistencia es evidente tanto para el SnO<sub>2</sub> y el SnO<sub>2</sub>:In en las diferentes capas, con una recuperación completa de la resistencia, lo que hace a estos materiales grandes candidatos en aplicaciones de detección de gases que requieran alta precisión en procesos de reproducibilidad, en cambio el SnO<sub>2</sub>:Ti muestra una recuperación más lenta ya que su resistencia es mucho más alta, cabe mencionar que para esta muestra en ambas películas no se pudo obtener el primer registro del sensado correspondiente a 1 ppm, debido al ruido que presenta dicha muestra.

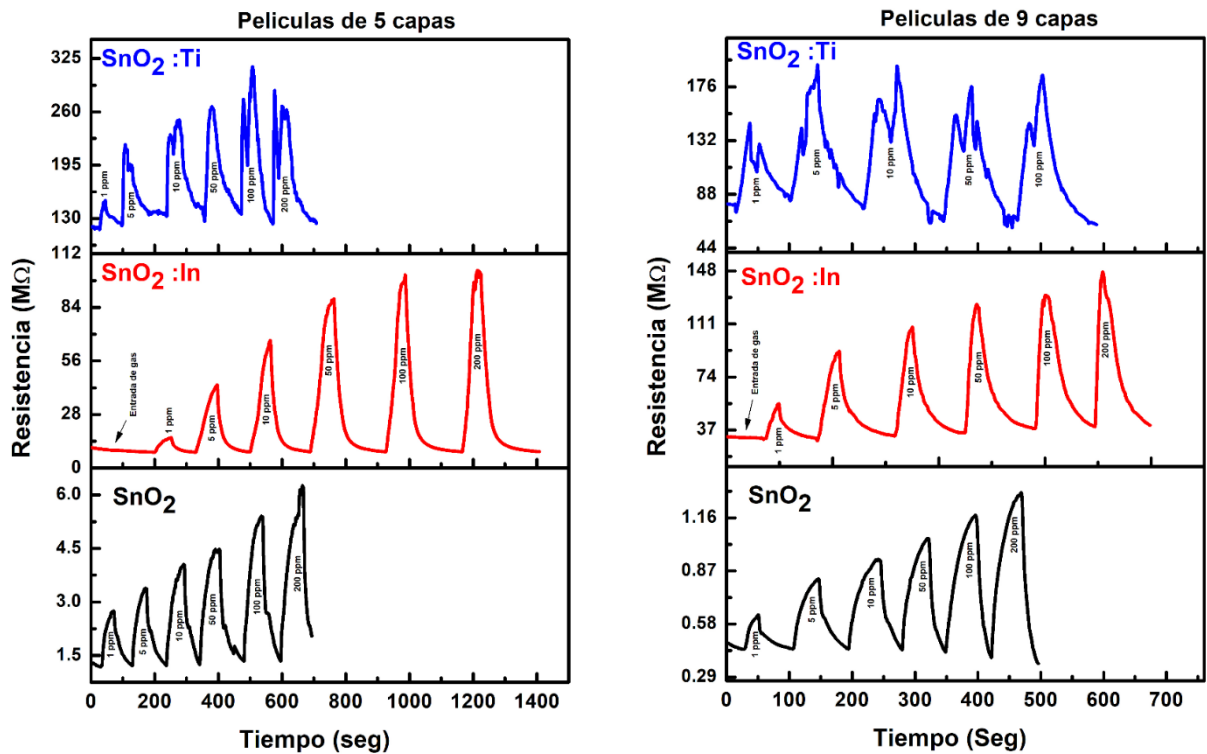
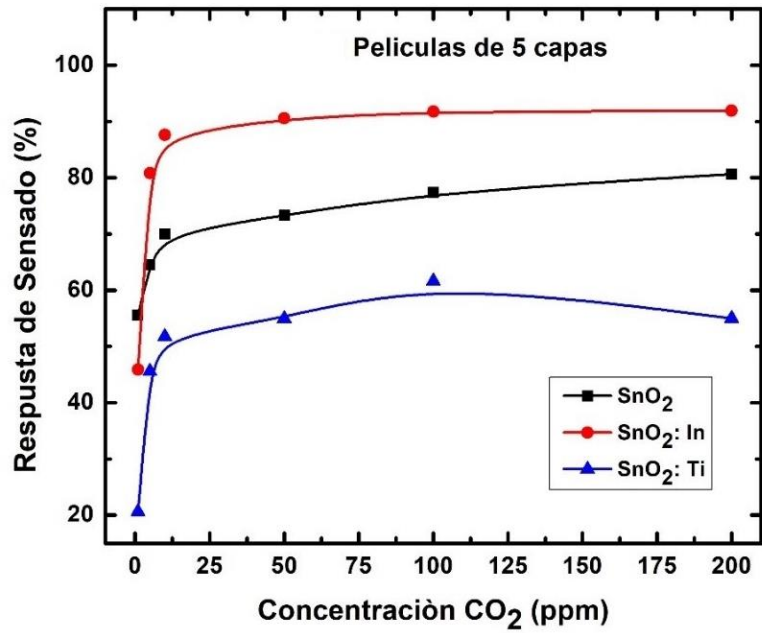


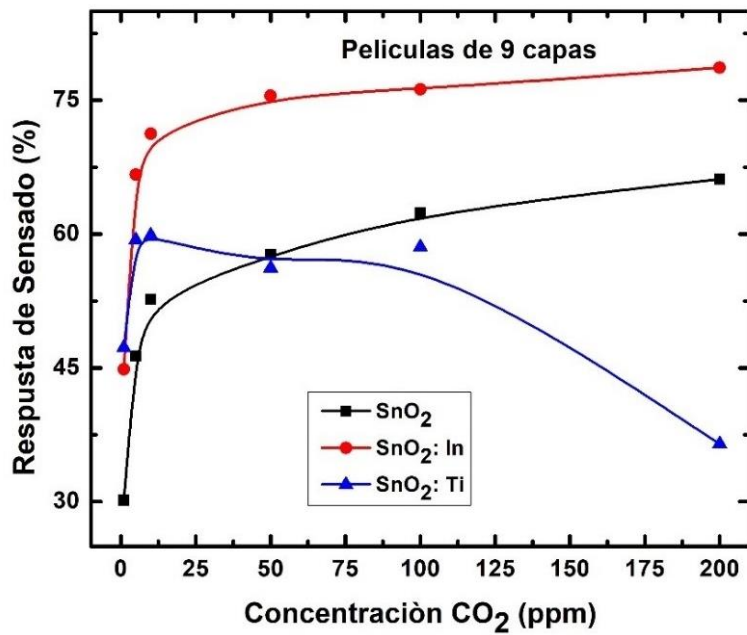
Figura 43. Características dinámicas del sensor SnO<sub>2</sub>, películas de 5 y 9 capas.

#### 4.5.3 RESPUESTA DE SENSADO

En la Figuras 43 y 44 se puede observar la respuesta de detección, basándose en los cambios de resistencia en respuesta a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. A partir de estas Figuras, se hace evidente que la respuesta de detección aumenta gradualmente en las películas delgadas de 5 capas y finalmente tiende a saturarse a concentraciones más altas de forma lineal con la concentración de CO<sub>2</sub>. Esta respuesta de detección está asociada a la saturación de las vacancias de oxígeno en la superficie, de tal forma que ya no se produce más adsorción de CO<sub>2</sub> independientemente de su concentración. La mayor respuesta de sensado fue del SnO<sub>2</sub>:In en sus 5 capas con un 92 % en 200 ppm de CO<sub>2</sub>, y de igual forma con este compuesto se obtuvo la mayor respuesta de sensado con 9 capas como se puede observar en la Figura 45.



**Figura 44.** Respuesta de sensado del SnO<sub>2</sub> puro y dopado con In y Ti en películas de 5 capas.

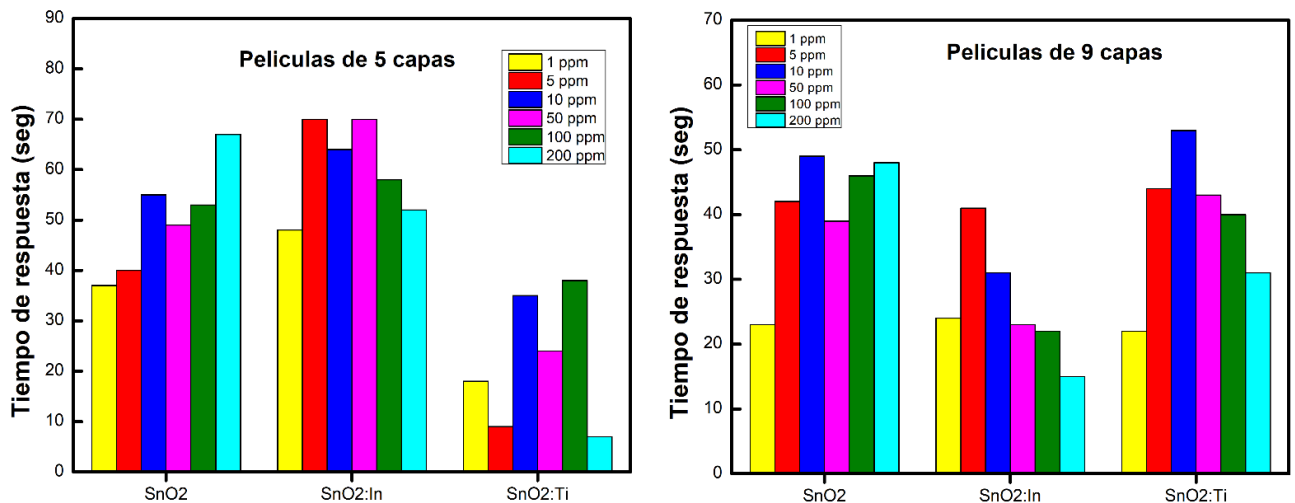


**Figura 45.** Respuesta de sensado del SnO<sub>2</sub> puro y dopado con In y Ti en películas de 9 capas.

#### 4.5.4 TIEMPO DE RESPUESTA

Los tiempos de respuesta de las tres muestras que se obtuvieron se muestran en la Figura 35. La muestra SnO<sub>2</sub>:Ti para películas de 5 capas muestra mejores tiempos de respuesta, pero estos son producidos debido a la baja sensibilidad en comparación con las muestras de SnO<sub>2</sub>:In y SnO<sub>2</sub> puro.

Comparando los tiempos de respuesta de las muestras es evidente que la muestra SnO<sub>2</sub>:In con películas de 9 capas tiene tiempos de respuesta más rápido en un intervalo de 15-40 s. Para la misma muestra SnO<sub>2</sub>:In pero ahora en películas de 5 capas podemos observar en la Figura 46 que fue la que tuvo los mayores tiempos de respuesta en un intervalo de 48-70 s, pero no quiere decir que sea una mala muestra y se descarte ya que posee excelentes características dinámicas (sensibilidad), conforme aumentan las concentraciones de CO<sub>2</sub> se sigue observando respuesta de detección como se puede apreciar en las películas de 5 capas de la Figura 46.



**Figura 46.** Tiempos de respuesta del SnO<sub>2</sub> puro y dopado con In y Ti en películas de 5 y 9 capas.



#### 4.5.5 TIEMPO DE RECUPERACIÓN

Los tiempos de recuperación de las diferentes muestras se muestran en la Figura 47. La muestra de SnO<sub>2</sub> puro presenta tiempos de recuperación aceptables en bajas concentraciones de CO<sub>2</sub>, estos tiempos de respuesta se encuentran en un intervalo de 36-60 s en películas de 5 capas y 22-53 s en las de 9 capas. En este punto es posible entender que los sensores de SnO<sub>2</sub> son ampliamente utilizados debido a la recuperación total de su resistencia, respuesta de sensado aceptable y fácil síntesis.

Por otra parte tenemos los tiempos de recuperación de las muestras dopadas con In y Ti, podemos observar que la muestra de SnO<sub>2</sub>:Ti presenta mejores resultados respecto a la muestra de SnO<sub>2</sub>:In, esta diferencia se debe gracias a que dicha muestra presento menor sensibilidad en el sensado con las diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

Comparando la Figura 46 y la Figura 47, la muestra con características más sobresalientes es el SnO<sub>2</sub>:In con 9 capas, con una respuesta, recuperación, detección aceptable y alta sensibilidad, esta muestra es una opción para aplicaciones que requieran tiempos de respuesta y recuperación más rápidos comprometiendo la sensibilidad.

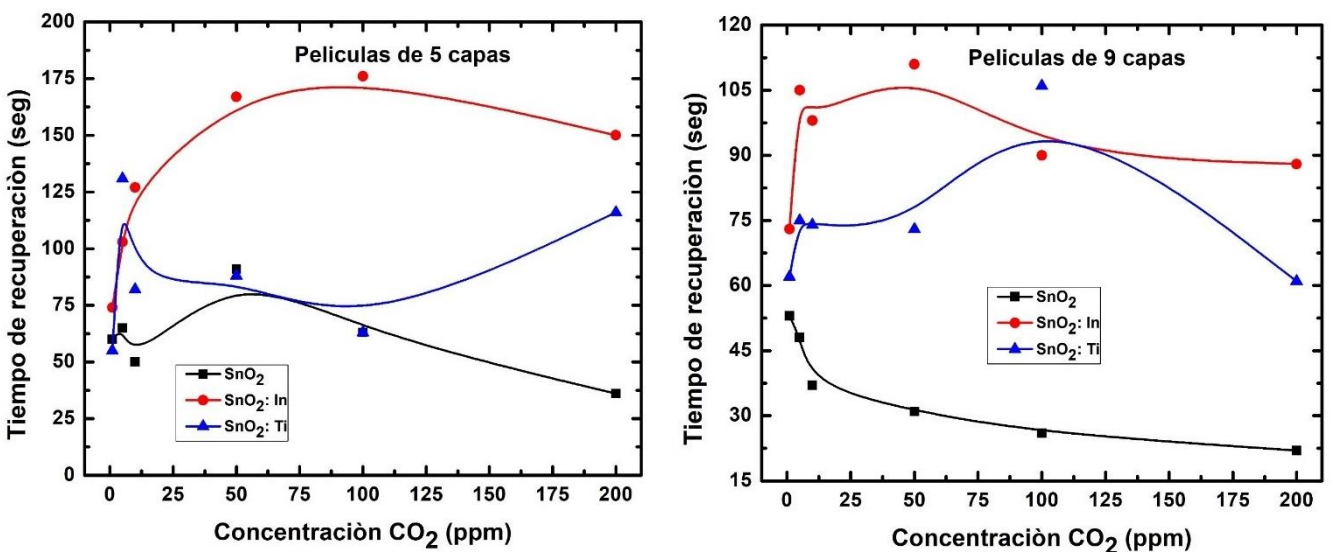


Figura 47. Tiempos de recuperación del SnO<sub>2</sub> puro y dopado con In y Ti en películas de 5 y 9 capas.

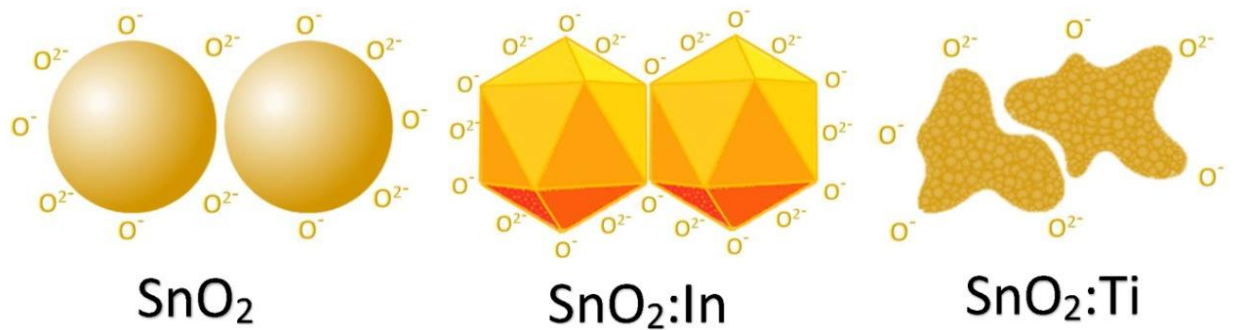
#### 4.5.6 MECANISMO DE SENSADO

El mecanismo de sensado de óxidos metálicos puede ser descrito de varias formas, una de ellas es a través de los límites de grano, la morfología y la interacción electroquímica que involucra el óxido metálico y la capacidad de adsorción de especies de oxígeno atmosférico. En el caso de los sensores de SnO<sub>2</sub>, las especies de oxígeno adsorbidas juegan un papel clave en la reactividad de la superficie. Primero la adsorción y la disociación producen una región de carga espacial en la superficie de cada grano que está en contacto con otro grano vecino. Esta zona también es conocida como zona de agotamiento, donde la concentración de portadores es menor que su valor de equilibrio, desarrollándose cierta disminución de la conductividad eléctrica debido a la existencia de barreras potenciales formadas en los contactos entre cada grano contactos [75].

El mecanismo de modelo de superficie ha sido ampliamente estudiado y aceptado para óxidos metálicos como el SnO<sub>2</sub> que han sido sometidos a dopado y que, por lo tanto, modifican considerablemente la interacción grano-grano, que a su vez modifica la capacidad de adsorción de oxígeno atmosférico. En la Figura 48 es posible apreciar una representación de dicho mecanismo en función de los tres sensores reportados en este trabajo.

La reacción superficial llevada a cabo por los iones O<sup>2-</sup> y el gas objetivo, potencia la transferencia de electrones, provocando una disminución en la conductividad eléctrica para el caso de CO<sub>2</sub> al ser un gas oxidante, que a su vez genera un aumento en la región de carga espacial y que la altura de la barrera localizada en la flexión de la banda aumente [76]. Como resultado, es posible registrar los cambios de la resistencia superficial en relación a la interacción mencionada lo que diagnostica la presencia del dióxido de carbono.

La sensibilidad del sensor está directamente influenciada por la profundidad o espesor de la capa de carga espacial (L) en relación con el diámetro del grano (D). Yamazoe *et al* investigaron a profundidad lo mencionado en dispositivos basados con SnO<sub>2</sub> [77]. Además, es importante resaltar que la zona de contacto entre los granos, la forma de cada grano y la superficie, modifican la capacidad de adsorción de oxígeno lo que provoca que, en este trabajo, la muestra dopada con indio concentre el mejor escenario, que da como resultado una mayor sensibilidad del sensor.



**Figura 48.** Mecanismo de sensado a través del modelo de superficie de los sensores SnO<sub>2</sub>.

# **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES**

## 5.1 CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis se sintetizaron con éxito nanopartículas de SnO<sub>2</sub> puro, SnO<sub>2</sub> dopado con indio y SnO<sub>2</sub> dopado con titanio. Con esas nanopartículas se fabricaron películas gruesas con contactos de plata. Se registró con éxito la eficiencia de las películas en la detección de CO<sub>2</sub>.

## 5.2 CONCLUSIONES PARTICULARES

- Se estudiaron y analizaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de detección de gases de las películas, lo que permitió el discernimiento entre las características que hicieron posible tener los mejores resultados en la detección de CO<sub>2</sub>.
- Se estableció una metodología en la fabricación de las películas conformado por la síntesis por precipitación homogénea con urea y el depósito de películas mediante Doctor Blade con el rigor científico que garantizó reproducibilidad y repetibilidad.
- Se estudió y analizó el procedimiento de dopado, concluyendo que la inclusión en la síntesis facilita ampliamente el realizar pruebas de incorporación de diversos metales de tal forma que el procedimiento ya descrito puede ser utilizado posteriormente con otros dopantes y garantizar la incorporación de los iones en la red cristalina de SnO<sub>2</sub> mejorando las propiedades de detección de CO<sub>2</sub>.
- Se estudió y analizó el efecto de ambos dopantes en la red cristalina de SnO<sub>2</sub>, confirmando los cambios en las propiedades del sensor relacionado con la diferencia entre los radios iónicos y la incorporación de defectos en cada uno de los iones dopantes.
- Se estableció el mecanismo de sensado al identificar el rendimiento de los sensores para la detección de CO<sub>2</sub>, evidenciando una clara diferencia entre los sensores dopados y el sensor de SnO<sub>2</sub> puro, que alude a un aumento en la porosidad y

cambios en la morfología como se mostró en SEM, cambios sustanciales en las muestras dopadas registrados en espectros XPS, con intensidades menores en la mayoría de los espectros particulares.

- Se compararon los resultados de los tres sensores, confirmando los cambios esperados con la incorporación de los dopantes y se pudo establecer diferencias considerables que puedan ser utilizadas en aplicaciones específicas para cada sensor.

La culminación de este trabajo de tesis pretende demostrar una vía de fabricación de sensores basados en óxido de estaño puro y dopado con indio y titanio con rigor científico con el propósito de entender el efecto de los dopantes en la red cristalina de  $\text{SnO}_2$ , que es un material ampliamente usado en la fabricación comercial de sensores de gas.

### **5.3 TRABAJO A FUTURO**

En general, la sensibilidad de los sensores basados en óxidos metálicos semiconductores depende de muchos factores, algunos de ellos fueron considerados en este trabajo; sin embargo, hay otros factores que no se consideraron, como es el caso de los siguientes:

1. Estudio y análisis en la variabilidad de las vacancias de oxígeno.
2. Efecto de la concentración de los dopantes en la morfología y área superficial.
3. Repetibilidad y estabilidad de los sensores.
- 4.- Estudio en película delgada.

## APÉNDICE A: DETALLES DEL PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

### A.1. CÁLCULO DE SOLUCIÓN DE MATERIA PRIMA DOPADA CON In

Solución A:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Cloruro de estaño dihidratado

Solución B:  $\text{InCl}_3$  Cloruro de indio

Solución C:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  Urea

Cálculo del peso molecular de la solución A

Sn= 118.71

Cl= 35.453 x 2

H= 1

O= 16

PM (A) = 225.616

Cálculo del peso molecular de la solución B

Cl= 35.453 x 3

In= 114.818

PM (B) = 221.117

Cálculo del peso molecular de la solución C

C= 12.011

O= 16

N= 14.0067 x 2

H= 1 x 4

PM (c) = 60.0244

Cálculo de porcentaje de Sn en solución A

$$\% Sn \text{ en A (X)} = \frac{118.71}{225.616} * 100\% = 52.61 \%$$

Cálculo de porcentaje de In en solución B

$$\% In \text{ en B (Y)} = \frac{114.818}{225.616} * 100\% = 50.89\%$$

Cálculo de W% de In en Sn

$$W\% \text{ de In en Sn} = \frac{Y}{X + Y} * 100\% = \frac{50.89}{52.61 + 50.89} * 100\% = 49.16\%$$

Cálculo de la masa en gramos de los reactivos que se utilizaron para esta solución:

La molaridad que se utilizó para esta solución es de 0.2 M

$$InCl_3(g) = \frac{0.2 \frac{mol}{l} * 0.3 l * 221.117 \frac{g}{mol} * 3\%}{49.16 \%} = 0.80 g$$

$$SnCl_2(g) = 0.2 \frac{mol}{l} * 0.3 l * 225.616 \frac{g}{mol} = 13.54 g$$

$$CO(NH_2)_2(g) = 0.4 \frac{mol}{l} * 0.3 l * 60.0244 \frac{g}{mol} = 7.2 g$$



## A.2. CÁLCULO DE SOLUCIÓN DE MATERIA PRIMA DOPADA CON Ti

Solución A:  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  Cloruro de estaño dihidratado

Solución B:  $(C_5H_8O_2)_2 TiO$  Titanio

Solución C:  $CO(NH_2)_2$  Urea

Cálculo del peso molecular de la solución A

Sn= 118.71

Cl= 35.453 x 2

H= 1

O= 16

PM (A) = 225.616

Cálculo del peso molecular de la solución B

C= 12.011 x 10

H= 1 x 16

O= 16 x 5

Ti= 47.867

PM (B) = 263.977

Cálculo del peso molecular de la solución C

C= 12.011

O= 16

N= 14.0067 x 2

H= 1 x 4

PM (c) = 60.0244

Cálculo de porcentaje de Sn en solución A

$$\% \text{ Sn en A (X)} = \frac{118.71}{225.616} * 100\% = 52.61 \%$$

Cálculo de porcentaje de In en solución B

$$\% \text{ In en B (Y)} = \frac{47.867}{263.977} * 100\% = 18.13\%$$

Cálculo de W% de In en Sn

$$\text{W\% de In en Sn} = \frac{Y}{X + Y} * 100\% = \frac{18.13}{52.61 + 18.13} * 100\% = 25.62\%$$

Cálculo de la masa en gramos de los reactivos que se utilizaron para esta solución:

La molaridad que se utilizó para esta solución es de 0.2 M

$$Ti(g) = \frac{0.2 \frac{mol}{l} * 0.3 l * 263.977 \frac{g}{mol} * 3\%}{25.62\%} = 1.85 g$$

$$SnCl_2(g) = 0.2 \frac{mol}{l} * 0.3 l * 225.616 \frac{g}{mol} = 13.54 g$$

$$CO(NH_2)_2(g) = 0.4 \frac{mol}{l} * 0.3 l * 60.0244 \frac{g}{mol} = 7.2 g$$

## REFERENCIAS

- [1] P. Peduzzi, “El mundo registra concentración récord de dióxido de carbono a pesar de la COVID-19,” *ONU programas de medio ambiente*, 2020. <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/el-mundo-registra-concentracion-record-de-dioxido-de-carbono-pesar>
- [2] L. Castañeda-Aviña, “Gas sensors based on semiconductors,” *Rev. Int. Investig. e Innovación Tecnológica*, no. 33, pp. 1–16, 2018.
- [3] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, no. November 2017, pp. 206–217, 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
- [4] S. A. Mumma, “Transient Occupancy Ventilation By Monitoring CO<sub>2</sub>,” *IAQ Appl.*, vol. 5, no. 1, pp. 21–23, 2004.
- [5] Organización Mundial de la Salud (OMS), “Los nombres de la enfermedad por coronavirus (COVID-19) y del virus que la causa,” *Who.int*, 2020. [https://www.who.int/es/emergencias/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-\(covid-2019\)-and-the-virus-that-causes-it](https://www.who.int/es/emergencias/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-(covid-2019)-and-the-virus-that-causes-it)
- [6] N. C. Institute, “SARS-CoV-2,” 2019. <https://www.cancer.gov/publications/dictionaries/cancer-terms/def/sars-cov-2>
- [7] A. VM, “Metal Oxide Gas Biomarkers of Diseases for Medical and Health Applications,” *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 22328–22336, 2020, doi: 10.26717/bjstr.2020.29.004780.
- [8] F. Villeda, “Alta contaminación de la planta de Tula agrava la amenaza para la salud | México | Edición USA | Agencia EFE,” 2020. <https://www.efe.com/efe/usa/mexico/alta-contaminacion-de-la-planta-tula-agrava-amenaza-para-salud/50000100-4252301>
- [9] SensorGo, “Monitoreo de CO<sub>2</sub>,” 2021. <https://sensorgo.mx/equipos-co2/>
- [10] L. PAJUELO, “Los mejores medidores de CO<sub>2</sub> homologados para analizar la calidad del aire en espacios cerrados,” *EL PAÍS*, 2021. <https://elpais.com/escaparate/2021-10-08/los-mejores-medidores-de-co-homologados-para-analizar-la-calidad-del-aire-en-espacios-cerrados.html>
- [11] A. B. Robinson, D. Ph, N. E. Robinson, D. Ph, W. Soon, and D. Ph, “Efectos Ambientales de los Incrementos Atmosféricos de Dióxido de Carbono,” *Inst. Cienc. y Med. Oregon*, pp. 1–22, 2016, [Online]. Available: [artr@oism.org](mailto:artr@oism.org)
- [12] SEMARNAT and INECC, “Inventario Nacional De Emisiones De Gases Y Compuestos De Efecto Invernadero (Inegycei),” 2019. <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/emisiones-80133>
- [13] L.-R. Ricardo, R.-A. D. L, V.-H. M. E, and R.-A. M.J, “Sensores de gas y su impacto en nuestro día a día,” *RD ICUAP*, no. 22, pp. 142–153, 2022, [Online]. Available: <http://rd.buap.mx/ojs-dm/index.php/rdicuap/article/view/675/681>
- [14] B. Roca Villanueva, M. Beltrán Salvador, and R. Gómez Huelgas, “Change climate and health,” *Rev. Clínica Española (English Ed.)*, vol. 219, no. 5, pp. 260–265,

- 2019, doi: 10.1016/j.rceng.2019.02.009.
- [15] A. Razmjoo, L. Gakenia Kaigutha, M. A. Vaziri Rad, M. Marzband, A. Davarpanah, and M. Denai, “A Technical analysis investigating energy sustainability utilizing reliable renewable energy sources to reduce CO<sub>2</sub> emissions in a high potential area,” *Renew. Energy*, vol. 164, pp. 46–57, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2020.09.042.
- [16] N. GML, “Latest Daily CO<sub>2</sub>,” 2021. <https://www.co2.earth/daily-co2>
- [17] V. Parra-Garcia and V. P. García, “Sensores químicos basados en materiales moleculares: De la molécula al material, del material al dispositivo,” *Sensores Químicos*, pp. 5–14, 2008.
- [18] L. Escalona, L. Manganiello, M. López -Fonseca, and C. Vega, “Los sensores químicos y su utilidad en el control de gases contaminantes”, vol. 2012, no. 1, pp. 74–88, 2012.
- [19] SIAFA, “¿Por qué hay tanta variedad de detectores de gases?,” 2019. <https://siafa.com.ar/notas-tecnicas/por-que-hay-tanta-variedad-de-detectores-de-gases>
- [20] H. Bendjedidi *et al.*, “Properties of n-Type SnO<sub>2</sub> semiconductor prepared by spray ultrasonic technique for photovoltaic applications,” *J. Semicond.*, vol. 36, no. 12, 2015, doi: 10.1088/1674-4926/36/12/123002.
- [21] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, “Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, 2010, doi: 10.3390/s100302088.
- [22] P. Shankar, J. Bosco, and B. Rayappan, “Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review Preparation of nanostructured ZnO using Pulsed laser ablation View project Image Steganography View project,” *Sci. Lett. J.*, vol. 4, no. July 2016, p. 126, 2016, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/270587471>
- [23] S. Das and V. Jayaraman, “SnO<sub>2</sub>: 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.
- [24] Y. Kong *et al.*, “SnO<sub>2</sub> nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review,” *Nano Mater. Sci.*, no. December 2020, 2021, doi: 10.1016/j.nanoms.2021.05.006.
- [25] M. Batzill, “Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>,” *Sensors*, vol. 6, no. 10, pp. 1345–1366, 2006, doi: 10.3390/s6101345.
- [26] K. Govardhan and A. Nirmala Grace, “Metal/metal oxide doped semiconductor based metal oxide gas sensors - A review,” *Sens. Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 741–750, 2016, doi: 10.1166/sl.2016.3710.
- [27] T. V. K. Karthik, M. De La, A. Maldonado, and V. Velumurugan, “Sensing properties of undoped and Pt-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by chemical spray,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 37, pp. 143–150, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.02.045.
- [28] E. Lee, Y. S. Yoon, and D. J. Kim, “Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Metal Oxide Hybrids for Gas Sensing,” *ACS Sensors*, vol. 3,

- no. 10, pp. 2045–2060, 2018, doi: 10.1021/acssensors.8b01077.
- [29] W. Y. Lee *et al.*, “Improved negative bias stability of sol-gel processed Ti-doped SnO<sub>2</sub> thin-film transistors,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, 2020, doi: 10.1088/1361-6641/abb9fe.
- [30] P. Sivakumar *et al.*, “Effect of Ti doping on structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> transparent conducting thin films deposited by sol-gel spin coating,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 113, no. January, p. 110845, 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.110845.
- [31] A. M. Alfantazi and R. R. Moskalyk, “Processing of indium: A review,” *Miner. Eng.*, vol. 16, no. 8, pp. 687–694, 2003, doi: 10.1016/S0892-6875(03)00168-7.
- [32] M. Hjiri *et al.*, “Effect of indium doping on ZnO based-gas sensor for CO,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, no. 1, pp. 319–325, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.07.009.
- [33] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, and Z. Z. Ye, “Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO<sub>2</sub> thin films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 259, no. 3, pp. 282–285, 2003, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.07.003.
- [34] G. Korotcenkov *et al.*, “The influence of film structure on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas response,” *Thin Solid Films*, vol. 460, no. 1–2, pp. 315–323, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.02.018.
- [35] C. Xiangfeng, W. Caihong, J. Dongli, and Z. Chenmou, “Ethanol sensor based on indium oxide nanowires prepared by carbothermal reduction reaction,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 399, no. 4–6, pp. 461–464, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.10.053.
- [36] A. Salehi and M. Gholizade, “Gas-sensing properties of indium-doped SnO<sub>2</sub> thin films with variations in indium concentration,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 173–179, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00460-4.
- [37] J. Kaur, R. Kumar, and M. C. Bhatnagar, “Effect of indium-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles on NO<sub>2</sub> gas sensing properties,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 126, no. 2, pp. 478–484, 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.03.033.
- [38] M. J. Donachie, “Titanium: A Technical Guide, 2nd Edition,” *October*, p. 128, 2000.
- [39] K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. L. Mo, and G. Chen, “The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 166, no. 1, pp. 104–107, 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2009.09.029.
- [40] C.-F. Liu, C.-H. Kuo, T.-H. Chen, and Y.-S. Huang, “Optoelectronic Properties of Ti-doped SnO<sub>2</sub> Thin Annealing Temperatures,” *Coatings*, vol. 10, p. 394, 2020.
- [41] J. Šubrť, V. Štengl, S. Bakardjieva, and L. Szatmary, “Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea,” *Powder Technol.*, vol. 169, no. 1, pp. 33–40, 2006, doi: 10.1016/j.powtec.2006.07.009.
- [42] H. K. Jae, C. C. Won, Y. K. Hee, Y. Kang, and Y. K. Park, “Preparation of mono-dispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator,” *Powder Technol.*, vol. 153, no. 3, pp. 166–175, 2005, doi:

- 10.1016/j.powtec.2005.03.004.
- [43] T. Allison, "Doctor blades," *Gravure*, vol. 21, no. 1, pp. 32–35, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5\_10.
- [44] L. Angarita, "Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro," *Tesis*, vol. 1, no. 1, pp. 11–92, 2017.
- [45] H. Z. Yu and C. V. Thompson, "Grain growth and complex stress evolution during Volmer-Weber growth of polycrystalline thin films," *Acta Mater.*, vol. 67, pp. 189–198, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2013.12.031.
- [46] K. A. Lozovoy, A. G. Korotaev, A. P. Kokhanenko, V. V. Dirko, and A. V. Voitsekhovskii, "Kinetics of epitaxial formation of nanostructures by Frank–van der Merwe, Volmer–Weber and Stranski–Krastanov growth modes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 384, no. November 2019, p. 125289, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125289.
- [47] A. Baskaran and P. Smereka, "Mechanisms of Stranski-Krastanov growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 4, 2012, doi: 10.1063/1.3679068.
- [48] C. V. Thompson, "Grain growth in thin films," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 245–268, 1990, doi: 10.1146/annurev.ms.20.080190.001333.
- [49] P. Rostron, S. Gaber, and D. Gaber, "Raman Spectroscopy , Review," no. September, 2016.
- [50] E. S. Ameh, "A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, no. 7–8, pp. 3289–3302, 2019, doi: 10.1007/s00170-019-04508-1.
- [51] M. P. Seah, "The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review," *Surf. Interface Anal.*, vol. 2, no. 6, pp. 222–239, 1980, doi: 10.1002/sia.740020607.
- [52] A. Abdullah and A. Mohammed, "Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review," *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, pp. 77–85, 2019.
- [53] P. D. Ngo, "Energy Dispersive Spectroscopy," *Fail. Anal. Integr. Circuits*, pp. 205–215, 1999, doi: 10.1007/978-1-4615-4919-2\_12.
- [54] H. Letifi, D. Dridi, Y. Litaïem, S. Ammar, W. Dimassi, and R. Chtourou, "High efficient and cost effective titanium doped tin dioxide based photocatalysts synthesized via co-precipitation approach," *Catalysts*, vol. 11, no. 7, 2021, doi: 10.3390/catal11070803.
- [55] M. H. Xu, F. S. Cai, J. Yin, Z. H. Yuan, and L. J. Bie, "Facile synthesis of highly ethanol-sensitive SnO<sub>2</sub> nanosheets using homogeneous precipitation method," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 145, no. 2, pp. 875–878, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.01.002.
- [56] T. V. K. Karthik, A. Maldonado, and M. De La, "Synthesis of tin oxide powders by homogeneous precipitation. Structural and morphological characterization," *CCE 2012 - 2012 9th Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control*, vol. i, 2012, doi: 10.1109/ICEEE.2012.6421145.
- [57] L. Ran, D. Zhao, X. Gao, and L. Yin, "Highly crystalline Ti-doped SnO<sub>2</sub> hollow structured photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of organic dyes," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 22, pp. 4225–4237, 2015, doi:

10.1039/c5ce00184f.

- [58] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, “Morphological analysis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> for gas sensor applications,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 1–8, 1996, doi: 10.1016/0925-4005(96)80007-4.
- [59] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante, “The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1550–1557, 2001, doi: 10.1063/1.1385573.
- [60] J. X. Wang *et al.*, “Growth of SnO<sub>2</sub> nanowires with uniform branched structures,” *Solid State Commun.*, vol. 130, no. 1–2, pp. 89–94, 2004, doi: 10.1016/j.ssc.2004.01.003.
- [61] I. M. Costa, Y. N. Colmenares, P. S. Pizani, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, “Sb doping of VLS synthesized SnO<sub>2</sub> nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 695, pp. 125–130, 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.02.014.
- [62] S. H. Sun *et al.*, “Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 376, no. 1–2, pp. 103–107, 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)00965-5.
- [63] M. A. Abdulsattar, S. S. Batros, and A. J. Addie, “Indium doped SnO<sub>2</sub> nanostructures preparation and properties supported by DFT study,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 100, pp. 342–349, 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2016.09.042.
- [64] S. W. Lee, P. P. Tsai, and H. Chen, “Comparison study of SnO<sub>2</sub> thin- and thick-film gas sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 67, no. 1, pp. 122–127, 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00390-7.
- [65] W. Chen, Q. Zhou, F. Wan, and T. Gao, “Gas sensing properties and mechanism of Nano-SnO<sub>2</sub>-based sensor for hydrogen and carbon monoxide,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/612420.
- [66] K. S. Lee, C. W. Park, and J. D. Kim, “Electrochemical properties and characterization of various ZnO structures using a precipitation method,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 512, pp. 87–92, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.10.022.
- [67] M. A. Stranick and A. Moskwa, “SnO<sub>2</sub> by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 2, no. 1, pp. 50–54, 1993, doi: 10.1116/1.1247724.
- [68] D. Barreca, S. Garon, E. Tondello, and P. Zanella, “SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Thin Films by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 7, no. 2, pp. 81–85, 2000, doi: 10.1116/1.1288177.
- [69] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, “X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, pp. 3524–3531, 1977, doi: 10.1063/1.324149.
- [70] X. S. Peng *et al.*, “Synthesis of oxygen-deficient indium-tin-oxide (ITO) nanofibers,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4490–4493, 2002, doi: 10.1021/cm025567o.
- [71] S. Liu, E. Guo, and L. Yin, “Tailored visible-light driven anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts based on controllable metal ion doping and ordered mesoporous

- structure,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 5031–5041, 2012, doi: 10.1039/c2jm15965a.
- [72] G. Beamson and D. Briggs, “Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers : A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data ,” no. September 2012, pp. 37–41.
- [73] S. Sujatha Lekshmy and K. Joy, “Structural and optoelectronic properties of indium doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol gel technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 4, pp. 1664–1672, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-1781-x.
- [74] J. Kappler *et al.*, “Correlation between XPS , Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO<sub>2</sub> based gas sensors,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 361, pp. 110–114, 1998.
- [75] Wang, X., Yee, S. S., & Carey, W. P. (1995). Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 25(1-3), 454-457.
- [76] Batzill, M., & Diebold, U. (2007). Surface studies of gas sensing metal oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(19), 2307-2318.
- [77] Xu, C., Tamaki, J., Miura, N., & Yamazoe, N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3(2), 147-155.