



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



# **Obtención de recubrimientos semiconductores de ZnO para aplicaciones como sensor de gas**

**TESIS**

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería**

**Presenta:**

Ing. Osiris Escamilla Luna

**Director:**

Dra. Laura Lorena Díaz Flores



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura



## DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/064/2019

FECHA: 17 de Enero de 2019

ASUNTO: El que se indica

**C. ING. OSIRIS ESCAMILLA LUNA**  
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SEMICONDUCTORES DE ZnO PARA APLICACIONES COMO SENSOR DE GAS"**

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual la Dra. Laura Lorena Díaz Flores ha sido la Directora de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ  
DIRECTOR



C.c.p. Archivo

DRA' MAAL/apl"



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**



**JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO**

Cunduacán, Tabasco, a 17 de Enero de 2019  
**MEM/MCI/002/2019**

**PARA: DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
DIRECTOR DE LA DAIA  
**DE: COMISIÓN SINODAL**  
**ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRÍA**

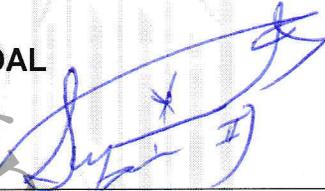
Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

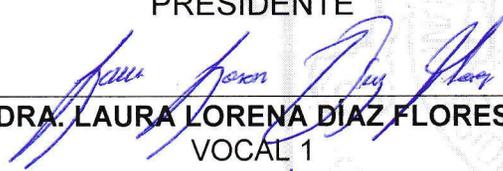
**"OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS SEMICONDUCTORES DE ZnO PARA APLICACIONES COMO SENSOR DE GAS"**

Desarrollado por el C. **ING. OSIRIS ESCAMILLA LUNA** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

**COMISIÓN SINODAL**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ  
LEMUS**  
PRESIDENTE

  
\_\_\_\_\_  
**DR. PIO SIFUENTES GALLARDO**  
SECRETARIO

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES**  
VOCAL 1

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. ANGÉLICA SILVESTRE LÓPEZ  
RODRÍGUEZ**  
VOCAL 2

  
\_\_\_\_\_  
**DR. CRISTINO RICARDEZ JIMÉNEZ**  
VOCAL 3

## CARTA DE AUTORIZACION

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominado **"Obtención de recubrimientos semiconductores de ZnO para aplicaciones como sensor de gas"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será únicamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 18 días del mes de enero del año 2019.

AUTORIZO



Osiris Escamilla Luna

---

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

*A Dios y a mis padres*

---

---

## Agradecimientos

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por la oportunidad de formarme como estudiante en sus aulas y obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo de beca 448589, para la realización de mis estudios de Tiempo Completo

A mi Directora de Tesis Dra. Laura Lorena Díaz Flores quien me orientó en la solución del planteamiento del problema propuesto en este trabajo de tesis y apoyó en la formación como investigador.

A los profesores revisores de este trabajo Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus, Dr. Pio Sifuentes Gallardo, Dra. Angélica Silvestre López Rodríguez, y Dr. Cristino Ricárdez Jiménez, por su dedicación y paciencia en las correcciones y observaciones.

A los demás profesores de la Maestría en Ciencias en Ingeniería, quienes con su habilidad docente, me impartieron las asignaturas de la curricula ofertada y compartieron experiencias, conocimientos y técnicas que me apoyaron en mi formación intelectual, social y humana.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, por la disposición y contribución durante mi estancia de investigación. En particular al Dr. Alberto Vega Poot.

Al Walchand Centre for Research in Nanotechnology & Bionanotechnology (WCRNB) en Solapur, Maharashtra, India, por las facilidades y apoyo durante mi estancia de investigación. En especial a la Dra. Madhuri Sharon, por su amable recepción, así como compartir su experiencia y conocimiento.

Al proyecto de Ciencia Básica CONACYT 256221 por el financiamiento para la realización de este trabajo de investigación.

Finalmente a mis padres José Manuel Escamilla Bell y Dora María Luna Argáez por su respaldo incondicional en todo este tiempo.

---

---

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	6
<b>ABSTRACT</b> .....	7
<b>CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN</b> .....	8
1.1 Características físicas y químicas del ZnO.....	8
1.2 Síntesis de las partículas de ZnO.....	9
1.3 Depósito de recubrimientos de ZnO por screen printing.....	10
1.4 Motivo de estudio.....	10
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	12
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO</b> .....	13
2.1 Clasificación de los materiales.....	13
2.2 Clasificación de los semiconductores.....	14
2.3 Sensores de gas.....	15
2.4 Recubrimientos de ZnO como sensores de gas.....	16
2.5 Síntesis de las partículas de ZnO por mecano-síntesis.....	18
2.6 Método de obtención de recubrimientos de ZnO por screen printing.....	20
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	22
<b>CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	24
3.1 Obtención del ZnO mediante el proceso de mecano-síntesis.....	24
3.2 Preparación de la pasta de ZnO, para la obtención de los recubrimientos por la técnica de screen printing.....	26
3.3 Obtención de los recubrimientos por la técnica de screen printing.....	27
3.4 Diseño para la construcción del sensor de gas H <sub>2</sub> S.....	28
3.5 Generación controlada de gas y conducción hacia el sensor.....	31
3.6 Técnicas de caracterización de los polvos de ZnO y de los recubrimientos de ZnO.....	32
3.6.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	32
3.6.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.6.3 Espectroscopia RAMAN.....	32
3.6.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	33
3.6.5 Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....	33
3.6.6 Análisis Termo Gravimétrico.....	33
3.6.7 Análisis del Área Superficial.....	34

3.6.8 Microscopía de Fuerza Atómica .....	34
3.6.9 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) .....	34
3.6.10 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) .....	34
3.6.11 Perfilometría de Contacto .....	35
3.6.12 Prueba de Adherencia.....	35
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37
<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	38
4.1 Análisis del estado cristalino de los polvos de ZnO por Difracción de Rayos X (XRD) .....	38
4.2 Estudio de los componentes orgánicos e inorgánicos de los polvos de ZnO por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.3 Identificación de la dinámica de la red de la estructura cristalina de los polvos de ZnO por los modos vibracionales mediante espectroscopia Raman .....	45
4.4 Análisis morfológico y estructural de los polvos de ZnO por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	47
4.5 Prueba de adherencia del recubrimiento de ZnO .....	49
4.6 Medición del espesor del recubrimiento de ZnO mediante la técnica de perfilometría de contacto .....	50
4.7 Análisis del estado cristalino del recubrimiento de ZnO por Difracción de Rayos X (XRD).....	51
4.8 Estudio de los componentes orgánicos e inorgánicos del recubrimiento de ZnO por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.9 Identificación de la dinámica de la red de la estructura cristalina del recubrimiento de ZnO por los modos vibracionales mediante espectroscopia Raman .....	56
4.10 Determinación de la absorbancia del ZnO mediante por Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	58
4.10.1 Cálculo del ancho de banda prohibida ("E <sub>g</sub> ") del ZnO .....	59
4.11 Análisis morfológico y estructural de los polvos de ZnO por técnicas microscópicas .....	60
4.12 Resultados de los recubrimientos de ZnO como sensor de gas.....	64
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	70
<b>CAPÍTULO V CONCLUSIONES</b> .....	74
<b>ANEXOS</b> .....	76

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Estructura wurtzita del ZnO.....	9
<b>Figura 2.1</b> Clasificación de los materiales por su disposición espacial de sus átomos .....	13
<b>Figura 2.2</b> Estructura de las bandas de energía .....	14
<b>Figura 2.3</b> Proceso utilizado en el método de mecano-síntesis.....	20
<b>Figura 2.4</b> Proceso básico de screen printing .....	20
<b>Figura 3.1</b> Diagrama del proceso general realizado para la obtención de los polvos de ZnO.....	25
<b>Figura 3.2</b> Polvos de ZnO obtenidos por mecano-síntesis .....	25
<b>Figura 3.3</b> Diagrama del proceso realizado para la obtención de la pasta de ZnO .....	26
<b>Figura 3.4</b> Pasta de ZnO obtenida por el proceso propuesto .....	27
<b>Figura 3.5</b> Recubrimientos de ZnO obtenidos por screen printing .....	27
<b>Figura 3.6</b> Prototipo del sensor de gas a base de recubrimiento de ZnO depositado sobre vidrio.....	28
<b>Figura 3.7</b> Esquema del circuito empleado con el voltaje de entrada $V_{in}$ , voltaje de salida $V_{out}$ y la resistencia $R_c$ .....	29
<b>Figura 3.8</b> Placa de adquisición de datos diseñada y manufacturada con Arduino®.....	30
<b>Figura 3.9</b> Interfaz gráfica plasmada en MatLab®.....	30
<b>Figura 3.10</b> Esquema de componentes en la medición del $H_2S$ .....	31
<b>Figura 3.11</b> Clasificación de adherencia del recubrimiento de acuerdo a la norma ASTM D3359.....	36
<b>Figura 4.1</b> Difractogramas de los polvos de ZnO con tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos.....	38
<b>Figura 4.2</b> Tamaño de cristal de los polvos de ZnO .....	41
<b>Figura 4.3</b> Difractograma del polvo de ZnO con tiempo de molienda de 20 minutos .....	42
<b>Figura 4.4</b> Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de a) ZnO, y a los reactivos precursores b) $ZnCl_2$ y c) $Na_2CO_3$ .....	44
<b>Figura 4.5</b> Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de ZnO con tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos.....	45
<b>Figura 4.6</b> Espectroscopia Raman correspondiente a los polvos de ZnO con tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos.....	46
<b>Figura 4.7</b> a) Morfología de los polvos de ZnO con 20 minutos de molienda, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita .....	47
<b>Figura 4.8</b> a) Morfología de los polvos de ZnO con 40 minutos de molienda, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita .....	48
<b>Figura 4.9</b> a) Morfología de los polvos de ZnO con 60 minutos de molienda, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita .....	48
<b>Figura 4.10</b> Fotografías del recubrimiento de ZnO, a) antes y b) después a la prueba de adherencia .....	49
<b>Figura 4.11</b> Espesor de los recubrimientos de ZnO.....	50
<b>Figura 4.12</b> Difractograma del recubrimiento de ZnO depositado por la técnica de screen printing.....	51

<b>Figura 4.13</b> Estructuras cristalinas encontradas en el proceso de obtención de los polvos de ZnO y del recubrimiento de ZnO .....	52
<b>Figura 4.14</b> Espectro de Infrarrojo correspondiente al a) recubrimientos de ZnO sin tratamiento térmico y a los reactivos b) terpineol y c) etilcelulosa.....	54
<b>Figura 4.15</b> Espectro de Infrarrojo correspondiente al recubrimiento de ZnO con tratamiento térmico .....	55
<b>Figura 4.16</b> Espectroscopia Raman del recubrimiento de ZnO .....	56
<b>Figura 4.17</b> Espectros de absorbancia de los recubrimientos de ZnO de una capa .....	59
<b>Figura 4.18</b> a) Banda de energía “Eg” del recubrimiento de ZnO y b) estructura de bandas del ZnO .....	60
<b>Figura 4.19</b> Imagen FESEM del recubrimiento de ZnO a 200000x.....	61
<b>Figura 4.20</b> Imagen FESEM del recubrimiento de ZnO a 300000x.....	62
<b>Figura 4.21</b> a) Morfología de los polvos obtenidos del recubrimiento de ZnO, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita .....	63
<b>Figura 4.22</b> a) y b) Nanopartículas de los polvos obtenidos del recubrimiento de ZnO ....	63
<b>Figura 4.23</b> Imágenes AFM del recubrimiento de ZnO.....	64
<b>Figura 4.24</b> a) Gráfica BET de la muestra de ZnO y b) Grafica BJH de la distribución del tamaño de poro de la muestra de ZnO .....	65
<b>Figura 4.25</b> Comportamiento del sensor a) sin presencia de gas y b) con presencia de gas.....	66
<b>Figura 4.26</b> Señales de voltaje (volts) del sensor de ZnO en función a la presencia del gas H <sub>2</sub> S .....	66
<b>Figura 4.27</b> Señales de resistencia (MOhms) del sensor de ZnO en función a la presencia del gas H <sub>2</sub> S.....	67
<b>Figura 4.28</b> Curvas de tiempo de respuesta y de recuperación del sensor.....	68
<b>Figura 4.29</b> Tiempos de respuesta de los recubrimientos de ZnO.....	69

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Parámetros evaluados en el rendimiento de sensores de gases.....	16
<b>Tabla 2.2</b> Reactivos utilizados en los diferentes rutas en la preparación de ZnO por mecano-síntesis.....	19
<b>Tabla 4.1</b> Parámetros de red calculados de los polvos de ZnO obtenidos por mecano-síntesis a diferentes tiempos .....	40
<b>Tabla 4.2</b> Resultados de las pruebas de adherencia utilizando la norma ASTM D3359 ...	49
<b>Tabla 4.3</b> Tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Scherer y parámetros de red calculados de del recubrimiento de ZnO depositado por la técnica de screen printing.....	52
<b>Tabla 4.4</b> Modos ópticos encontrados en la espectroscopia Raman e Infrarroja del recubrimiento de ZnO .....	58

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

---

---

## RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron polvos de ZnO, mediante el proceso de mecano-síntesis, utilizando cloruro de zinc y carbonato de sodio como materiales precursores y cloruro de sodio como diluyente. El tiempo de molienda fue de 20, 40 y 60 minutos. Los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a 400 °C por dos horas. Utilizando los polvos obtenidos de ZnO y mezclándolos con etanol, terpineol y etilcelulosa, manteniendo una relación de 0,5 g de ZnO en 10 ml de etanol, 0,15 g de etilcelulosa y 4,06 g de terpineol, se obtuvo una suspensión coloidal. Esta suspensión fue evaporada en un rotavapor hasta la obtención de una pasta, la cual fue utilizada para ser depositada sobre el sustrato de vidrio por la técnica de screen printing y así obtener recubrimientos de ZnO. Los recubrimientos de ZnO fueron secados a 120 °C y tratados térmicamente a 400 °C. A los polvos obtenidos de ZnO y los recubrimientos de ZnO, se les analizaron sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales por técnicas de caracterizaron las cuales fueron difracción de rayos X, espectroscopia FTIR, perfilometría de contacto, espectroscopia RAMAN, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia UV-Vis. Con los resultados obtenidos, se deduce que la red cristalina del ZnO tiene estructura hexagonal tipo wurtzita, con naturaleza policristalina y que está en forma de nanopartículas de 15 – 50 nm de diámetro, con defectos como vacancias de oxígeno y Zn intersticial. Para el caso de los recubrimientos, están bien adheridos al sustrato con una rugosidad superficial de 35 - 50 nm, con espesores en el rango de aprox 1.25 - 1.5 µm. El bandgap obtenido de 3.18 eV, fue esencial en la aplicación de sensor de gas. Ya que los recubrimientos en presencia de gas H<sub>2</sub>S mostraron un tiempo de respuesta en el rango de 400 - 550 segundos y un tiempo de recuperación de 70 – 115 segundos. Lo cual es un resultado favorable, ya que estos materiales pueden funcionar en un sistema de alerta de gas.

---

---

## ABSTRACT

In this work it is reported the obtaining of ZnO powders, through the process of mechanosynthesis, using zinc chloride and sodium carbonate as precursor materials and sodium chloride as a diluent of the solid mixture. The milling time was 20, 40 and 60 minutes. The obtained powders were annealed at 400 °C for two hours. Using ZnO powders and mixing them in a proportion of 0.5 g of ZnO in 10 ml of ethanol, 0.15 g of ethylcellulose and 4.06 g of terpineol, was possible to obtain a colloidal suspension. This suspension was evaporated in a rotary evaporator until obtaining a paste, which was deposited onto glass substrates by the screen printing technique in the form of ZnO thick films. The ZnO thick films, were dried at 120 °C and heat treated at 400 °C. ZnO powders and ZnO thick films were analyzed in its structural, morphological and optical properties by X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, contact profilometry, RAMAN spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and UV-Vis spectroscopy. The results obtained, reveal that the ZnO crystal lattice has hexagonal wurtzite structure, with a polycrystalline nature and nanoparticles sizes of 15 - 50 nm in diameter, with defects such as oxygen vacancies and interstitial Zn. The ZnO thick films are well adhered to the substrate with a surface roughness of 35 - 50 nm, with thicknesses in the range of approximately 1.25 - 1.5  $\mu\text{m}$ . The bandgap obtained from 3.18 eV, was essential in the application of gas sensor, since the coatings in the presence of H<sub>2</sub>S gas showed a response time in the range of 400 - 550 seconds and a recovery time of 70 - 115 seconds, which is a favorable result, since these materials can work in a gas alert system.

---

---

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Características físicas y químicas del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) puede ser descrito como un material con múltiples funciones debido a sus características físicas y químicas. El óxido de zinc es un semiconductor tipo n, cuya covalencia se encuentra en el límite entre los semiconductores iónicos y covalentes. Presenta un ancho de banda prohibida directa de 3.37 eV, una alta energía de enlace de excitación de 60 meV y una alta estabilidad térmica y mecánica a temperatura ambiente (Jesionowski *et al*, 2014). El ZnO puede presentar tres estructuras cristalinas: sal de roca (rocksalt), zinc blenda y wurtzita. La estructura wurtzita, mostrada en la Figura 1.1, es la más estable, en donde cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de oxígeno en forma de tetraedro (Perez Espitia *et al*, 2012). A temperatura ambiente los parámetros de red oscilan principalmente de 3.2475 a 3.2501 Å para el parámetro  $a$  y de 5.2042 a 5.2075 Å. Las propiedades descritas del ZnO permiten que se pueda usar como sensor, transistor, convertidor, generador de energía y fotocatalizador en la producción de hidrógeno. Además su dureza, rigidez y constante piezoeléctrica permite que sea un material importante en la industria de la cerámica, mientras que su baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad lo convierte en un material de interés para la biomedicina y en sistemas procológicos (Ozgur *et al*, 2009).

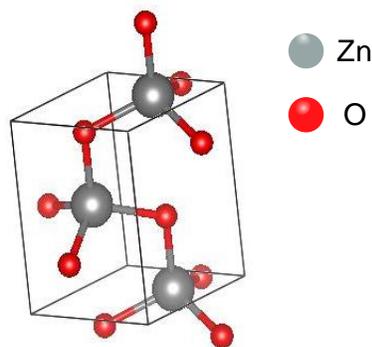


Figura I.1 Estructura wurtzita del ZnO.

## 1.2 Síntesis de las partículas de ZnO

Existe una variedad de métodos para la producción de ZnO con diferentes morfologías, incluidos la deposición química de vapor (CVD siglas en inglés), precipitación en solución acuosa, síntesis sol-gel, procesos mecanoquímicos o métodos verdes como extractos de plantas. Todos estos métodos se pueden dividir en tres categorías principales: físicos, químicos y biológicos (A. Król *et al*, 2017).

Entre estos métodos, se encuentra el proceso mecanoquímico el cual es un método simple y económico para conseguir nanopartículas en gran escala. Involucra una molienda de alta energía, que inicia una reacción a través de impactos entre las bolas y los polvos en un molino de bolas a baja temperatura. Se añade un diluyente al sistema en forma de un sólido (generalmente NaCl), que actúa como un medio de reacción y separa las nanopartículas que se están formando (Perez Espitia *et al*, 2012). Una característica de este método es que a mayor tiempo de molienda el tamaño de grano disminuye. Una desventaja es que a mayor tiempo de molienda es mayor la cantidad de impurezas. Las ventajas de este método son los bajos costos de producción, pequeños tamaños de partícula y tendencia limitada a que las partículas se aglomeren, así como a la alta homogeneidad de la estructura cristalina y la morfología (Jesionowski *et al*, 2014).

---

---

### **1.3 Depósito de recubrimientos de ZnO por screen printing**

Mediante técnicas físicas o químicas pueden obtenerse recubrimientos de ZnO, las técnicas más utilizadas son: el depósito por baño químico (CBD), dispersión (Sputtering), la deposición química de vapor, screen printing, evaporación por haz de electrones, entre otras (Rajesh Kumar *et al*, 2015). Entre las técnicas mencionadas, la técnica de screen printing parece ser la más eficiente y económica para obtener un volumen específico de recubrimientos. La técnica de screen printing consiste en aplicar una pasta sobre una pantalla por medio de una escobilla de goma. Esto permite que la pasta atraviese la pantalla y sea aplicada como recubrimiento al sustrato. Una de las principales ventajas de usar esta técnica, es el resultado visual que crea. Además que no hay limitación en el espesor ni en la naturaleza del sustrato al que se le realizara el recubrimiento. La mayor desventaja, son los pasos previos antes de utilizar esta técnica, los cuales son la preparación tanto de la pasta como de la pantalla (Santosh Chackrabartia *et al*, 2018)

### **1.4 Motivo de estudio**

El óxido de zinc ha sido ampliamente estudiado, demostrándose que es un buen material para la detección de gases tanto reductores como oxidantes, por mencionar algunos el etanol, la acetona, el NO<sub>2</sub>, el NH<sub>3</sub>, el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> (T. Gao *et al*, 2005).

El H<sub>2</sub>S, es un gas tóxico producido por las industrias del carbón, petróleo y gas natural. En lo referente a la detección de gases, existen diversas tecnologías que utilizan sensores para identificar la presencia de los gases arriba descritos. Los dispositivos tipo sensor de gas más ampliamente utilizados son los alcoholímetros para detectar la concentración de alcohol en la sangre, y son fabricados a base de SnO<sub>2</sub>. Y con respecto a sensores especializados, los esfuerzos en las investigaciones están dirigidos a mejorar la sensibilidad y la selectividad del gas. En lo que respecta a sensores de ZnO, se está trabajando en sistematizar la nanoestructura del ZnO con diferentes morfologías y estructuras para perfeccionar

---

---

este material como sensor de gas (P. Struka *et al*, 2013). La mayoría de estos reportes involucra el uso del ZnO en forma de película depositado sobre sustratos flexibles y rígidos dependiendo de la aplicación (Z. Q. Zheng *et al*, 2015).

Por estos motivos, en este trabajo de investigación se propuso realizar la síntesis del ZnO, depositado en forma de recubrimiento sobre un sustrato rígido y utilizarlo como sensor de H<sub>2</sub>S. Con este propósito se obtuvieron polvos de ZnO en la estructura wurtzita mediante el proceso de mecano-síntesis y por la técnica de screen printing se depositó el recubrimiento de ZnO sobre sustratos rígidos de vidrio con un espesor de 1.25 a 1.5  $\mu\text{m}$  por capa. Las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas fueron evaluadas en los polvos de ZnO y en los recubrimientos de ZnO. Ópticamente es un recubrimiento opaco al visible y que tiene buena adherencia al sustrato en una calidad de 5 según la Norma ASTM D3359. En sus propiedades de material cerámico, es un ZnO semiconductor con un band gap de 3.18 eV. Así mismo, se evaluó la respuesta eléctrica del sensor fabricado sometido a la presencia de H<sub>2</sub>S, la cual fue una disminución de la resistencia eléctrica en el rango de 10 M $\Omega$  a 0.1 M $\Omega$ . El tiempo de respuesta estuvo en el rango de 400 - 550 segundos y el tiempo de recuperación fue de 70 – 115 segundos. Lo cual es un resultado favorable, ya que estos materiales pueden funcionar en un sistema de alerta, donde al suprimir la fuente de gas, este material aún mantiene la alerta encendida al sensar cantidades remanentes del gas previniendo accidentes por relajación de medidas de seguridad.

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. Król, P. P.-P. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 37-52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>

Jesionowski, A. K.-R. (2014). Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7, 2833-2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>

N. H. Al-Hardan, M. J. (2010). Effect of low H<sub>2</sub> concentrations on the current–voltage characteristic of ZnO gas sensor. *Advances in Applied Ceramics*. <https://doi.org/10.1179/174367510X12722693956275>

Ozgur, H. M. (2009). *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH.

P. Struka, T. P. (2013). Gas Sensors Based on ZnO Structures. *Optical and Acoustical Methods in Science and Technology*. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.567>

Paula Judith Perez Espitia, N. d. (2012). Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food Bioprocess Technol*, 5, 1447–1464. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>

Rajesh Kumar, G. K.-D. (2015). ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—A review. *Materials Express*, 5(1), 21. <https://doi.org/10.1166/mex.2015.1204>

Santosh Chackrabartia, A. K. (2018). A Comprehensive Review of Properties of Screen-Printed Pure and Doped ZnO and CdO Thick Films. *Current Alternative Energy*, 2, 42-71. <https://doi.org/10.2174/2405463102666180704111918>

T. Gao, T. W. (2005). Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensor applications. *Applied Physics A Materials Science & Processing*. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3075-2>

Vinod S. Kalyamwar, F. C. (2013). Zinc Oxide Nanostructure Thick Films as H<sub>2</sub>S Gas Sensors at Room Temperature. *Journal of Sensor Technology*. <https://doi.org/10.4236/jst.2013.33006>

Z. Q. Zheng, J. D. (2015). Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices. *Scientific Reports*. <https://doi.org/10.1038/srep11070>

---

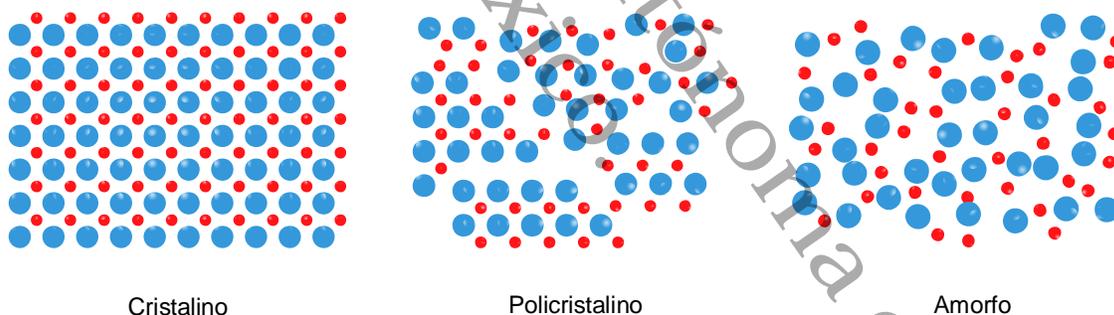
---

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Clasificación de los materiales

La disposición espacial de los átomos dentro de un material afecta en la determinación de las propiedades del material. La disposición atómica en un sólido hace que se coloque en una de tres clasificaciones: amorfo, policristalino o cristalino. Un sólido amorfo es un material en el que no existe un orden reconocible en la posición de los átomos del material. Los sólidos cristalinos se encuentran en el extremo opuesto; los átomos están dispuestos en un orden tridimensional en todo el material. En cualquier sección del material cristalino, la disposición atómica se puede reproducir en cualquier otra sección del material. Los sólidos policristalinos comprenden un caso intermedio en donde el sólido se compone de subsecciones cristalinas que están dislocadas o desorientadas una respecto de la otra (Pierret, 1996). Esta clasificación es mostrada en la Figura 2.1



**Figura II.1** Clasificación de los materiales por su disposición espacial de sus átomos

De igual forma se pueden clasificar los materiales con la teoría de bandas. Esta teoría muestra que los estados de energía permitidos de los electrones en un material cristalino se describen mediante una serie de bandas permitidas separadas por una banda prohibida (Eg, energy gap en inglés). Una de estas bandas permitidas es la banda de valencia, la cual los electrones de valencia están confinados. Cuando un electrón adquiere suficiente energía, este puede abandonar la banda de valencia y “saltar” a la banda de conducción.

Para los aislantes, la banda prohibida solo puede cruzarse cuando se producen condiciones de falla. En los semiconductores, la banda prohibida es más pequeña, lo que permite que un electrón en la banda de valencia salte a la banda de conducción. La banda prohibida depende del material semiconductor. En los conductores, la banda de conducción y la banda de valencia se superponen, por lo que no hay espacio. Esto significa que los electrones en la banda de valencia se mueven libremente en la banda de conducción, por lo que siempre hay electrones disponibles como electrones libres (Mishra & Singh, 2008). La Figura 2.2 muestra la estructura de las bandas de energía.



Figura II.2 Estructura de las bandas de energía

## 2.2 Clasificación de los semiconductores

Los semiconductores pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de defectos que contengan. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que los defectos que puedan tener son nativos, ya que no involucran átomos de un material externo. Mientras que un semiconductor extrínseco, es aquel que presenta impurezas (dopantes), agregados de forma deliberada a un semiconductor intrínseco. Esto se le conoce como dopaje. Los semiconductores tipo N son aquellos que los defectos agregados pueden contribuir con electrones libres, a estos se le conocen como

---

---

donantes. Mientras que los semiconductores tipo P, los defectos agregados remueven electrones libres y son conocidos como aceptores (Yu & Cardona, 2010).

### **2.3 Sensores de gas**

Los sensores de gas son sensores químicos que son de muy alta importancia. Un sensor químico se compone de un transductor y una capa activa para convertir la información química en una señal eléctrica, como cambio de frecuencia, de corriente o de voltaje. La tecnología de detección de gas se ha vuelto más significativa debido a sus aplicaciones en las siguientes áreas: producción industrial (detección de metano en minas); industria automotriz (detección de gases contaminantes de vehículos); aplicaciones médicas (narices electrónicas que simulan el sistema olfativo humano); supervisión de la calidad del aire (detección de monóxido de carbono); estudios ambientales (monitoreo de gases de efecto invernadero) (Xiao Liu *et al*, 2012).

Los diferentes tipos de sensores pueden ser clasificados por su principio de funcionamiento, entre estas clasificaciones están: catalíticos, conductividad térmica, electroquímicos, ópticos, infrarrojos, semiconductores y acústicos. Entre estos los sensores de gas manufacturados con semiconductores son dispositivos que se componen de óxidos metálicos que se utilizan para medir la concentración del gas midiendo la resistencia eléctrica del dispositivo. La absorción del gas sobre la superficie de óxido seguida de una oxidación catalítica da como resultado un cambio de resistencia eléctrica del semiconductor que se relaciona con la concentración del gas. Un semiconductor tipo n intrínseco es adecuado para detectar gases reductores debido al alto cambio de conductancia como resultado de los electrones liberados. De forma similar, un semiconductor de tipo p es adecuado para la detección de gases oxidantes. Los óxidos metálicos generalmente utilizados son:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  o  $\text{WO}_3$ . Y se usan comúnmente para detectar hidrógeno, oxígeno, alcohol y gases nocivos como el monóxido de carbono (Zainab Yunusa *et al*, 2014).

## 2.4 Recubrimientos de ZnO como sensores de gas

Tabla II.1 Parámetros evaluados en el rendimiento de sensores de gases

Parámetros	Descripción
Sensibilidad	La sensibilidad se define como la relación de la amplitud de cambio de una señal del sensor a la amplitud original.
Tiempo de respuesta y de recuperación	El tiempo de respuesta esta definido como el periodo en el cual la señal (voltaje, resistencia o corriente) llega al 90% de la señal total cuando el gas esta presente, mientras que el tiempo de recuperación está determinado como el periodo de tiempo en el cual la señal llega a un 10% de la señal cuando el gas es removido.
Límite de detección	Es la cantidad más baja de gas objetivo para la cual el sensor podría tener una respuesta. Normalmente se calcula como tres veces la desviación estándar correspondiente a 0.01 de la señal de sensibilidad.
Temperatura óptima de trabajo	La mayoría de los sensores de gas necesitan temperaturas elevadas para acelerar la adsorción/desorción del gas. Por lo tanto, es esencial identificar la temperatura ideal la cual el sensor da una mejor respuesta.
Selectividad	La selectividad esta determinada por la respuesta del sensor al gas objetivo en comparación con otros gases.
Estabilidad y reproducibilidad	La evaluación de la estabilidad se basa en ciclos repetitivos de conmutación entre el estado ON y el estado OFF. Se dice que la estabilidad es buena si hay un cambio muy pequeños en la respuesta del sensor después de numerosas pruebas.

Habitualmente los sensores se sintetizan utilizando equipos complicados. Esto hace que sea costoso y, por lo tanto, restringe su aplicación comercial. Los sensores de gas basados en ZnO hacen uso de la sensibilidad química de la superficie a diferentes gases adsorbidos, que provocan cambios en la resistencia del sensor. (N. A. Abdullah *et al*, 2013). En los últimos años, las investigaciones sobre la detección de gases demandan selectividad del sensor hacia un gas particular, tiempos de respuesta y recuperación rápidos y un menor costo del sensor. De igual forma, hay un gran interés en el desarrollo de sensores de gas con un extenso funcionamiento a bajos niveles de potencia. Los resultados experimentales indican que el ZnO, debido a su área superficial, tiene un gran potencial para detectar diversos gases como NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>,

---

---

H<sub>2</sub>S y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Umit Ozgur *et al*, 2010). La detección del gas se logra generalmente midiendo el cambio de resistividad de los recubrimientos de ZnO. Para medir el rendimiento de los sensores existen varios parámetros que pueden ser evaluados, los cuales pueden ser: sensibilidad, tiempo de respuesta y de recuperación, selectividad, temperatura óptima de trabajo, estabilidad y reproducibilidad, y límite de detección. La Tabla 2.1 describe cada uno de estos parámetros (Tiwale, 2015).

Los gases que pueden detectar los recubrimientos de ZnO pueden ser reductores u oxidantes. En el caso de los gases reductores (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>), una vez adsorbido en la superficie del recubrimiento de ZnO, las moléculas del gas reaccionan con los iones de oxígeno (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> u O<sup>2-</sup>) y liberan electrones de regreso a la estructura de ZnO, reflejando un gran cambio en la conductividad. La reacción del gas con los iones de oxígeno es mostrada en la reacción 2.1 (Ang Wei *et al*, 2011).



R es la molécula del gas reductor. La reacción disminuye el oxígeno adsorbido y esto hace que los electrones atrapados en la superficie se liberen y regresen a la banda de conducción del ZnO. Esto hace que la resistencia eléctrica del ZnO disminuya. El incremento de la corriente eléctrica o la disminución de la resistencia pueden ser monitoreados con instrumentos eléctricos, lo cual indica la presencia del gas a medir.

El NO<sub>2</sub> se puede detectar por medio de sensores basados en ZnO con diferentes morfologías utilizando métodos de deposición de vapor físicos y químicos. Estos sensores mostraron una respuesta considerable solo a las elevadas temperaturas de operación. Cabe destacar que la pirólisis por aspersión mostró una respuesta de 40 a 0.6 ppm de NO<sub>2</sub> a una temperatura de operación de 135 °C. Este es uno de los mejores sensores de NO<sub>2</sub> para detectar la concentración más baja. La respuesta del ZnO al gas SO<sub>2</sub> fue de 3 a 300 °C. EL ZnO preparado utilizando el

---

---

método solvotérmico mostró una respuesta de 11.7 para 100 ppm de CO a 300 °C. Estos resultados implican que los métodos de deposición podrían decidir las características de detección de los materiales. Aunque hay muchos sensores de gas ZnO disponibles para detectar amoníaco, la mayoría de ellos puede detectar solo a temperaturas de funcionamiento elevadas, como 200 °C y 300 °C. Se consideraron diversas formas de nanoestructuras de ZnO para fabricar sensores de H<sub>2</sub>S. Entre ellos, los nanocables de ZnO mostraron una buena respuesta hacia el H<sub>2</sub>S y el NO. Los nanorods de ZnO sintetizados por el método hidrotérmico mostraron unas características peculiares de detección de H<sub>2</sub>S. En este caso, los nanorods detectaron la presencia de 0.05 ppm de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente (~ 24 °C). El mismo material detectó efectivamente 1 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a una temperatura elevada de 350 °C con mejor selectividad. Aunque hay muchos sensores de etanol basados en ZnO, muchos de ellos han mostrado una mejor respuesta solo a temperaturas de operación elevadas y hay muy pocos informes disponibles para detectar etanol a temperatura ambiente (Rayappan *et al*, 2015).

### **2.5 Síntesis de las partículas de ZnO por mecano-síntesis**

Las reacciones obtenidas por mecano-síntesis son adecuadas para la producción a gran escala de nanopartículas debido a su simplicidad y bajo costo. Desde el punto de vista ambiental son atractivas, ya que no se utilizan solventes orgánicos para la síntesis. No es asombroso que una gran variedad de nanopartículas, incluyendo el ZnO, hayan sido sintetizadas por este método. Es un método de síntesis de nanopartículas que combina un proceso de reducción del tamaño físico en un molino de bolas convencional con reacciones químicas que se activan mecánicamente a nanoescala durante la molienda (Perez Espitia *et al*, 2012).

Para sintetizar el ZnO por mecano-síntesis, se realiza un tratamiento térmico del producto obtenido de la molienda, este tratamiento consume energía y extiende el tiempo de producción. Comúnmente se utilizan tres rutas, las cuales se describen en la Tabla 2.2 (Jun Lu *et al*, 2008).

**Tabla II.2** Reactivos utilizados en los diferentes rutas en la preparación de ZnO por mecano-síntesis

Precusores	Tiempo de molienda	Tratamiento térmico
$ZnCO_3, 2Zn(OH)_2, NaCl$	3 – 6 horas	400 – 600 °C
$ZnCl_2, Na_2CO_3, NaCl$	3 – 6 horas	400 – 600 °C
$ZnC_4H_6O_4, C_2H_2O_4$	30 minutos	450 °C

Los precursores utilizados en este método son principalmente el cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) y cloruro de sodio ( $NaCl$ ). Este último se añade como un medio de reacción y separa las nanopartículas. Además, que minimiza la aglomeración de partículas durante la molienda, que luego se elimina antes de la calcinación mediante un procedimiento de lavado. El compuesto formado ( $ZnCO_3$ ), es sometido a un tratamiento térmico a una temperatura entre 200 – 800 °C. El proceso implica las siguientes reacciones 2.2 y 2.3 (Jesionowski *et al*, 2014):



El tamaño de cristalito depende del tiempo de molienda y de la temperatura del tratamiento térmico. Incrementando el tiempo de molienda de 2 a 6 horas, hay una reducción en el tamaño del cristalito de 25 a 21.5 nm. Mientras que un incremento en la temperatura en el tratamiento térmico causa un aumento en el tamaño de cristalito de 18 a 35 nm (Weiqin Ao *et al*, 2006) .En la Figura 2.3, se ilustra el proceso utilizado en el método de mecano-síntesis de nanopartículas de ZnO.

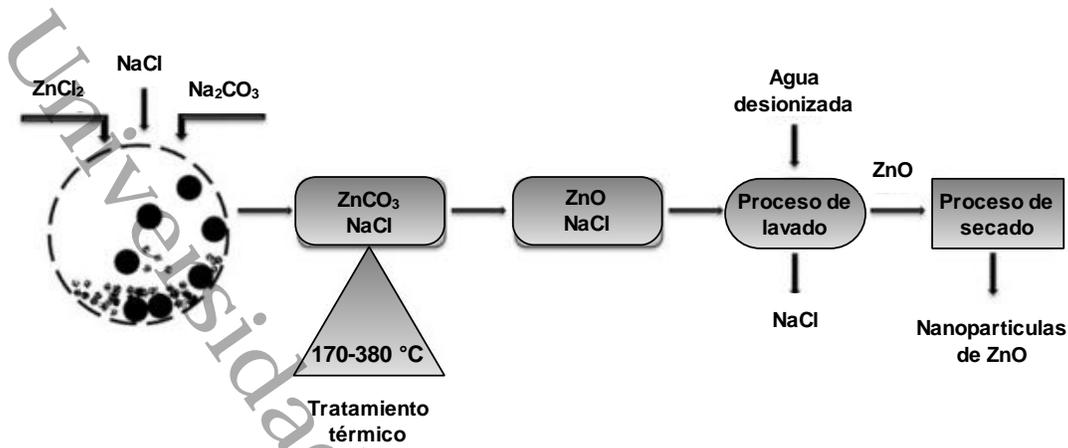


Figura II.3 Proceso utilizado en el método de mecano-síntesis

## 2.6 Método de obtención de recubrimientos de ZnO por screen printing

Para obtener recubrimientos una de las técnicas utilizadas es screen printing. Esta técnica es más rápida y económica en contraste a otras tecnologías. El equipo utilizado puede ser simple, barato y potente. Además que produce muy poca cantidad de desechos químicos con poco impacto ambiental (Santosh Chackrabartia *et al*, 2018). La Figura 2.4 ilustra los aspectos principales del proceso de screen printing.



Figura II.4 Proceso básico de screen printing

---

---

La pantalla está unida permanentemente a un marco o soporte, que se mantiene firme mientras se deposita la pasta en el sustrato. La distancia típica entre la pantalla y el sustrato es de 0.5 mm. El sustrato se mantiene en su lugar mecánicamente o por vacío. La pantalla puede ajustarse finamente para asegurar un buen depósito entre capas. La pasta es depositada en la pantalla y la escobilla o rasero de goma pasa sobre la pasta, la cual es transferida entre las áreas abiertas de la pantalla, dejando un depósito de pasta en el sustrato con el patrón deseado. La escobilla tiene como función transferir la pasta a través de la pantalla al sustrato y generalmente, está hecha de poliuretano o neopreno. La presión ejercida en la escobilla puede ser ajustable y facilita la impresión precisa y repetible. La pantalla define el patrón del recubrimiento y controla la cantidad de pasta depositada. Las pantallas a menudo están hechas de seda. Sin embargo, para aplicaciones de circuitos microelectrónicos, tienden a ser fabricadas de poliéster, nylon o acero inoxidable. Después depositar la pasta en el sustrato, es habitual que el recubrimiento sea secado a temperaturas de hasta 150 °C. El propósito principal del secado es eliminar los solventes orgánicos. Después del secado, los recubrimientos pasan a un tratamiento térmico. En algunas circunstancias, pueden depositarse con otras capas de recubrimiento si es que se necesita un mayor espesor. Entre las funciones principales del tratamiento térmico son la de eliminar el remanente de compuestos orgánicos y adherir el recubrimiento al sustrato, para lograrlo, el recubrimiento se somete a temperaturas de hasta 1000 °C (White, 2017).

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ang Wei, L. P. (2011). Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Materials Science and Engineering B*, 176, 1409–1421. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.005>

Cardona, P. Y. (2010). *Fundamentals of semiconductors physics and material properties*. Springer. ISBN 978-3-642-00709-5

Jesionowski, A. K.-R. (2014). Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7, 2833-2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>

Jun Lu, K. M. (2008). Efficient, One-Step Mechanochemical Process for the Synthesis of ZnO Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 1095-1101. <https://doi.org/10.1021/ie071034j>

N. A. Abdullah, Z. K. (2013). A Review on Zinc Oxide Nanostructures: Doping and Gas Sensing. *Advanced Materials Research*, 667, 329-332. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.667.329>

Özgür, H. M. (2009). *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-40813-9

Paula Judith Perez Espitia, N. d. (2012). Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food Bioprocess Technol*, 5, 1447–1464. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>

Pierret, R. F. (1996). *Semiconductor device fundamentals*. Addison-Wesley Publishing Company. ISBN 0-201-54393-1

Rayappan, P. S. (2015). Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review. *ScienceJet*, 4(126), 17.

White, N. (2017). Thick Films. En P. C. Safa Kasap, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (págs. 707-721). Springer Handbooks. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_29)

Xiao Liu, S. C. (2012). A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors*, 12, 9635-9665. <https://doi.org/10.3390/s120709635>

Zainab Yunusa, M. N. (2014). Gas Sensors: A Review. *Sensors & Transducers*, 168(4), 61-75. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.005>

---

Santosh Chackrabartia, A. K. (2018). A Comprehensive Review of Properties of Screen-Printed Pure and Doped ZnO and CdO Thick Films. *Current Alternative Energy*, 2, 42-71. <https://doi.org/10.2174/24054631026661807041119>

Singh, O. K. (2008). *Semiconductor device physics and design*. Springer. ISBN 978-1-4020-6480-7

Tiwale, N. (2015). Zinc oxide nanowire gas sensors: fabrication, functionalisation and devices. *Materials Science and Technology*, 31(14), 1681–1697. <https://doi.org/10.1179/1743284714y.0000000747>

Weiqin Ao, J. L. (2006). Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technology*, 168, 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.014>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

---

---

## CAPÍTULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El ZnO obtenido en forma de película por la técnica de screen printing, fue sintetizado por el método de la mecano-síntesis de precursores de zinc y de oxígeno. Posteriormente, se obtuvo una suspensión coloidal en forma de pasta para su posterior aplicación sobre los sustratos de vidrio utilizando una pantalla con malla calibrada en 200 mesh.

#### **3.1 Obtención del ZnO mediante el proceso de mecano-síntesis**

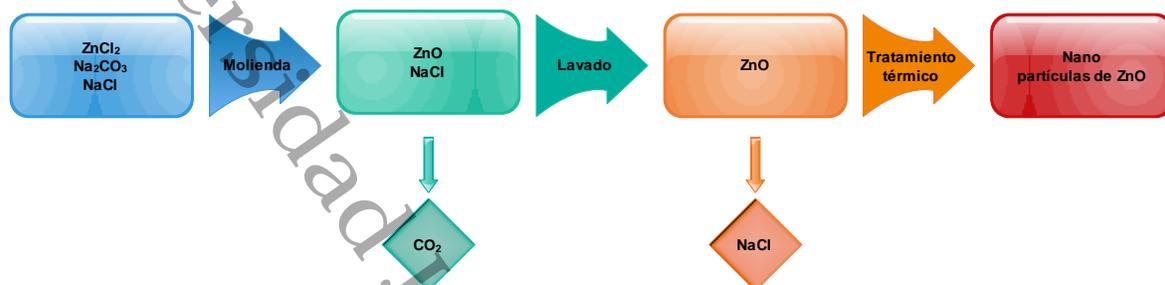
Los reactivos precursores utilizados en la preparación del polvo de ZnO, fueron el cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) y sal comercial (NaCl) como disolvente. Los precursores reaccionaron químicamente por energía mecánica mediante el proceso de mecano-síntesis en un molino de alta energía marca millSpex®, utilizando un contenedor de acero y medios de molienda en diferente gradiente de tamaño de la misma composición del contenedor. Los materiales precursores se mezclan y ocurre la reacción 3.1, para formar el ZnO (Zahra Makhdoumi Kakhaki *et al*, 2015).



El método consiste en mezclar todos los reactivos en un recipiente de acero inoxidable de 100 ml, con esferas de acero inoxidable con diámetros desde 12 mm hasta 9 mm. La molienda se efectúa en un molino de bolas de alta energía (millSpex® modelo 8000M) en un rango de tiempos de molienda variados de 20, 40 y 60 min. Para obtener 2 g de ZnO se utilizaron 3.348 g de  $ZnCl_2$ , 2.604 g de  $Na_2CO_3$  y 11.485 g de NaCl.

Después de la molienda, y para eliminar los remanentes de sal (NaCl), el polvo obtenido, se sometió a un proceso de lavado con agua desionizada y un posterior tratamiento de ultrasonido durante 60 minutos. Una vez terminado el proceso anterior se sometió a un secado de 120 °C por dos horas, con la finalidad de

evaporar el agua del lavado. Después se calentó a 400 °C durante dos horas para sinterizar el ZnO obtenido. Como el proceso de mecanoquímica es de alta energía, se propuso el siguiente proceso para evaluar la factibilidad del lavado previo y posterior al tratamiento térmico (Figura 3.1).



**Figura III.1** Diagrama del proceso general realizado para la obtención de los polvos de ZnO

La Figura 3.2 muestra los polvos de ZnO obtenidos por mecanoquímica en tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos (Mahesh Kumar Talari et al, 2012).



**Figura III.2** Polvos de ZnO obtenidos por mecanoquímica

### 3.2 Preparación de la pasta de ZnO, para la obtención de los recubrimientos por la técnica de screen printing

Para la preparación de pasta para screen printing se dispersó el ZnO en polvo en etanol por ultrasonido por 30 minutos, manteniendo una relación de 0,5 g de ZnO en 10 ml de etanol. Se disolvieron 0,15 g de etilcelulosa, utilizada como aglutinante (Monica Schneider *et al*, 2016), en 10 ml de etanol para obtener una proporción de 30% en peso respecto al contenido de ZnO. Se añadieron 4,06 g de terpineol a la dispersión de ZnO, para usarlo como solvente (Mah Jian Wen *et al*, 2017). Después de adicionar terpineol a la mezcla, la suspensión se concentró hasta la obtención visual de una pasta por evaporación de etanol utilizando un evaporador rotatorio (A. G. Vega-Poot *et al*, 2016).

En la Figura 3.3 se esquematiza el proceso de la preparación de la pasta. En la Figura 3.4, se muestra la pasta final de ZnO que se utilizó en la técnica de screen printing para la obtención de recubrimientos de ZnO.

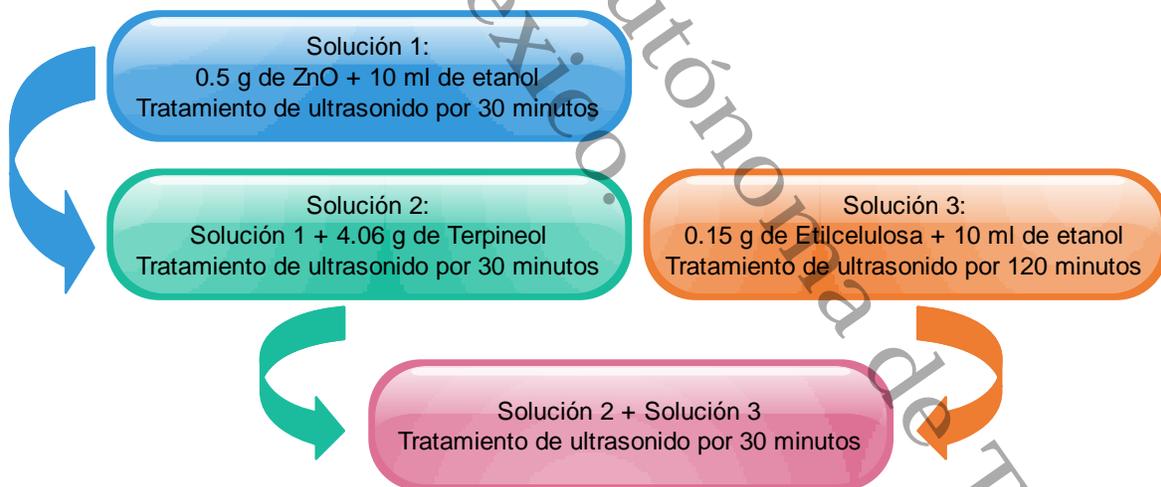


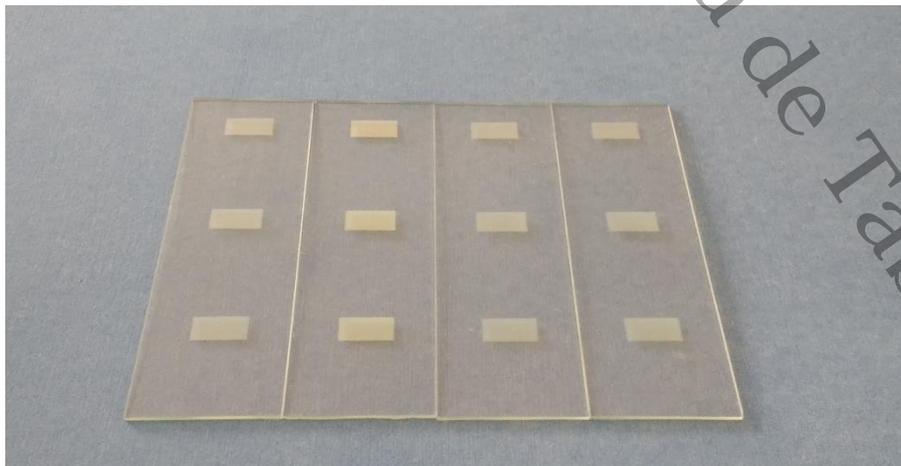
Figura III.3 Diagrama del proceso realizado para la obtención de la pasta de ZnO



**Figura III.4** Pasta de ZnO obtenida por el proceso propuesto

### **3.3 Obtención de los recubrimientos por la técnica de screen printing**

Al obtener la pasta, las capas de ZnO se depositaron sobre sustratos de vidrio, por medio de un screen printer modelo AT-45FA marca ATMA. Se seleccionan estos sustratos en función a la estabilidad química del vidrio. Entre cada capa de los depósitos, el sustrato se coloca durante 10 minutos sobre una placa caliente a 125 °C. Después de la aplicación de todas las capas, los recubrimientos se sinterizan a 450 °C durante 60 minutos (A. G. Vega-Poot *et al*, 2016). En la Figura 3.5, se muestran los recubrimientos de ZnO obtenidos por la técnica de screen printing.



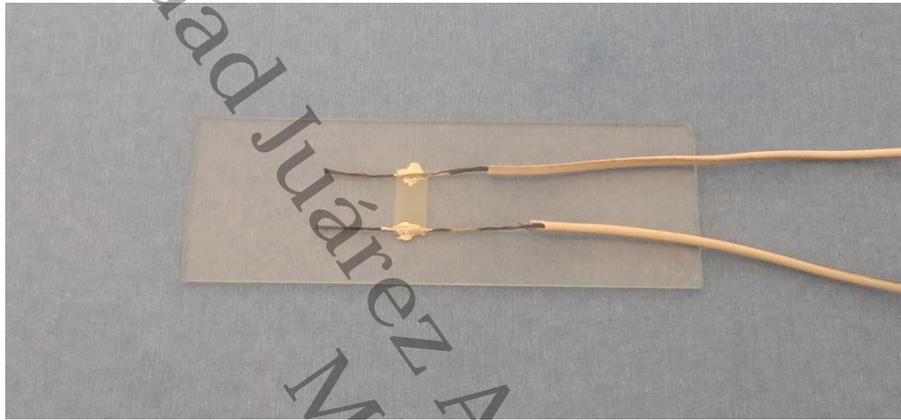
**Figura III.5** Recubrimientos de ZnO obtenidos por screen printing

---

---

### 3.4 Diseño para la construcción del sensor de gas $H_2S$

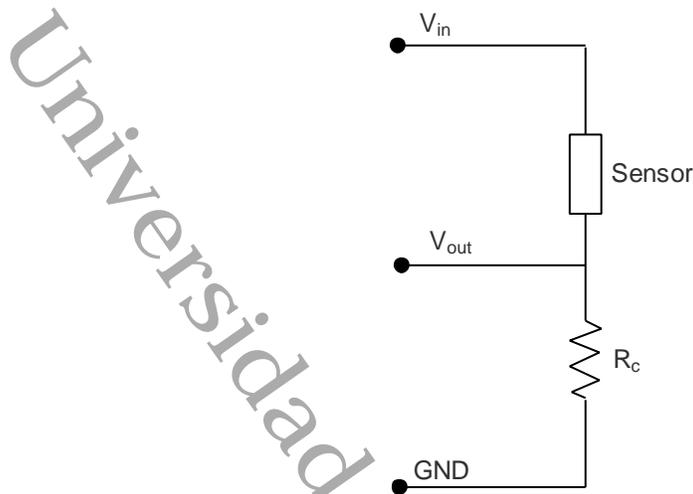
Para la fabricación del sensor de gas fueron colocados dos electrodos al recubrimiento de ZnO, los cuales fueron hechos con una pasta de plata ( $Ag$ ) conductora comercial (J. Y. Lin *et al*, 2017) marca Coatex Industries y cables calibre AWG 24 de 30 cm cada uno. En la Figura 3.6 se muestra el prototipo del sensor.



**Figura III.6** Prototipo del sensor de gas a base de recubrimiento de ZnO depositado sobre vidrio

Para adquirir los datos de respuesta a la detección del gas de  $H_2S$  que pudiera mandar el sensor del gas a base de recubrimiento de ZnO depositado sobre vidrio, se realizó la construcción de un dispositivo, el cual consistió en un tubo de vidrio con válvulas de entrada y salida, donde por un lado se suministró el gas y en medio se colocó el sensor de gas a base de recubrimiento de ZnO depositado sobre vidrio. También, se requirió el uso de un sistema de adquisición de datos, el cual fue acoplado a la plataforma de hardware libre Arduino® y el uso de MatLab® para diseñar la interfaz gráfica.

En la Figura 3.7, se presenta el esquema del circuito utilizado para acoplar el prototipo del sensor a la placa de hardware Arduino®. Para operar el sensor se utilizó un divisor de voltaje el cual suministró un voltaje de entrada  $V_{in}$  de 5 volts, permitiendo la medición del voltaje de salida  $V_{out}$  a través de una resistencia  $R_c$  de 10 k $\Omega$ .



**Figura III.7** Esquema del circuito empleado con el voltaje de entrada  $V_{in}$ , voltaje de salida  $V_{out}$  y la resistencia  $R_c$

Para calcular la resistencia del sensor de gas se utilizó la ecuación 3.1.

$$R_S = \frac{V_{in} - V_{out}}{V_{out}} R_c \quad \text{Ecuación 3.1}$$

La Figura 3.8 muestra la placa de hardware diseñada y manufacturada Arduino®, la cual consta con un protoboard de 400 puntos y una resistencia de 10 kΩ. Una interfaz gráfica tipo, diseñada en MatLab® es como la que se presenta en la Figura 3.9.

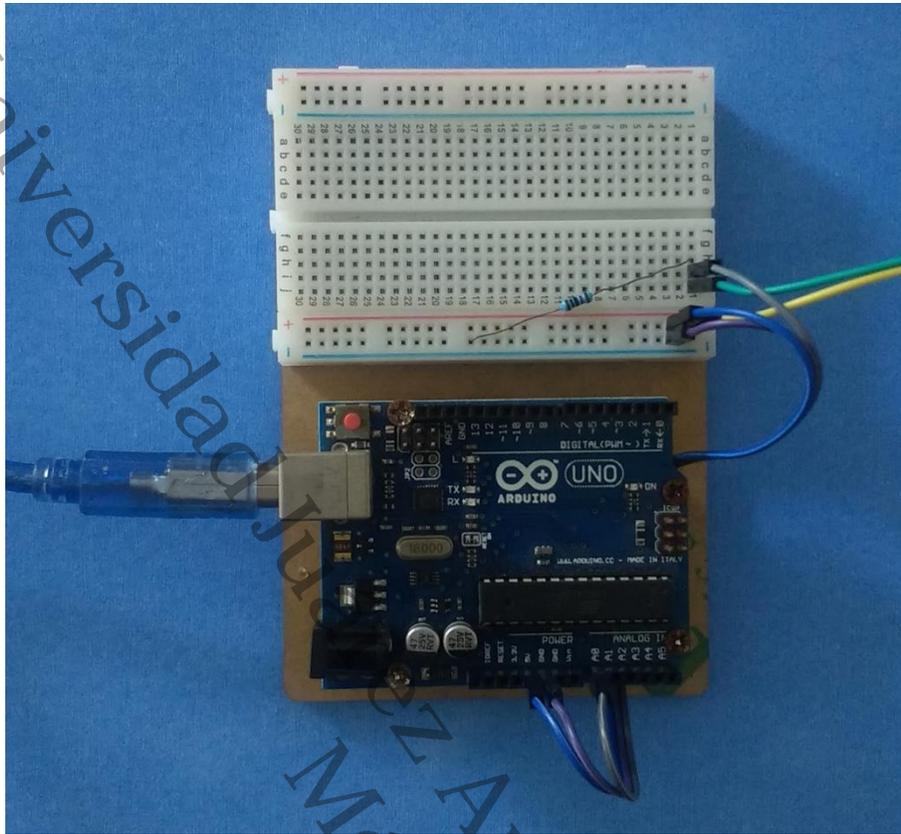


Figura III.8 Placa de adquisición de datos diseñada y manufacturada con Arduino®

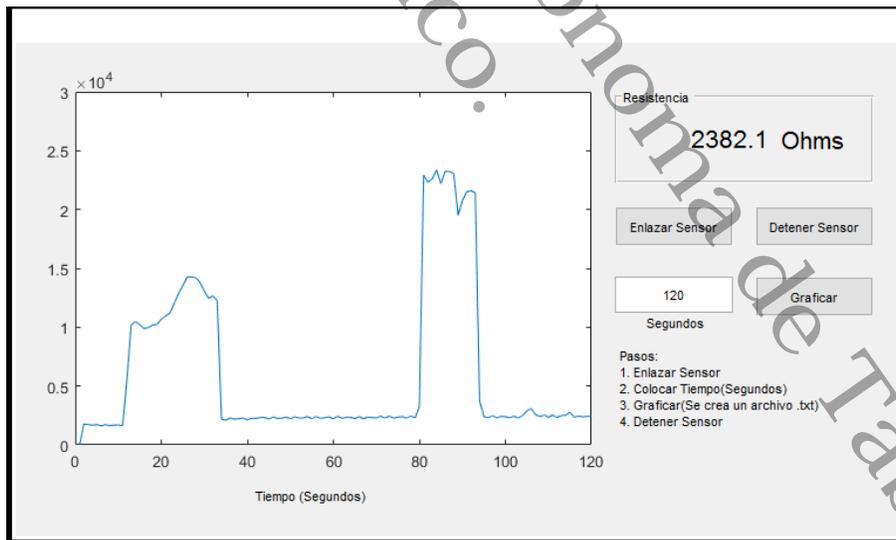


Figura III.9 Interfaz gráfica plasmada en MatLab®

El código utilizado en Arduino® y en Matlab® se muestra en el anexo.

### 3.5 Generación controlada de gas y conducción hacia el sensor

Los reactivos para obtener el H<sub>2</sub>S fueron 20 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 100 gr de sulfuro de hierro (FeS). La reacción 3.2, se llevó a cabo en un matraz Kitasato de 250 ml con tapón de hule, con la evidente producción del H<sub>2</sub>S.



Reacción 3.2

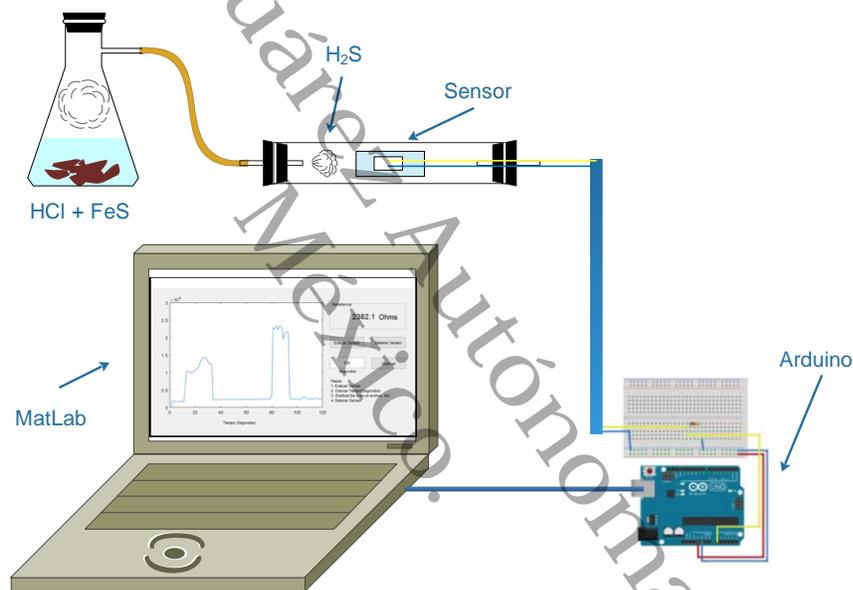


Figura III.10 Esquema de componentes en la medición del H<sub>2</sub>S

El proceso completo de detección del gas, desde su producción hasta la captura de los datos, se esquematiza en la Figura 3.10. La cual muestra los componentes integrados en el proceso para detectar el gas.

---

---

### **3.6 Técnicas de caracterización de los polvos de ZnO y de los recubrimientos de ZnO**

#### **3.6.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

La identificación de la estructura cristalina, los cambios de fase y el tamaño promedio del cristalito se realizaron por difracción de rayos X para los polvos de ZnO y los recubrimientos de ZnO. El equipo utilizado fue un D2 Phaser marca Bruker, con un ánodo de Cu, y la radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.5418 Å, en el rango de medición de 30° a 70° en la escala de  $2\theta$ , en un paso de 0.02° y con un tiempo de conteo de 192 segundos. Para la medición no se requirió preparación alguna en los polvos de ZnO, solo requiere una muestra de aproximadamente 0.3 g. Las muestras del recubrimiento de ZnO fueron preparadas desprendiendo el recubrimiento del sustrato y así obtener polvo para su medición.

#### **3.6.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

La presencia de grupos funcionales en el proceso de mecano-síntesis del ZnO, fue determinada mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Este análisis fue realizado por la técnica ATR empleando un espectrofotómetro modelo Nicolet is50 de la marca Thermo Scientific en un rango 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ . Los polvos de ZnO y precursores no tuvieron preparación alguna para la medición. Las muestras del recubrimiento de ZnO fueron preparadas desprendiendo el recubrimiento del sustrato y así obtener polvo para su medición.

#### **3.6.3 Espectroscopia RAMAN**

Para identificar la dinámica de la red de la estructura cristalina de los polvos de ZnO y los recubrimientos de ZnO, se utilizó la espectroscopia RAMAN. El análisis a los recubrimientos se realizó con un equipo Alpha 300 marca Witec Focus Innovations, la longitud de onda del láser fue de 488 nm, con un tiempo de integración de 2 segundos en un rango de 50 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Para el análisis a los polvos de ZnO el equipo utilizado fue un Xplora Plus marca Horiba, con un láser

---

---

de 532 nm con un tiempo de integración de 1 segundos en un rango de 50 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Para la medición de las muestras por espectroscopia RAMAN no se requirió preparación alguna ni a los recubrimientos ni a los polvos, esta técnica no es destructiva.

#### **3.6.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible**

Para evaluar la absorbancia de los recubrimientos de ZnO, se utilizó un espectrofotómetro AvaSpec 2048 y la fuente de luz ultravioleta visible AvaLight-DH-S-BAL en un rango de medición de longitud de onda de 300 nm hasta 800 nm y un soporte para los sustratos. La medición se realizó tomando como referencia la absorbancia del vidrio sin recubrir, a partir de esta línea base se midieron los recubrimientos de ZnO. Para realizar la medición por espectroscopia UV-Vis no se requirió preparación alguna a los recubrimientos, esta técnica no es destructiva.

#### **3.6.5 Espectroscopia de Fotoluminiscencia**

Para medir la pureza y calidad cristalina de los recubrimientos de ZnO, se utilizó la espectroscopia de fotoluminiscencia. La espectroscopia de fotoluminiscencia fue realizada con un láser He-Cd marca Kimmon con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia de 200 mW. Para realizar la medición de fotoluminiscencia, las películas no requieren preparación, debido a que es una técnica no destructiva.

#### **3.6.6 Análisis Termo Gravimétrico**

Para evaluar la estabilidad térmica de los recubrimientos de ZnO, se realizó un análisis termo gravimétrico (TGA). El análisis fue realizado en el equipo STA 6000 de la marca Perkin Elmer. La medición se realizó desde una temperatura ambiente hasta a 900 °C a 10 °C por minuto en una atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Para realizar el análisis las muestras del recubrimiento de ZnO fueron preparadas desprendiendo el recubrimiento del sustrato y así obtener polvo para su medición.

---

---

### **3.6.7 Análisis del Área Superficial**

El análisis del área superficial de los recubrimientos de ZnO fue encontrado usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el diámetro de poro y el volumen de poro fueron calculados por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Este análisis fue realizado en el equipo Tristar II de la marca Micromeretics. La medición se realizó después de desgasificar las muestras a 150 ° C durante 2 h en nitrógeno (N<sub>2</sub>). Para realizar el análisis las muestras del recubrimiento de ZnO fueron preparadas desprendiendo el recubrimiento del sustrato y así obtener polvo para su medición.

### **3.6.8 Microscopía de Fuerza Atómica**

Para evaluar la rugosidad superficial de los recubrimientos de ZnO, se utilizó un microscopio de fuerza atómica modelo XE7 de la marca Park System. La medición se realizó en un área de 2µm x 2µm. Para realizar la medición en el microscopio de fuerza atómica, los recubrimientos fueron cortados para obtener un área de 1 cm<sup>2</sup>.

### **3.6.9 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)**

El análisis de morfología de los recubrimientos de ZnO se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), en un microscopio electrónico de barrido Nova Nano FE-SEM 450 a 5 kV y 10 kV de voltaje de aceleración, con un cañón de emisión de campo, con detector de electrones secundarios.

### **3.6.10 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)**

Para analizar las transformaciones de fase de los polvos de ZnO y de los recubrimientos de ZnO se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM). Para este análisis se utilizó el equipo modelo JEM-2100 marca JEOL con pieza polar de ultra alta resolución. El voltaje de operación del microscopio es un voltaje de aceleración de 200 Kv y una fuente de emisión de

---

---

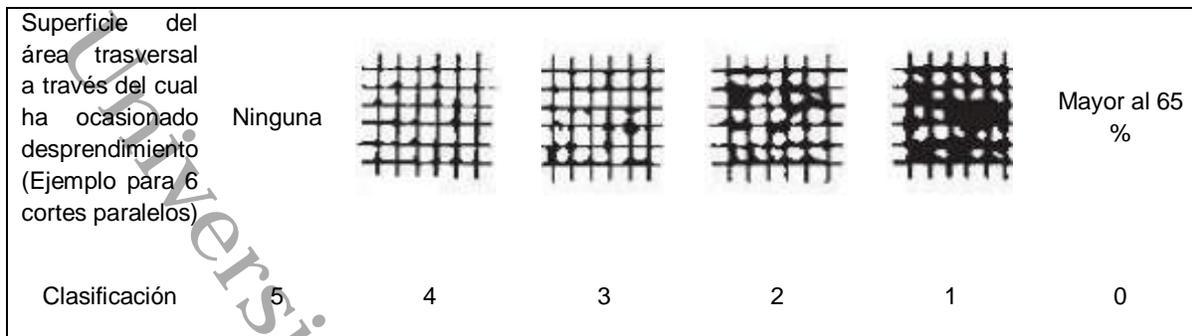
electrones de LaB6 (Hexaboruro de lantano). Las micrografías obtenidas se realizaron en el modo campo claro, la imagen de difracción fue obtenida en el modo SA DIFF (Difracción de Electrones de Área Selecta). El límite de resolución del microscopio es de 1.9 Å punto a punto y 1.14 Å lineal, con una magnificación máxima de 1.5 millones de aumentos. La preparación de las muestras del polvo de ZnO obtenidos por mecosíntesis consistió en la sonicación de los polvos en alcohol isopropílico. Las muestras del recubrimiento de ZnO fueron preparadas desprendiendo el recubrimiento del sustrato y así obtener polvo para su medición, este polvo se sonicó con alcohol isopropílico. Las muestras fueron depositadas en rejillas de cobre con recubrimiento de carbono de 3.05 mm de diámetro.

#### **3.6.11 Perfilometría de Contacto**

Para medir el espesor de los recubrimientos de ZnO sobre los sustratos de vidrio se realizó la técnica de perfilometría de contacto. El análisis fue realizado en un perfilometro modelo D-500 de la marca KLA Tencor. Los parámetros de medición utilizados fueron de 0.03 mm s<sup>-1</sup> en la velocidad de barrido, 0.03 mg en la fuerza del estilete y 100 µm en el rango de altura vertical. Antes de iniciar la medición el equipo fue calibrado con un patrón de referencia, que es parte del equipo. La medición consiste en el registro del desplazamiento vertical que se produce en el estilete al realizar un barrido lineal sobre la superficie de la muestra al mantener una fuerza constante que se aplica sobre la muestra.

#### **3.6.12 Prueba de Adherencia**

Para probar la adherencia del recubrimiento de ZnO al sustrato de vidrio, se utilizó la norma internacional ASTM D3359 (Jean-Denis Brassard *et al*, 2015). Esta prueba tiene como objetivo determinar la adherencia de los recubrimientos mediante una escala ilustrada en la Figura 3.11.



**Figura III.11** Clasificación de adherencia del recubrimiento de acuerdo a la norma ASTM D3359

Los materiales utilizados para realizar esta prueba fueron los siguientes: una navaja como herramienta de corte, una regla para medir la distancia entre cortes, cinta de prueba marca intertape 51596, goma de borrar para deslizar sobre la cinta ya colocado en el sustrato, una lupa de 20X y un lámpara para iluminar el área de corte. Para esta prueba el procedimiento utilizado fue el método B de la norma ASTM D3359. Primero se utilizó aire comprimido para eliminar el polvo encontrado en el recubrimiento y se realizaron 14 cortes paralelos separados por 1 mm evitando cortar al sustrato. Posteriormente, se colocó la cinta sobre la retícula, para obtener un buen contacto con el recubrimiento se frotó la cinta con firmeza con el borrador, transcurridos 30 segundos de la aplicación se retiró la cinta agarrando el extremo libre y rápidamente sobre sí mismo en un ángulo lo más cercano a 180 °. La prueba de adherencia se realizó tres veces.

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. G. Vega-Poot, F. I.-T.-R.-G.-C.-C. (2016). Influence of morphology on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2016(6), 37424-37433. <https://doi.org/10.1039/C5RA25618F>

J. Y. Lin, Z. X. (2017). Detection of H<sub>2</sub>S at Room Temperature Using ZnO Sensors Based on Hall Effect. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 6465 – 6476. <https://doi.org/10.20964/2017.07.27>

Jean-Denis Brassard, D. S. (2015). Studies of drag on the nanocomposite superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 324(1), 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.084>

Mah Jian Wen, S. S. (2017). Low temperature produced calcium-doped zinc oxide thick film via screen printing technique as thermal interface material in LED application. *J Mater Sci: Mater Electron*, 8. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7174-1>

Mahesh Kumar Talari, A. B. (2012). Synthesis, Characterization and Antimicrobial Investigation of Mechanochemically Processed Silver Doped ZnO Nanoparticles. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 60(7), 818–824. <https://doi.org/10.1248/cpb.c110479>

Monica Schneider, E. K. (2016). Highly conductive, printable pastes from capillary suspensions. *Scientific Reports*, 10. <https://doi.org/10.1038/srep31367>

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Análisis del estado cristalino de los polvos de ZnO por Difracción de Rayos X (XRD)

Se empleó la técnica de difracción de rayos X, para determinar la estructura conformacional del ZnO obtenido por el proceso de mecanosíntesis descrito en el desarrollo experimental. En la Figura 4.1, se presentan los difractogramas de los polvos de ZnO, obtenidos por la molienda de los precursores a tiempos de 20, 40 y 60 minutos, graficando el rango de medición de  $30 - 80^\circ$  en  $2\theta$  (grados) vs la intensidad en el número de cuentas en unidades arbitrarias.

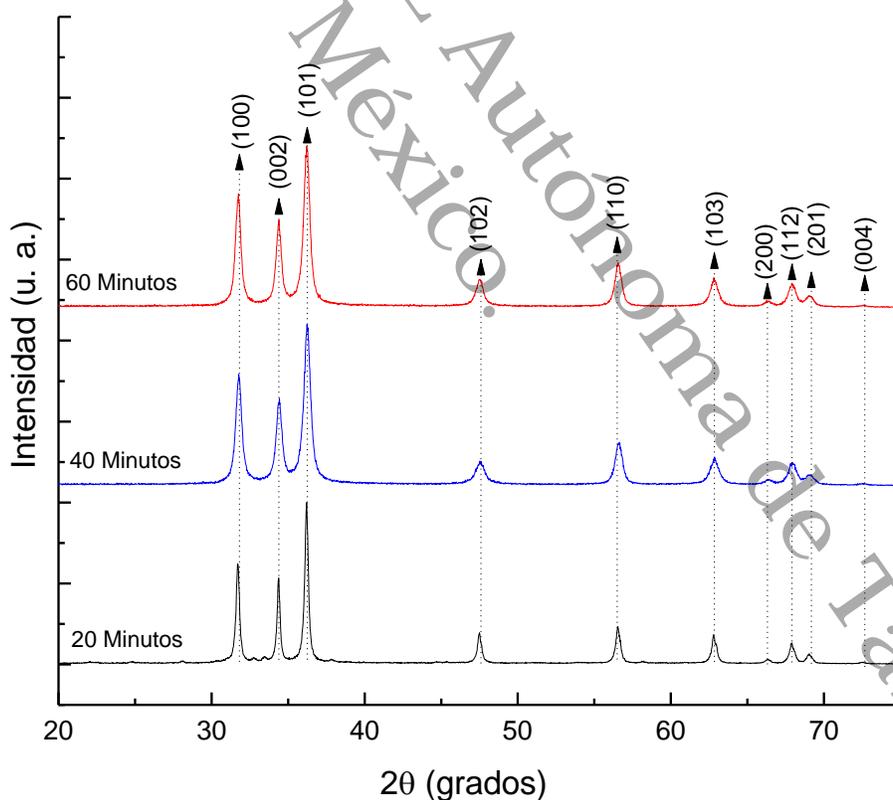


Figura IV.1 Difractogramas de los polvos de ZnO con tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos

Como puede observarse en la Figura 4.1, desde el primer tratamiento de molienda de 20 minutos, ya se observan los picos característicos del ZnO en fase cristalina, lo que indica que el proceso de mecano-síntesis propuesto, con la cantidad de precursores y equipo utilizado es factible para la obtención de ZnO. Adicionalmente, la intensidad y posición de los picos en los tres difractogramas de los polvos de ZnO, certifica la naturaleza cristalina y del mismo modo revela que no existen impurezas, considerando la formación del ZnO en una sola fase cristalina. El patrón de difracción corresponde a la estructura hexagonal wurzita, con índices en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (004), con señales características en  $2\theta = 31.77^\circ, 34.42^\circ, 36.25^\circ, 47.54^\circ, 56.6^\circ, 62.86^\circ, 66.38^\circ, 67.96^\circ, 69.1^\circ$  y  $72.56^\circ$  coincidiendo con la tarjeta estándar JCPDS 36-1451.

Los parámetros de red “a” y “c” encontrados, mediante los cálculos respectivos de los planos (100) y (002) de acuerdo a la ecuación 4.1 (N.Hamzaoui *et al*, 2017).

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Para calcular el parámetro “a”, se sustituyen los índices de Miller que corresponden al plano (100), resultando la ecuación 4.2.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Sustituyendo los índices de Miller correspondientes al plano (002), el parámetro de red “c” se calcula con la ecuación 4.3.

$$c = 2d_{002} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Para calcular las distancias interplanares de los planos (100) y (002), éstas se obtuvieron mediante las ecuaciones 4.4 y 4.5.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{seno}\theta_{100}} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{seno}\theta_{002}} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Donde  $\theta_{100}$  es el ángulo de difracción del pico del plano (001),  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  y es la longitud de onda del ángulo de radiación incidente;  $h, k, l$  son los índices de Miller del plano de difracción. El tamaño promedio del cristalito encontrado fue calculado utilizando el software Maud de acuerdo con la fórmula de Debye–Scherer, mostrada en la ecuación 4.6 (Rayees Ahmad Zargar *et al*, 2015).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\text{sen}\theta} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

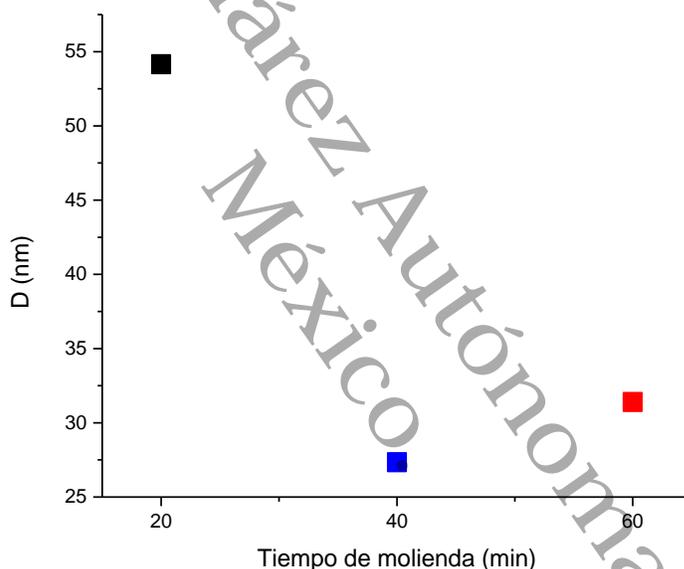
Donde  $K$  es la constante de Scherer con un valor de 0.9,  $\lambda$  es el ancho de banda del haz incidente,  $\beta$  es el ancho a la media altura del pico utilizado en radianes (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg utilizado. En la Tabla 4.1, se enlistan los datos encontrados del parámetro de red de “ $a$ ” y “ $c$ ” de los polvos de ZnO con tiempo de molienda de 20, 40 y 60 minutos, la distancia interplanar de los planos de difracción  $d_{(100)}$  y  $d_{(002)}$ .

**Tabla IV.1** Parámetros de red calculados de los polvos de ZnO obtenidos por mecosíntesis a diferentes tiempos

Tiempo de molienda (minutos)	$a$ (\AA)	$c$ (\AA)	$d_{(100)}$ (\AA)	$d_{(002)}$ (\AA)
20	3.2525	5.2100	2.8167	2.6050
40	3.2540	5.2151	2.8180	2.6075
60	3.2535	5.2128	2.8176	2.6064

Los valores de los parámetros de red encontrados coinciden con lo reportado en la literatura (H.S.Bolarinwa *et al*, 2017), no hay cambios con respecto al tiempo de molienda, se notan algunas diferencias, pero al ser una unidad de  $\text{\AA}$  ( $1 \times 10^{-9}$ ) m, no se considera significativa. Los valores encontrados de los parámetros de red tienen valores muy cercanos, por lo que puede considerarse que no hay cambios, por el efecto de tiempo en la molienda, ya que la diferencia entre tiempos es muy bajo.

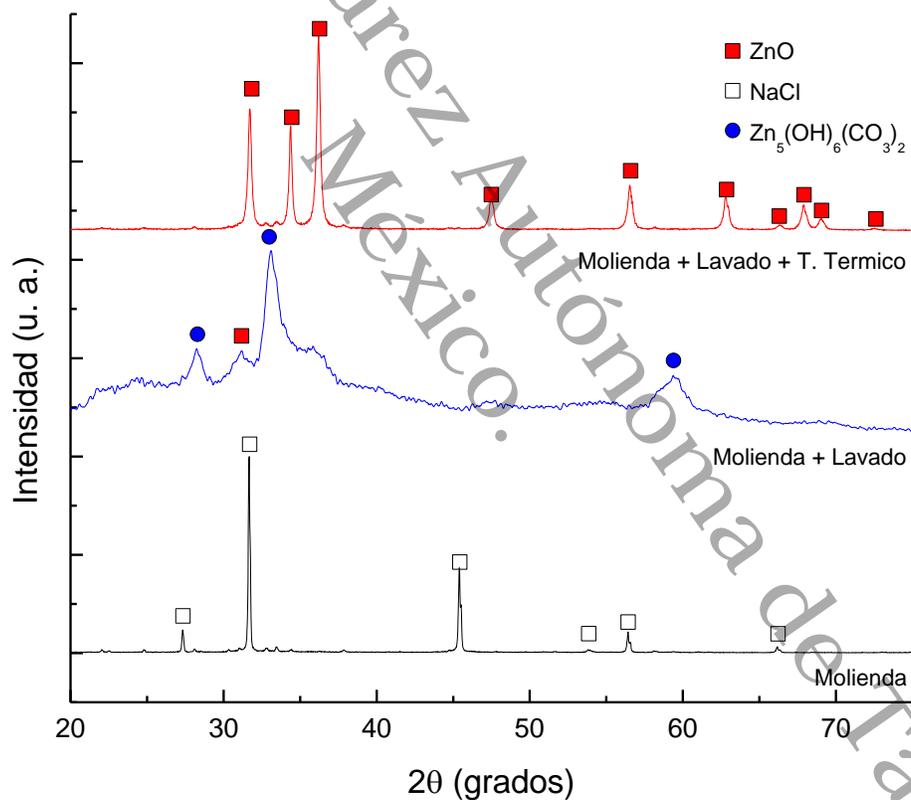
En lo que respecta al tamaño de cristal calculado, el efecto del tiempo de la molienda de los precursores, si afecta el tamaño del cristalito, disminuyendo hasta casi la mitad el tamaño del cristalito (Ver Figura 4.2). Estos resultados, fueron importantes para seleccionar el tiempo de 20 minutos de molienda como el tiempo óptimo de este proceso. Ya que para fabricar la pasta conductora de ZnO, los polvos inorgánicos de ZnO, que se dispersan en la matriz polimérica (terpineol), se requiere no generen aglomeraciones y por ende disminuya la disolución en el agente orgánico, por lo que cristalitas de ZnO 50 nm son factibles (Wang Li *et al*, 2017).



**Figura IV.2** Tamaño de cristal de los polvos de ZnO

Es conveniente mencionar, que todos los procesos fueron evaluados por DRX, para identificar las transiciones de fase de los precursores inorgánicos involucrados en el proceso. Como ejemplo en la Figura 4.3, se presentan tres difractogramas, correspondientes a los procesos de molienda, molienda + lavado y molienda + lavado + tratamiento térmico a los que fue sometido de polvo de ZnO obtenido con 20 min de molienda. Se grafica el ángulo de difracción  $2\theta$  en el rango de 20 a 80 grados versus la intensidad en unidades arbitrarias para fines comparativos. En los tres difractogramas, se observan picos característicos de

fases cristalinas presentes, con diferentes planos de difracción, los cuales corresponden al ZnO, al NaCl como precursor (tarjeta estándar JCPDS 05-0628) utilizado como solvente de la reacción mecánica y a la hidrocincita ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) (tarjeta estándar JCPDS 14-0256), que es un producto intermedio. Esta última, se debe a la insuficiente energía de molienda para inducir una síntesis directa de nanopartículas de ZnO (Zahra Makhdoumi Kakhaki *et al*, 2015). Después de realizar el tratamiento térmico, el patrón de difracción corresponde a la estructura hexagonal wurzita coincidiendo con la tarjeta estándar JCPDS 36-1451.



**Figura IV.3** Difractograma del polvo de ZnO con tiempo de molienda de 20 minutos

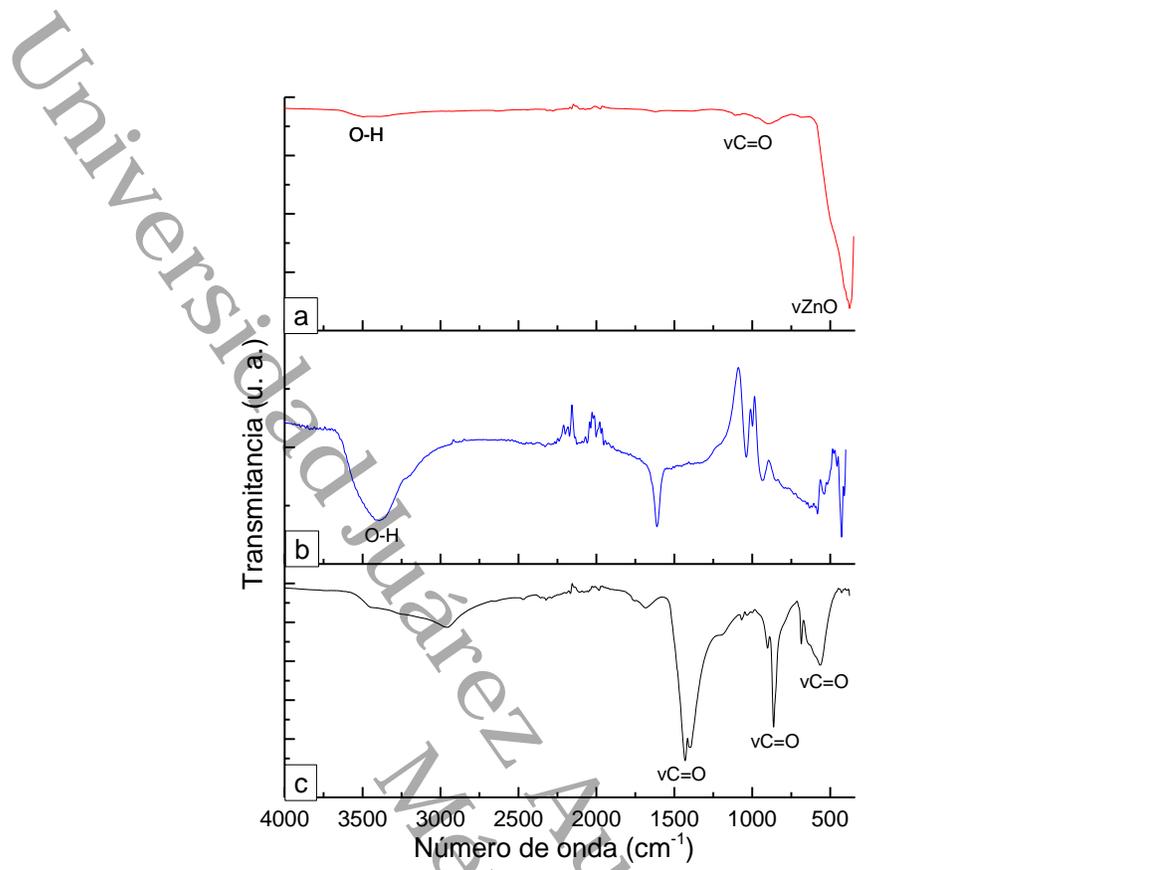
---

---

## **4.2 Estudio de los componentes orgánicos e inorgánicos de los polvos de ZnO por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

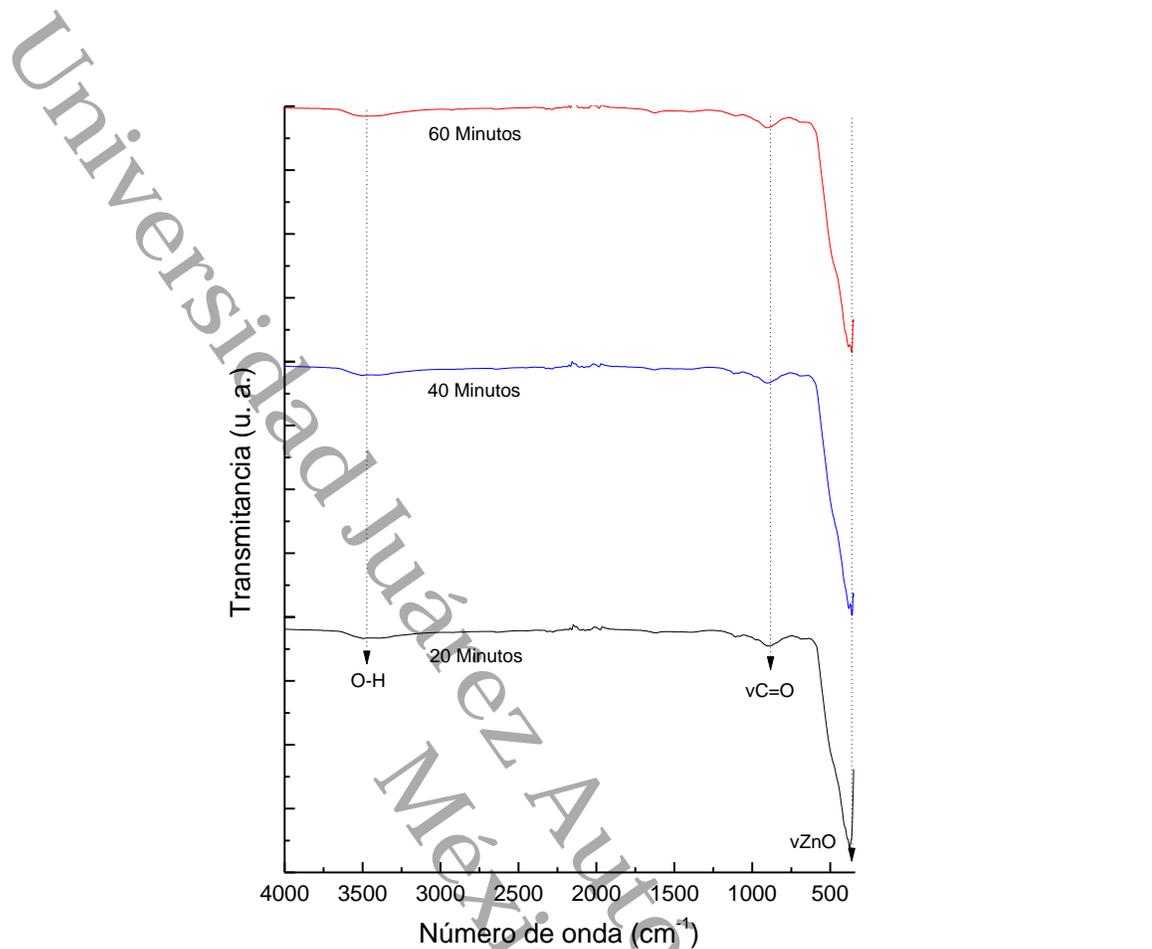
La técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) permite determinar la composición de los materiales por los modos vibracionales de los enlaces que componen las moléculas orgánicas e inorgánicas. Para este caso los precursores de los polvos de ZnO obtenidos por el proceso de mecano-síntesis. En la Figura 4.4, se presentan los espectros de FTIR en el rango de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$  en el modo de transmitancia de los polvos de ZnO obtenidos por la mecano-síntesis Fig. 4.4a, del  $\text{ZnCl}_2$  Fig. 4.4b y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Fig. 4.4c.

Las principales bandas que se observan son 3500, 900 y 380  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de 3500  $\text{cm}^{-1}$  está asociada al grupo funcional O-H (hidroxilos) causada por la absorción tanto molecular como disociativa del agua, que aparece tanto por el proceso de síntesis como por absorción, de la humedad presente en la atmósfera y por la naturaleza higroscópica del  $\text{ZnCl}_2$  (Rayees Ahmad Zargar *et al*, 2014). La banda de 900  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al grupo funcional C=O, esta banda corresponde a un estiramiento simétrico de  $\nu\text{C}=\text{O}$  del carbonato de sodio (Md. Nasrul Haque Mia *et al*, 2017). La banda de 380  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento del  $\nu\text{ZnO}$  (Y. Dimitriev *et al*, 2011).



**Figura IV.4** Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de a) ZnO, y a los reactivos precursores b) ZnCl<sub>2</sub> y c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

En la Figura 4.5, se presentan los espectros de FTIR de los polvos de ZnO, obtenidos por la molienda de los precursores a diferentes tiempos 20, 40 y 60 minutos, en el rango de 4000 a 350 cm<sup>-1</sup> en el modo de transmitancia. Se observan bandas en común en los diferentes tiempos de molienda de 3500, 900 y 380 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden al grupo funcional O-H (hidroxilos) causada por la absorción tanto molecular como disociativa del agua, que aparece tanto por el proceso de síntesis como por absorción, de la humedad presente en la atmósfera y por la naturaleza higroscópica del ZnCl<sub>2</sub> (Rayees Ahmad Zargar *et al*, 2014)., al grupo funcional C=O la cual corresponde a un estiramiento simétrico de vC=O del carbonato de sodio (Md. Nasrul Haque Mia *et al*, 2017) y a la vibración de estiramiento del vZnO (Y. Dimitriev *et al*, 2011) respectivamente. El tiempo de molienda no afecta en la creación de nuevos grupos funcionales.



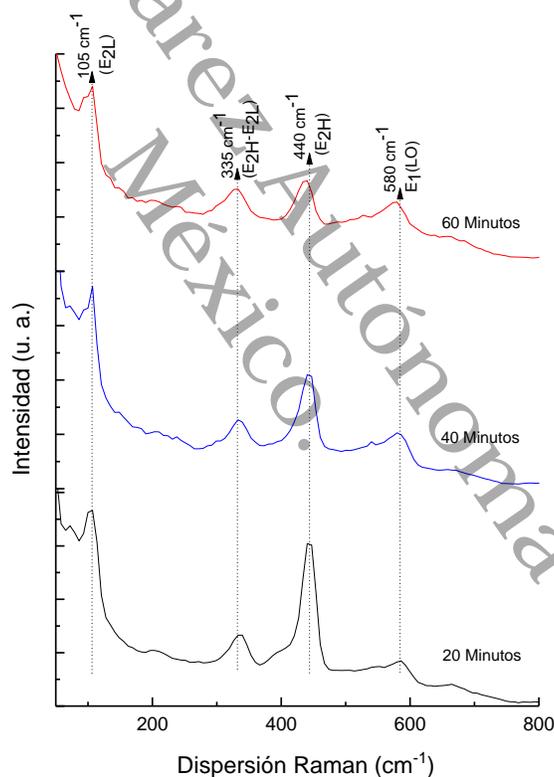
**Figura IV.5** Espectro de Infrarrojo correspondiente a los polvos de ZnO con tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos

#### **4.3 Identificación de la dinámica de la red de la estructura cristalina de los polvos de ZnO por los modos vibracionales mediante espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman, proporciona información de propiedades estructurales como la composición química, orientación o calidad cristalina. Por lo que los polvos de ZnO obtenidos por la mecano-síntesis y los utilizados en el recubrimiento fueron evaluados por esta técnica Raman en un rango de 50 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figura 4.6 se observan los espectros de los polvos de ZnO, obtenidos por la molienda de los precursores a diferentes tiempos 20, 40 y 60 minutos. Los espectros evidencian picos comunes en 105  $\text{cm}^{-1}$ , 335  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$ , y 580  $\text{cm}^{-1}$ . El modo 105  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde al modo  $E_{2L}$  de baja frecuencia, que está asociado

con la vibración del Zn. El modo  $E_{2H}$  en  $440\text{ cm}^{-1}$  indica la vibración únicamente de los átomos de oxígeno (Raymond Taziwa *et al*, 2017). El modo  $E_{2H} - E_{2L}$  se encuentra presente en  $335\text{ cm}^{-1}$  (Vaibhav Koutu *et al*, 2016). El pico  $E_1(\text{LO})$ , ubicado a  $580\text{ cm}^{-1}$ , puede atribuirse a la formación de defectos, tales como vacancias de oxígeno o del Zn intersticial (Qi Qi *et al*, 2008). El modo  $E_{2H}$  es característico del ZnO en los espectros Raman y es asociado con las vibraciones del oxígeno y el zinc en la estructura wurtzita del ZnO. El aumento de intensidad observado a medida que disminuye el tiempo de molienda está asociado al grado de cristalinidad. Esto es, entre más intenso sea este modo, el material denota mayor ordenamiento molecular (Louise Patron Etcheverry *et al*, 2018).



**Figura IV.6** Espectroscopia Raman correspondiente a los polvos de ZnO con tiempos de molienda de 20, 40 y 60 minutos

#### 4.4 Análisis morfológico y estructural de los polvos de ZnO por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

El análisis morfológico y estructural a los polvos de ZnO obtenidos por la molienda a tiempos de 20, 40 y 60 minutos, se realizó empleando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. Las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 muestran las morfologías y los patrones de difracción de los polvos de ZnO con diferentes tiempos de molienda. La morfología observada de las nanopartículas con un tiempo de molienda de 20 minutos es en promedio de 30 nm de diámetro. Con 40 minutos el promedio de las nanopartículas es de 23 nm de diámetro y con 60 minutos el promedio es de 27 nm de diámetro. Se observa que los patrones de los planos (100), (002), (101), (102) y (110) corresponden a la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (R. Herrera-Rivera *et al*, 2017).

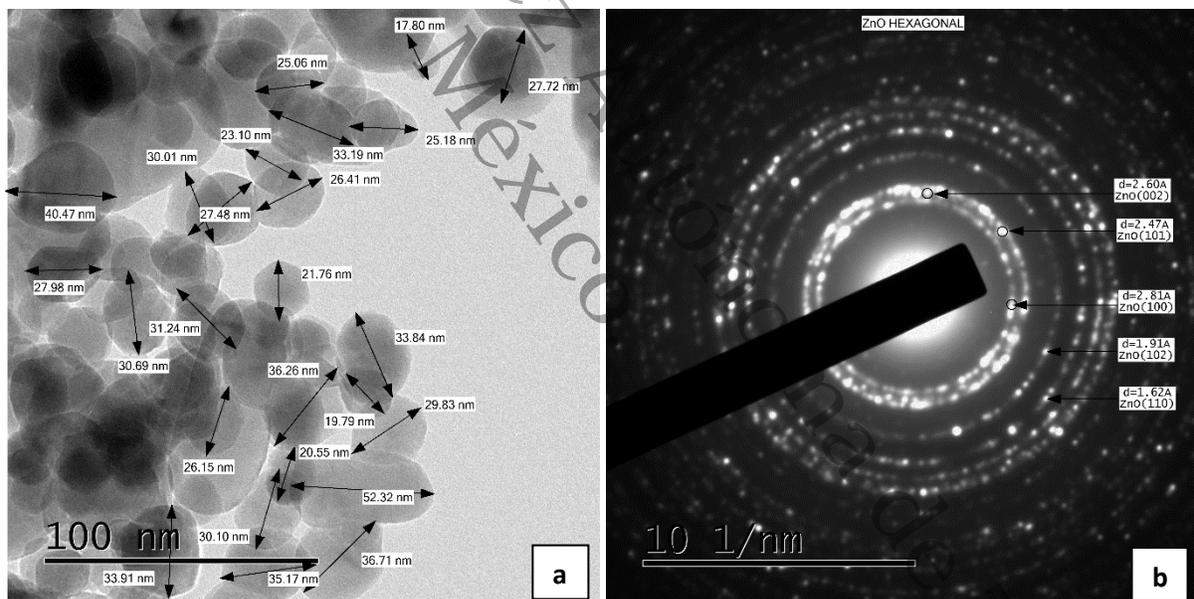
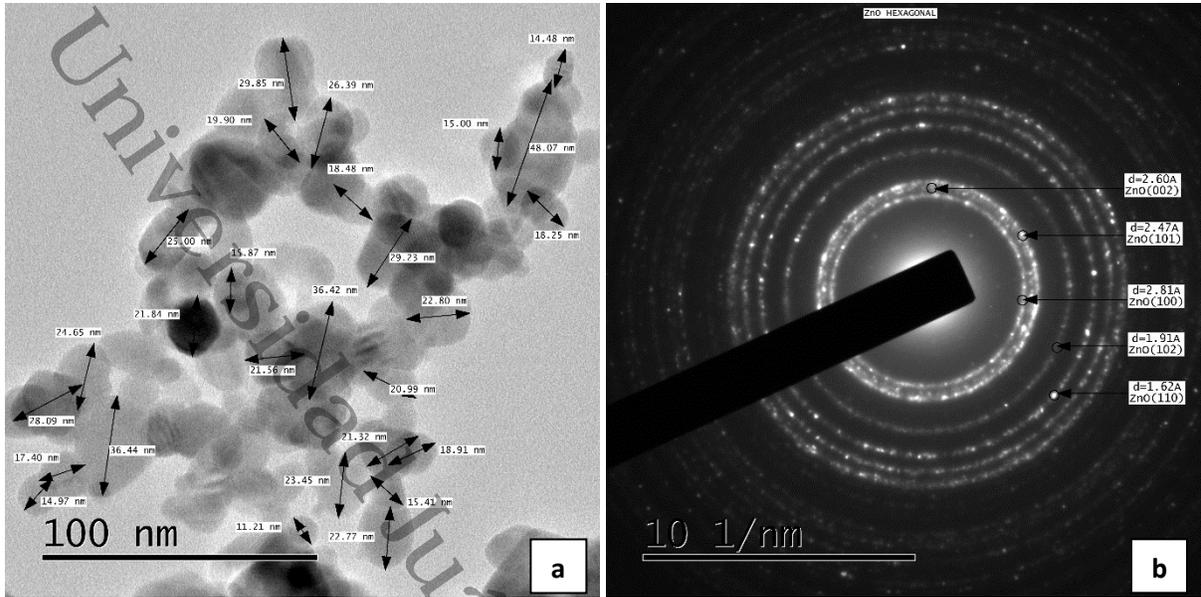
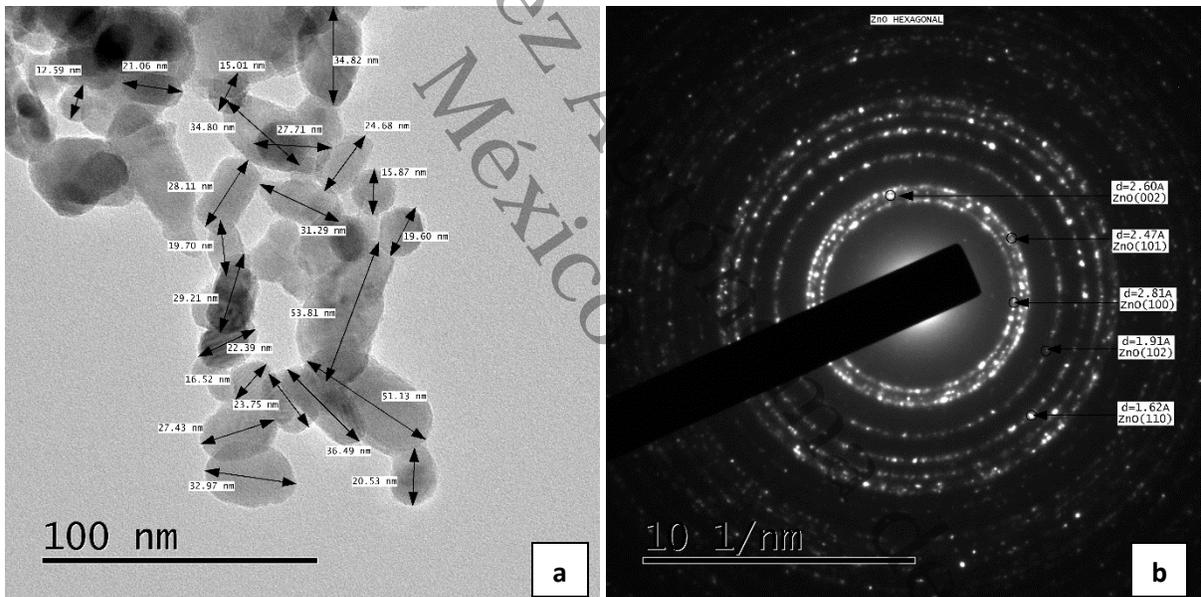


Figura IV.7 a) Morfología de los polvos de ZnO con 20 minutos de molienda, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita



**Figura IV.8** a) Morfología de los polvos de ZnO con 40 minutos de molienda, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita



**Figura IV.9** a) Morfología de los polvos de ZnO con 60 minutos de molienda, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita

#### 4.5 Prueba de adherencia del recubrimiento de ZnO

La prueba mencionada en la norma internacional ASTM D3359, tiene como objetivo determinar la adherencia de los recubrimientos. La evaluación mide si la adherencia de los recubrimientos está en un nivel adecuado, de acuerdo con la clasificación dada en la norma referente a la prueba de medición por adhesión de cinta permacel. Para esta prueba se utilizó el método B descrito en dicha norma. En la Tabla 4.2, se enlista la descripción de los resultados obtenidos al replicar la norma ASTM D3359 por triplicado al recubrimiento de ZnO depositado por screen printing y tratado térmicamente a 400 °C sobre el sustrato de vidrio. En la Figura 4.10, se presentan la imagen previa del recubrimiento y una posterior a la realización la prueba de adherencia, no se observan cambios en el recubrimiento. Según la norma ASTM D3359, el recubrimiento tiene un valor de calidad de 5.

Tabla IV.2 Resultados de las pruebas de adherencia utilizando la norma ASTM D3359

Prueba	Clasificación	Descripción
1	5	Los bordes de los cortes son completamente lisos; no existe ningún desprendimiento.
2	5	Los bordes de los cortes son completamente lisos; no existe ningún desprendimiento.
3	4	Trazas de desprendimiento en las incisiones; menos del 5% del área es afectada

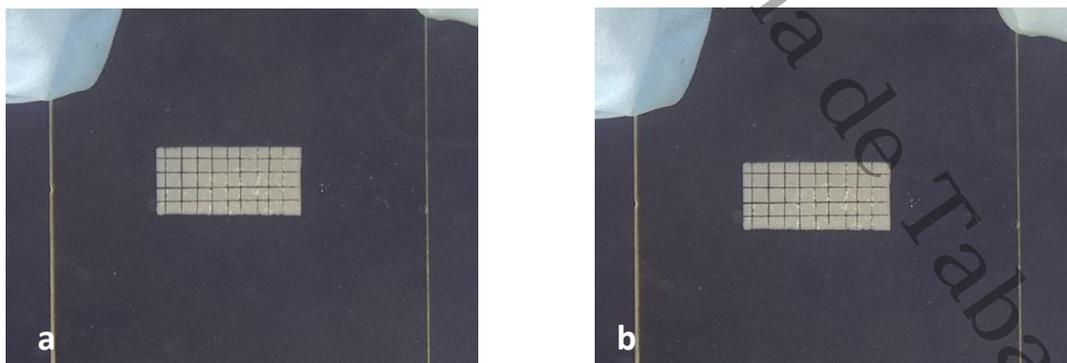


Figura IV.10 Fotografías del recubrimiento de ZnO, a) antes y b) después a la prueba de adherencia

#### 4.6 Medición del espesor del recubrimiento de ZnO mediante la técnica de perfilometría de contacto

El espesor de los recubrimientos utilizando la técnica de screen printing depende de muchos parámetros: la rigidez de la escobilla de goma, el ángulo de la escobilla durante la impresión, la presión ejercida de la escobilla durante la impresión, los parámetros de la placa de impresión (grosor de la malla, número de malla), la distancia entre la malla y el sustrato, la velocidad de la impresión, etc. (Olha Hrytsenko *et al*, 2017).

El espesor de los recubrimientos de ZnO se evaluó utilizando la técnica de perfilometría. El espesor de los recubrimientos de ZnO se mantuvo en el rango de 1.25 a 1.5  $\mu\text{m}$  por cada capa. Este resultado está correspondiente con lo obtenido en investigaciones anteriores (Rayees A. Zargar *et al*, 2015). Los resultados se aprecian en la Figura 4.11.

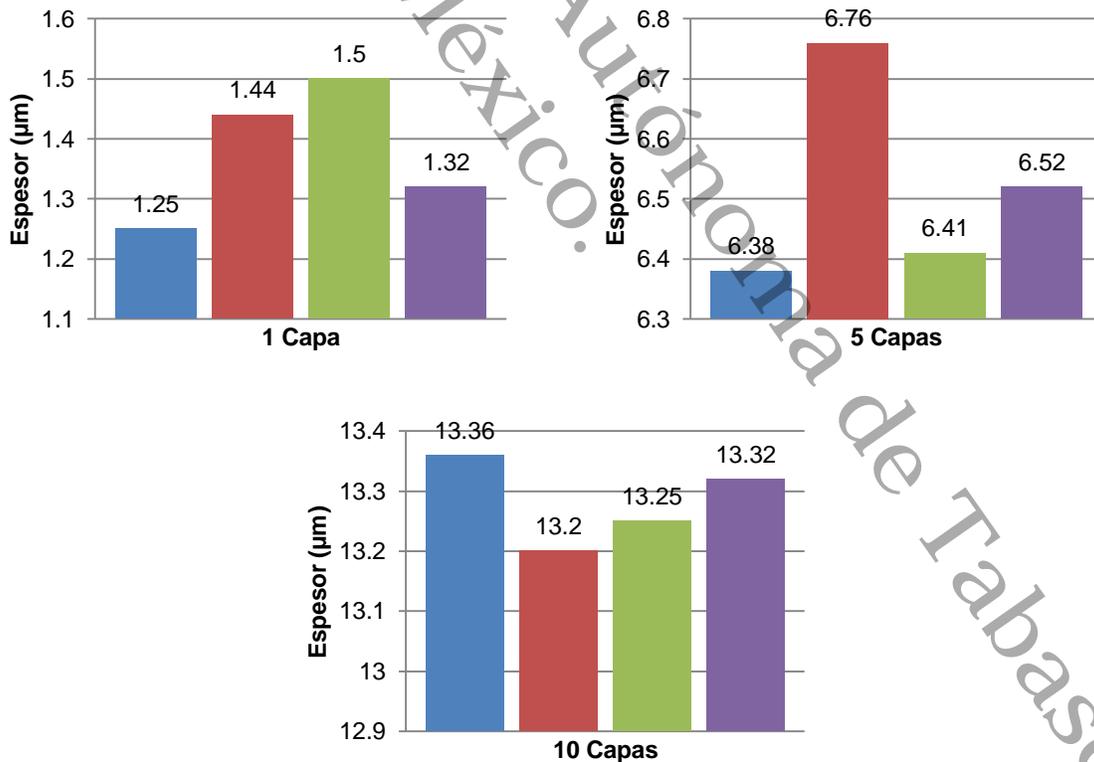


Figura IV.11 Espesor de los recubrimientos de ZnO

#### 4.7 Análisis del estado cristalino del recubrimiento de ZnO por Difracción de Rayos X (XRD)

El ZnO fue depositado por la técnica de screen printing sobre los sustratos de vidrio y después fue tratado térmicamente a una temperatura de 450 °C por 60 minutos. El difractograma obtenido del recubrimiento se presenta en la Figura 4.12, graficando el rango de medición de 20 – 80° en 2θ (grados) vs la Intensidad en el número de cuentas en unidades arbitrarias.

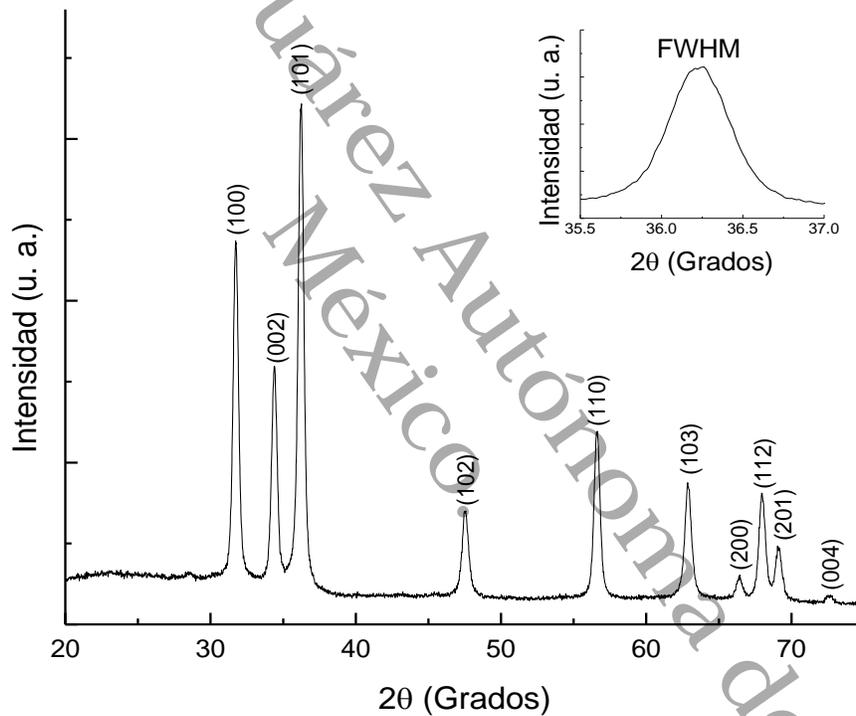


Figura IV.12 Difractograma del recubrimiento de ZnO depositado por la técnica de screen printing

Como puede observarse en la Figura 4.12, los picos característicos del ZnO en fase cristalina son evidentes con la intensidad y posición de los picos que coinciden con el patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurzita, con índices en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (004), con señales características en  $2\theta = 31.77^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.25^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.86^\circ$ ,  $66.38^\circ$ ,  $67.96^\circ$ ,  $69.1^\circ$  y  $72.56^\circ$  coincidiendo con la tarjeta

estándar JCPDS 36-1451. Con este difractograma y el inserto de la Figura 4.6, se determinaron los parámetros de red “a” y “c”, respecto a los planos (100) y (002) de acuerdo a las Ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3 y así como las distancias interplanares de los planos (100) y (002), fueron calculadas con las Ecuaciones 4.4 y 4.5 y el tamaño promedio del cristalito con la fórmula de Debye–Scherer, (ecuación 4.6).

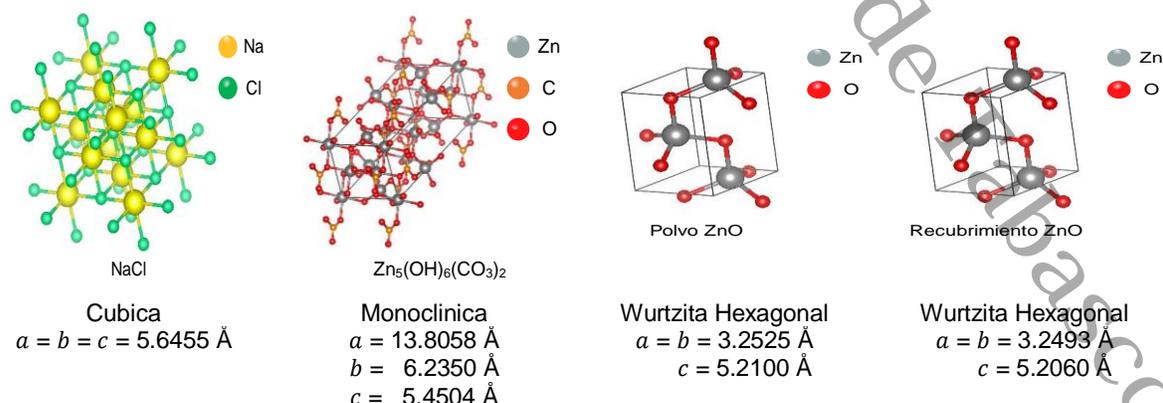
En la Tabla 4.3, se enlistan los datos encontrados del parámetro de red de “a” y “c” del recubrimiento de ZnO depositado por la técnica de screen printing, la distancia interplanar de los planos de difracción  $d_{(100)}$  y  $d_{(002)}$ , el tamaño promedio del cristal  $D$  y el valor en grados del FWHM.

**Tabla IV.3** Tamaño de cristalito a partir de la ecuación de Scherer y parámetros de red calculados de del recubrimiento de ZnO depositado por la técnica de screen printing

	$a$	$c$	$d_{(100)}$	$d_{(002)}$	$D$	FWHM
	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(nm)	grados
<b>ZnO en el recubrimiento</b>	3.2493	5.2060	2.8139	2.6030	40.48	0.4757

Los resultados encontrados por Difracción de Rayos X muestran que los parámetros de red a y c, corresponden a la estructura hexagonal wurtzita (Rayees Ahmad Zargar *et al*, 2015).

La Figura 4.13 muestra las estructuras cristalinas y sus parámetros de red encontradas en el proceso de obtención de los polvos de ZnO y del recubrimiento de ZnO.



**Figura IV.13** Estructuras cristalinas encontradas en el proceso de obtención de los polvos de ZnO y del recubrimiento de ZnO

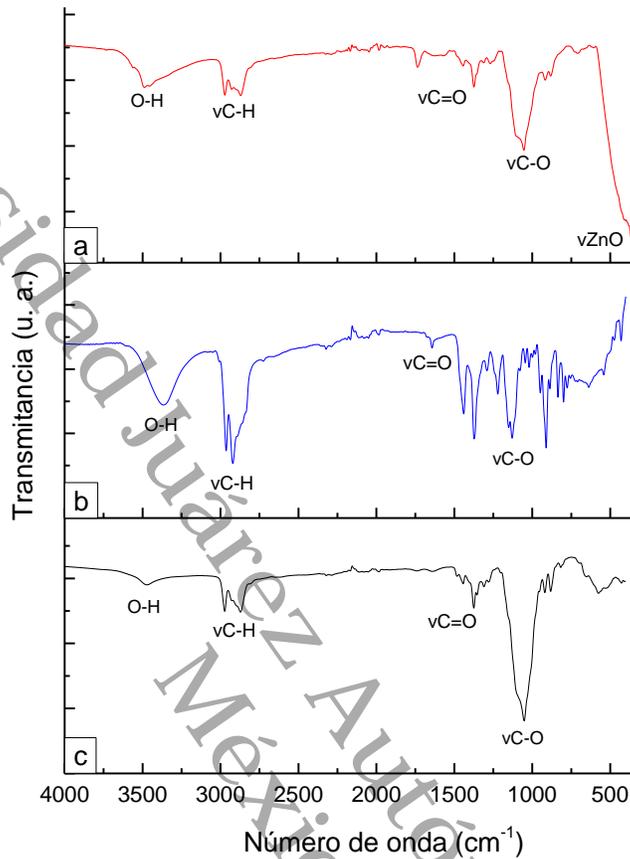
---

---

Este análisis de rayos X, permite identificar que el ZnO obtenido es de tipo wurtzita, el tamaño de cristal está en el rango de los nanómetros (60 a 30 nm) y que éste es favorecido por el tiempo de molienda, entre mayor tiempo de molienda, menor el tamaño de cristalito. El proceso de lavado, secado y tratamiento térmico es necesario para lograr la estructura cristalina del ZnO y eliminar cualquier residuo de NaCl, utilizado como diluyente en el proceso de mecano-síntesis. Además se observa que no existen cambios significativos en los parámetros de red  $a$  y  $c$ , como entre las distancias interplanares entre los polvos de ZnO y el recubrimiento de ZnO. El tratamiento térmico realizado a los recubrimientos de ZnO, para eliminar los componentes orgánicos, no altera el estado cristalino del ZnO obtenido por mecano-síntesis

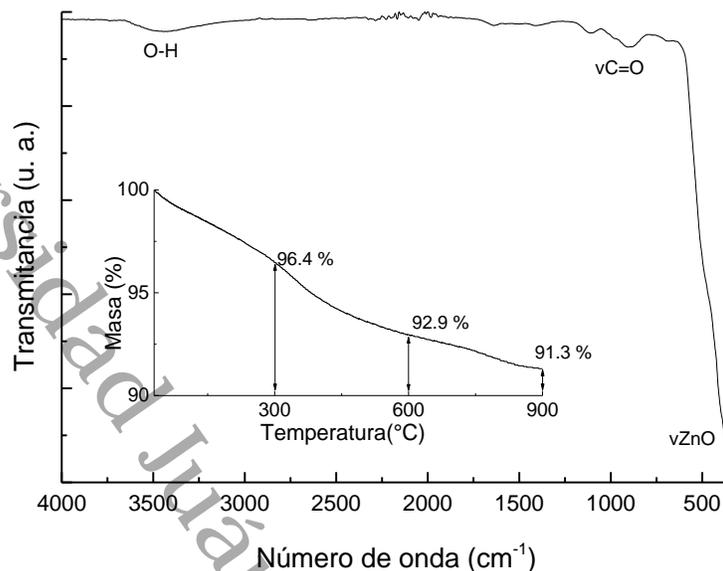
#### ***4.8 Estudio de los componentes orgánicos e inorgánicos del recubrimiento de ZnO por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)***

La Figura 4.14a muestra el espectro de IR que corresponde a las capas de recubrimiento de ZnO depositadas por la técnica de screen printing antes de ser tratadas térmicamente. Se observan diversas bandas además de la correspondiente a la vibración de estiramiento del  $\nu$ ZnO. La banda de  $3500\text{ cm}^{-1}$  está asociada al grupo funcional O-H, las bandas de  $3000$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  al grupo funcional C-H, las bandas de  $1700$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  al grupo funcional C=O y las bandas de  $1000$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  al grupo funcional C-O (Stuart, 2004). Las bandas anteriores están presentes en los espectros del terpineol y de la etilcelulosa, mostrados en las Figuras 4.14b y 4.14c respectivamente. Estos reactivos son usados para realizar la pasta para los recubrimientos de ZnO y su remoción es importante para que no se afecte el comportamiento eléctrico del sensor.



**Figura IV.14** Espectro de Infrarrojo correspondiente al a) recubrimientos de ZnO sin tratamiento térmico y a los reactivos b) terpineol y c) etilcelulosa

En la Figura 4.15, se presenta solo el espectro de FTIR medido en un rango de 4000 a 350 cm<sup>-1</sup> en modo transmitancia, y corresponde a las capas de recubrimiento de ZnO depositadas por la técnica de screen printing después de haber sido tratadas térmicamente a una temperatura de 450 °C por 60 minutos. Se observan bandas que se asumen pertenecen al grupo funcional O-H (hidroxilos) en 3500 cm<sup>-1</sup>, al grupo funcional C=O en 900 cm<sup>-1</sup> y a la vibración de estiramiento del vZnO en 380 cm<sup>-1</sup> (Y. Dimitriev et al, 2011).



**Figura IV.15** Espectro de Infrarrojo correspondiente al recubrimiento de ZnO con tratamiento térmico

El inserto de la Figura 4.15, muestra la evaluación de la estabilidad térmica por análisis termo gravimétrico (TGA) del recubrimiento de ZnO. La curva revela que la muestra pierde 3.6% a 300° C, 7.1% a 600°C y finalmente 8.7% a 900°C. Esto se atribuye a la evaporación de agua y a la desintegración de los precursores utilizados en la realización de la pasta para la obtención de los recubrimientos por la técnica de screen printing (Shamsuzzaman et al, 2017). Los puntos de ebullición de los precursores se muestran en el anexo.

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, identifica que el tratamiento térmico realizado a los recubrimientos de ZnO, elimina la presencia de los reactivos orgánicos utilizados para hacer la pasta. Sin embargo, mantiene la presencia de hidroxilos (O-H), esto causado por la absorción del agua, que aparece en el proceso de síntesis como por absorción, de la humedad presente en la atmósfera y carbonilos (C=O) asociados al carbonato de sodio utilizado como precursor en el proceso de mecano-síntesis.

#### 4.9 Identificación de la dinámica de la red de la estructura cristalina del recubrimiento de ZnO por los modos vibracionales mediante espectroscopia Raman

En la Figura 4.16 se presenta el espectro Raman del recubrimiento de ZnO. El espectro muestra dos picos de mayor intensidad ubicados en los modos situados a  $100\text{ cm}^{-1}$  y  $440\text{ cm}^{-1}$ . El modo  $100\text{ cm}^{-1}$ , corresponde al modo  $E_{2L}$  de baja frecuencia, que está asociado con la vibración del Zn. El modo  $E_{2H}$  en  $440\text{ cm}^{-1}$  indica la vibración únicamente de los átomos de oxígeno, además que es característico a la estructura wurtzita estable de ZnO (Raymond Taziwa *et al*, 2017). El pico  $E_1(\text{LO})$ , ubicado a  $580\text{ cm}^{-1}$ , se puede atribuir a la formación de defectos, tales como vacancias de oxígeno o el Zn intersticial (Qi Qi *et al*, 2008). Los modos  $2E_{2L}$ ,  $E_{2H} - E_{2L}$ ,  $A_1(\text{TO})$  y  $E_1(\text{TO})$  se encuentran presentes en los picos ubicados en  $205\text{ cm}^{-1}$ ,  $335\text{ cm}^{-1}$ ,  $380\text{ cm}^{-1}$  y  $415\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Vaibhav Koutu *et al*, 2016).

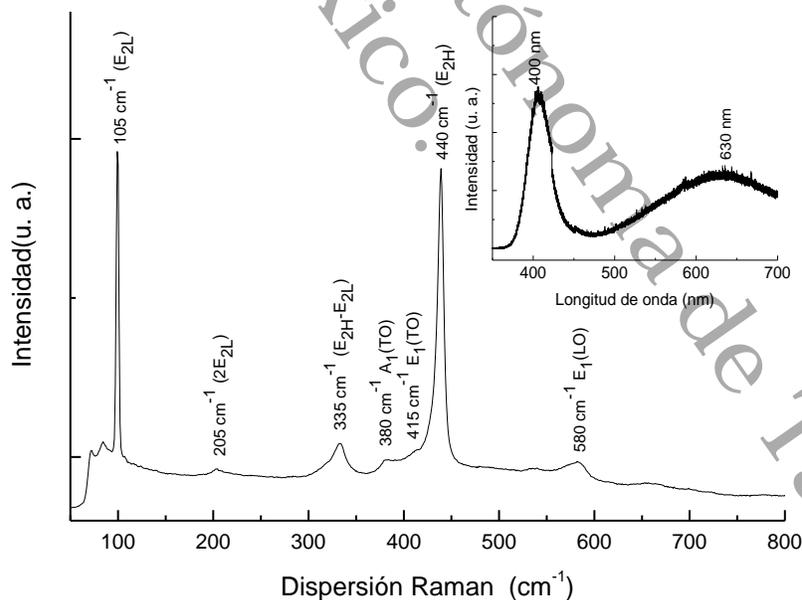


Figura IV.16 Espectroscopia Raman del recubrimiento de ZnO

---

---

En la Figura 4.16 se muestra un inserto del espectro de fotoluminiscencia realizado con un láser con una longitud de onda de excitación de 325 nm. El recubrimiento revela dos picos dominantes. Un pico de emisión centrado en 400 nm y un pico de menor que se centra en 630 nm. La emisión cercana a los 400 nm, es atribuida a la emisión excitónica resultante de la recombinación de los electrones en la banda de conducción y en los huecos en la banda de valencia (M Y Zhou *et al*, 2017). La banda en la región del visible cercano a los 630 nm es atribuida a la emisión roja causada por la presencia de defectos intrínsecos, tales como intersticios de zinc ( $Zn_i$ ), intersticios de oxígeno ( $O_i$ ) y vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) (K.G.Gopchandran *et al*, 2017).

Lo anterior confirma los resultados mostrados en las espectroscopias Raman ya que la existencia del modo  $E_1(LO)$  y los resultados mostrados en el espectro de fotoluminiscencia confirma la presencia de defectos ya mencionados (vacancias de oxígeno y Zn intersticial). Muchos de estos defectos cristalográficos pueden ser originados por la energía de las colisiones al crear los polvos por el método de mecano-síntesis (Zahra Makhdoumi Kakhaki *et al.*, 2015).

En el caso de la wurtzita del ZnO, la teoría de grupos predice la existencia de los siguientes modos ópticos:  $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ , los modos  $A_1$  y  $E_1$  se dividen en longitudinales y transversales (LO y TO) (D. Gültekin *et al*, 2016). Donde los modos  $B_1$  no están presentes en Raman ni infrarrojo,  $A_1$  y  $E_1$  son modos polares y están activos, tanto en Raman como en infrarrojo, en tanto los modos  $E_2$  son no polares y solo están activos en Raman. La Tabla 4.4 muestra los modos encontrados tanto en el espectro Raman como en el Infrarrojo, comparadas con los modos calculados teóricamente (Özgür, 2009).

**Tabla IV.4** Modos ópticos encontrados en la espectroscopia Raman e Infrarroja del recubrimiento de ZnO

Modo	Espectroscopia	Espectroscopia	Predicción
	Raman	Infrarroja	Teórica (Özgür, 2009).
A <sub>1</sub> (TO)	380 cm <sup>-1</sup>	380 cm <sup>-1</sup>	386 cm <sup>-1</sup>
E <sub>1</sub> (TO)	415 cm <sup>-1</sup>	-	407 cm <sup>-1</sup>
A <sub>1</sub> (LO)	-	-	548 cm <sup>-1</sup>
E <sub>1</sub> (LO)	580 cm <sup>-1</sup>	-	628 cm <sup>-1</sup>
E <sub>2L</sub>	100 cm <sup>-1</sup>	-	98 cm <sup>-1</sup>
E <sub>2H</sub>	440 cm <sup>-1</sup>	-	433 cm <sup>-1</sup>
B <sub>1L</sub>	-	-	261 cm <sup>-1</sup>
B <sub>1H</sub>	-	-	552 cm <sup>-1</sup>

El análisis realizado por espectroscopia Raman, permite identificar que el ZnO, tiene la estructura wurtzita, confirmando los resultados del análisis realizado por rayos X y la dinámica de la red de la estructura cristalina del ZnO obtenido por mecanosíntesis y el del recubrimiento no presentan cambios. Se concluye también que a la disminución en el tiempo de molienda hay un mayor grado de ordenamiento molecular y el ZnO obtenido presenta defectos cristalinos como vacancias de oxígeno y Zn intersticial.

#### **4.10 Determinación de la absorbancia del ZnO mediante por Espectroscopia Ultravioleta-Visible**

Para conocer la absorbancia en el rango ultravioleta-visible del recubrimiento de ZnO, se empleó la caracterización por espectroscopia UV-Vis. En la Figura 4.17 se muestra el espectro de absorción de los recubrimientos de ZnO de una sola capa, en el rango de 300 a 800 nm. Se observa que el espectro tiene una ventana de absorción que inicia a 400 nm y continúa absorbiendo, hasta llegar al máximo de absorción a 370 nm. Esta banda de absorción casi queda en el punto de saturación lo que indica que el espesor del ZnO que compone este recubrimiento es mayor a los 700 nm. Lo cual se demostró midiendo el espesor de los recubrimientos mediante la técnica de perfilometría de contacto. Los

recubrimientos de ZnO obtenidos por mecano-síntesis y depositados por screen printing no son transparentes a la luz visible (Qiong Zhou *et al*, 2017).

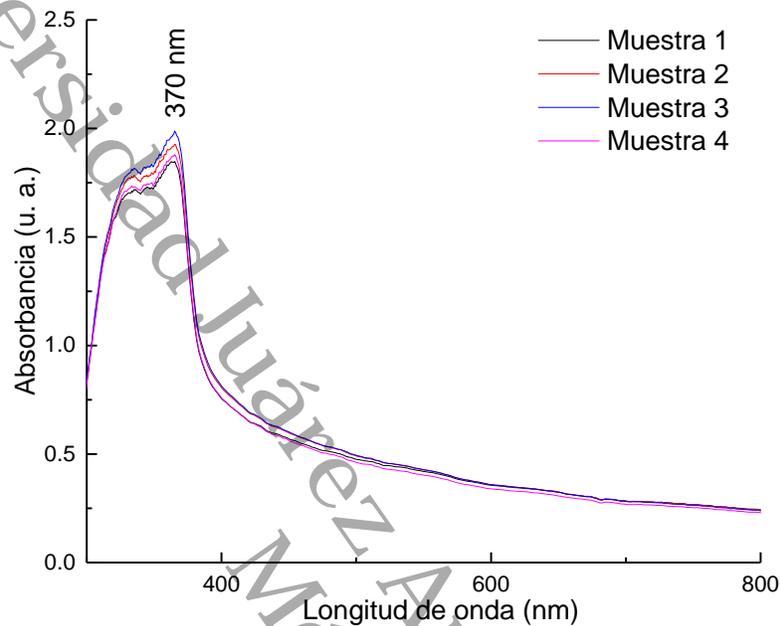


Figura IV.17 Espectros de absorción de los recubrimientos de ZnO de una capa

#### 4.10.1 Cálculo del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del ZnO

El valor del band gap " $E_g$ " se obtuvo del espectro de absorción. La relación entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) puede escribirse de esta manera:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 4.7}$$

donde  $A$  es una constante de proporcionalidad,  $E_g$  es la energía del band gap. El exponente  $n$  depende del material el cual es igual a  $\frac{1}{2}$  para un material con un band gap indirecto y 2 para un material con un band gap directo. El ZnO es un semiconductor de banda directa tipo n, por lo que el valor es igual a 2 (Walle *et al*, 2009). La energía del fotón ( $h\nu$ ) para el eje y puede ser calculado usando la ecuación:

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda}$$

Ecuación 4.8

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ ),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda. La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se obtiene extrapolando la línea recta de  $\alpha hv^2$  vs  $hv$  en el gráfico de Tauc hasta  $\alpha hv^2 = 0$ , (Md. Nasrul Haque Mia *et al*, 2017). En la Figura 4.18a, se grafica esta variación de  $(\alpha hv)^2$  con respecto de  $hv$ . La energía del band gap es obtenida extrapolando la parte lineal de la curva en  $\alpha = 0$ . El valor de la energía del band gap encontrado es de 3.18 eV (Rayees A. Zargar, 2015). La Figura 4.18b muestra la estructura de las bandas de energía del ZnO.

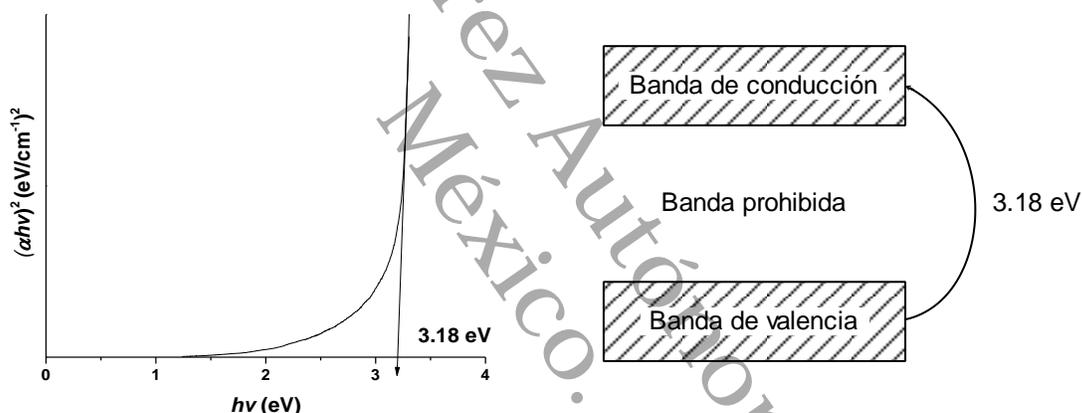


Figura IV.18 a) Banda de energía “Eg” del recubrimiento de ZnO y b) estructura de bandas del ZnO

#### 4.11 Análisis morfológico y estructural de los polvos de ZnO por técnicas microscópicas

El análisis morfológico a los recubrimientos de ZnO y debido a los espesores tan grandes de los mismos, se procedió a realizar por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) un análisis previo. Donde se observó la forma de nanopartículas del recubrimiento de ZnO y mostrándose en las Figuras 4.20 y 4.21 las microfotografías de FESEM, se observa la estructura y morfología del recubrimiento de ZnO depositado por screen printing. Como puede observarse, la morfología superficial del recubrimiento está formada por

aglomerados de nano partículas entre 18 - 45 nm de tamaño y además que la superficie es policristalina, porosa y que los granos están interconectados lo que concuerda con lo previamente reportado en la literatura (Rayees Ahmad Zargar *et al*, 2014).

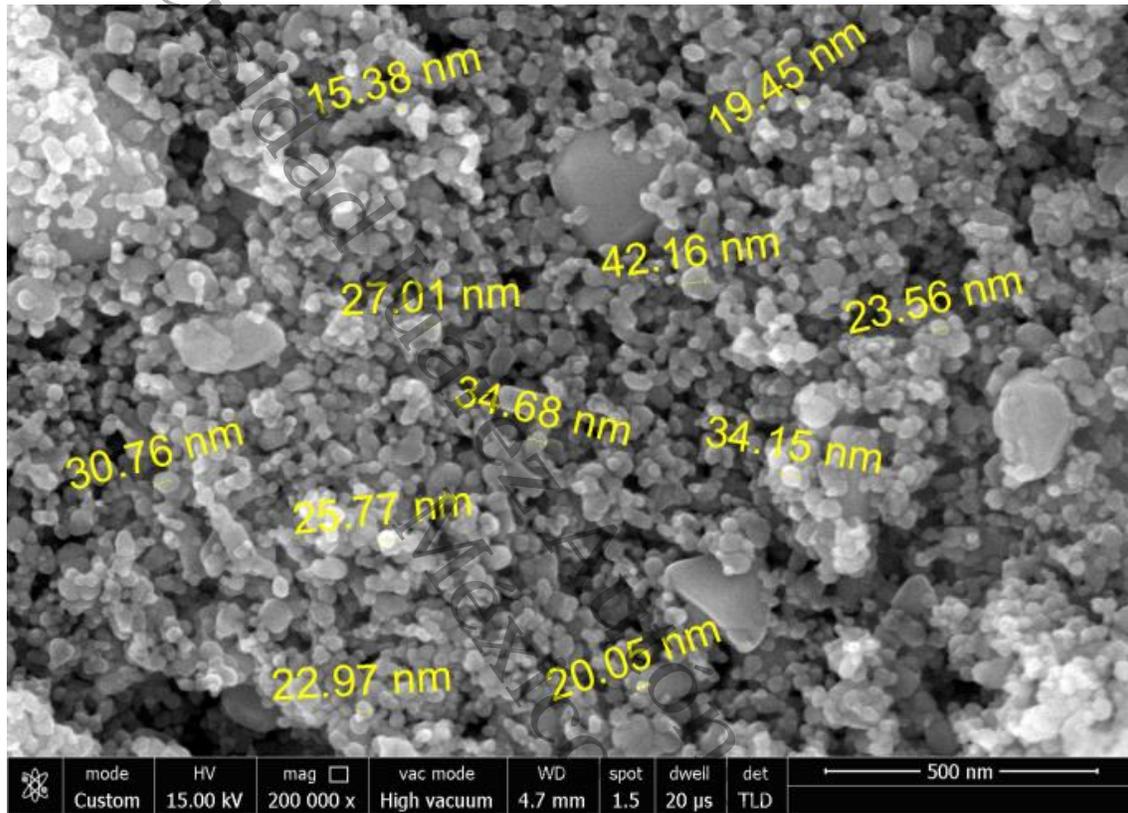


Figura IV.19 Imagen FESEM del recubrimiento de ZnO a 200000x

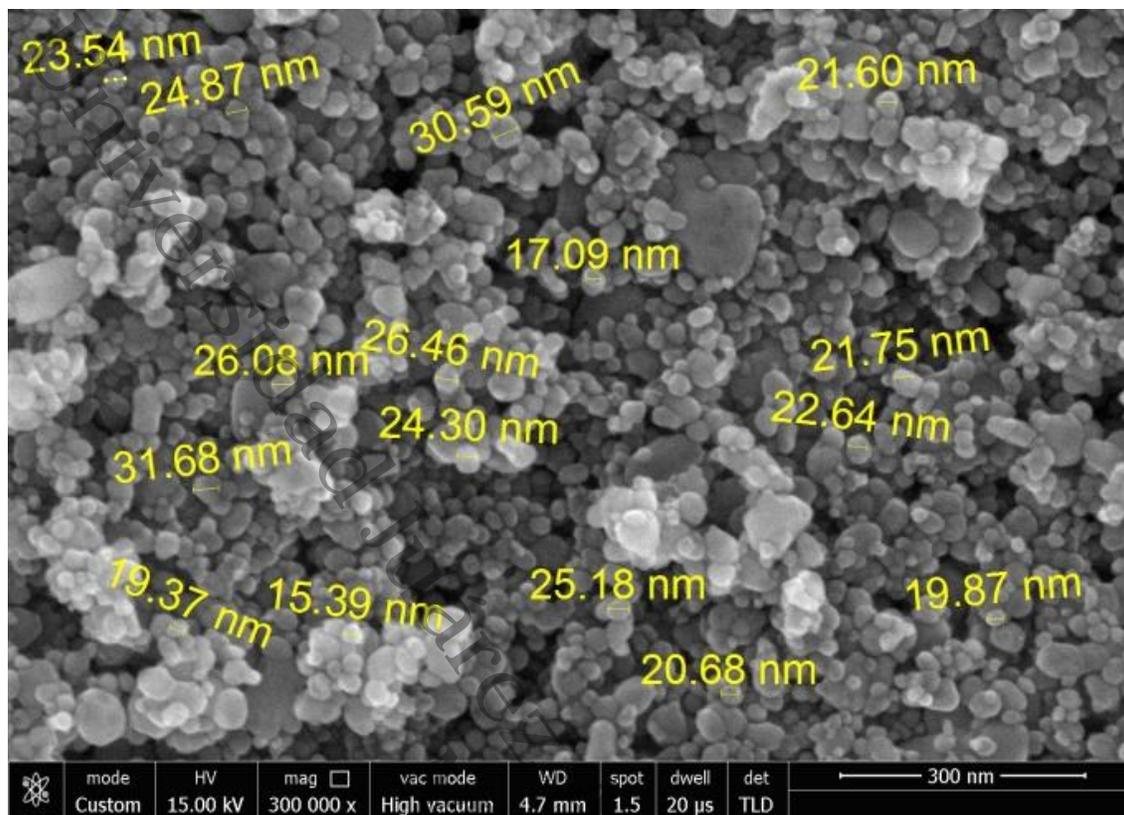
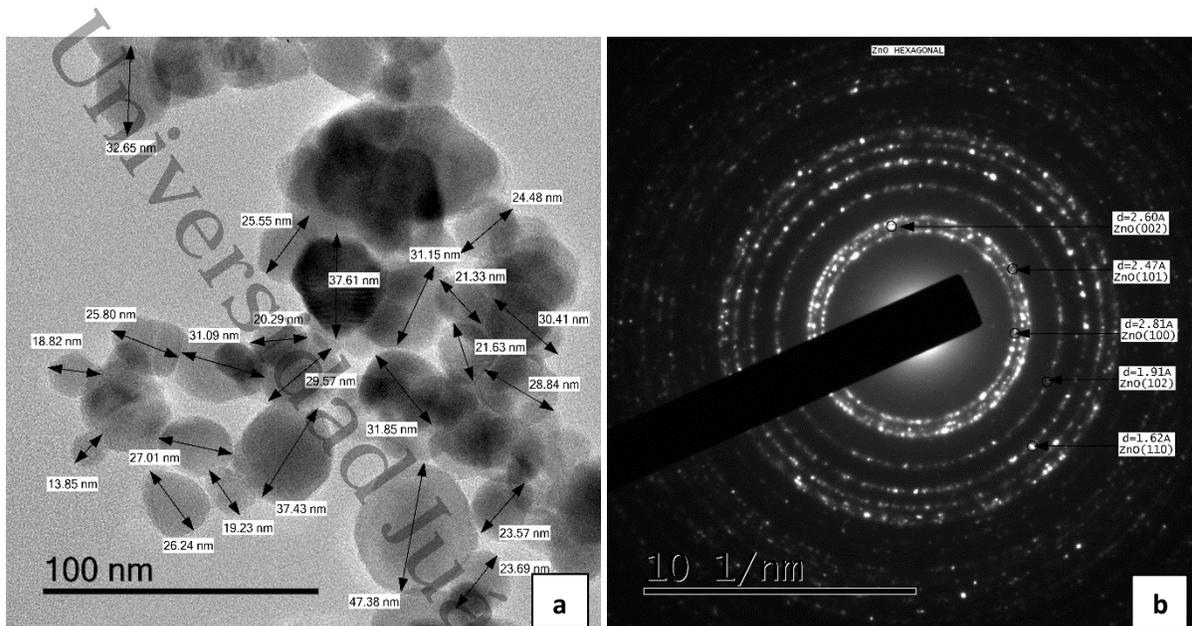
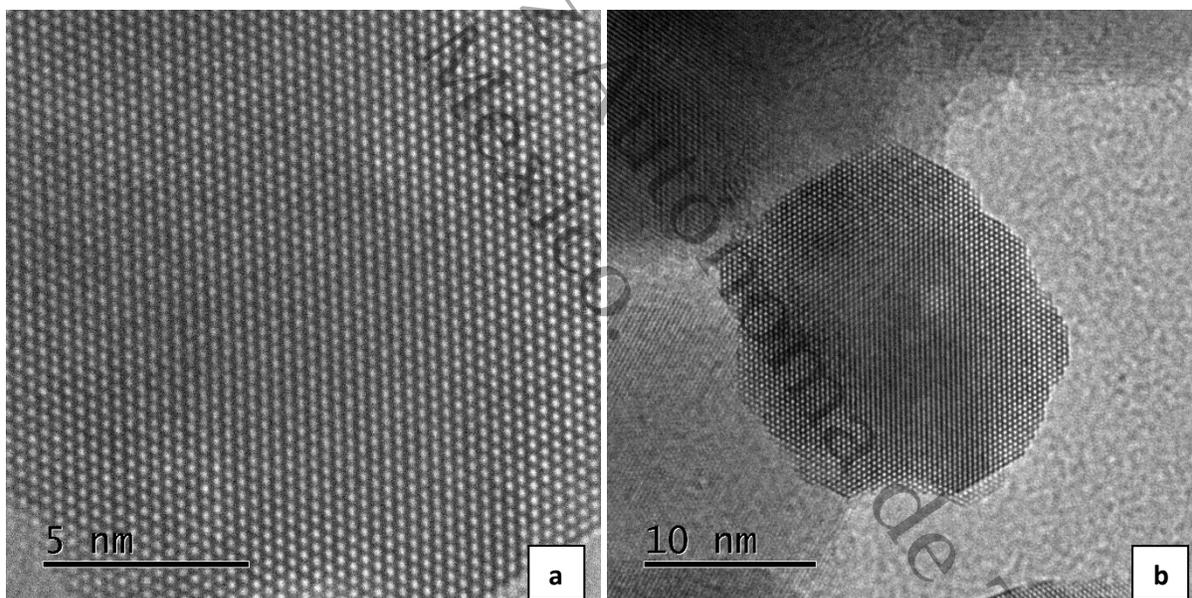


Figura IV.20 Imagen FESEM del recubrimiento de ZnO a 300000x

La Figura 4.21 muestra la morfología y el patrón de difracción del recubrimiento de ZnO depositado por screen printing. La morfología observada es de nanopartículas con diámetros de 15 – 50 nm de longitud. Se observa que los patrones de los planos (100), (002), (101), (102) y (110) corresponden a la estructura hexagonal wurtzita de ZnO (R. Herrera-Rivera *et al*, 2017). Realizando alta resolución a la muestra, en la Figura 4.22, se presentan imágenes de nanopartículas del recubrimiento de ZnO de aprox 20 nm.



**Figura IV.21** a) Morfología de los polvos obtenidos del recubrimiento de ZnO, b) patrón de difracción correspondiente a la estructura hexagonal wurtzita



**Figura IV.22** a) y b) Nanopartículas de los polvos obtenidos del recubrimiento de ZnO

El tratamiento térmico realizado a los recubrimientos de ZnO, para eliminar los componentes orgánicos, no modificó las distancias interplanares del ZnO obtenido por mecano-síntesis. Esta técnica confirma lo encontrado por difracción de rayos X (apartado 4.3).

De igual forma se obtuvo la rugosidad superficial. Este dato igual que el área superficial es importante para la elaboración de sensores de gases, ya que mayor

rugosidad superficial es útil para aumentar la respuesta en la detección de un gas (Manjeet Kumara *et al*, 2017). La rugosidad de los recubrimientos fue encontrada usando la microscopia de fuerza atómica (AFM). La medición se realizó en un área de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ . La rugosidad de la superficie obtenida fue de 35 - 50 nm, como se muestra en la Figura 4.23. Estos resultados son similares a otros informes relacionados con estudios de rugosidad en recubrimientos (Cauda *et al*, 2018).

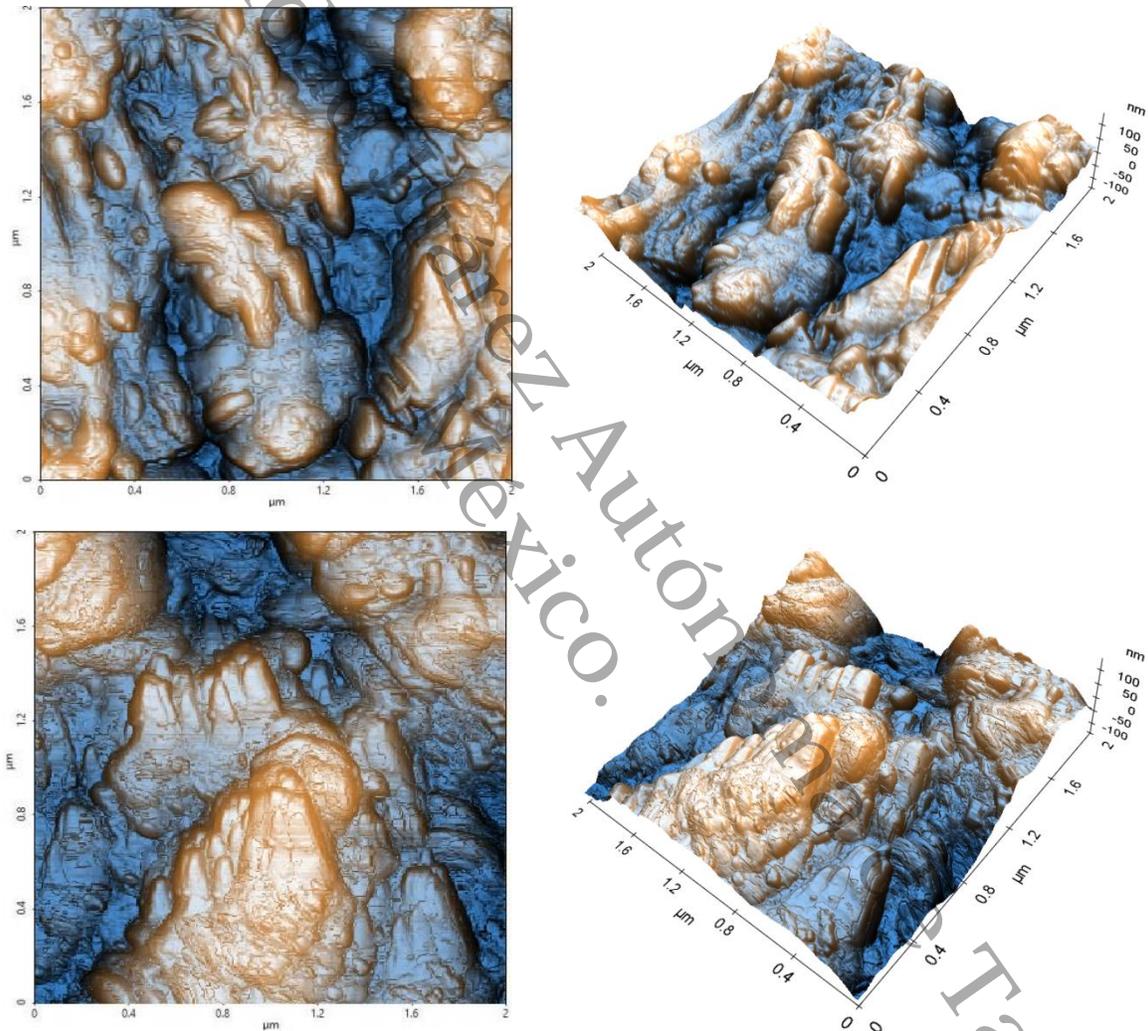
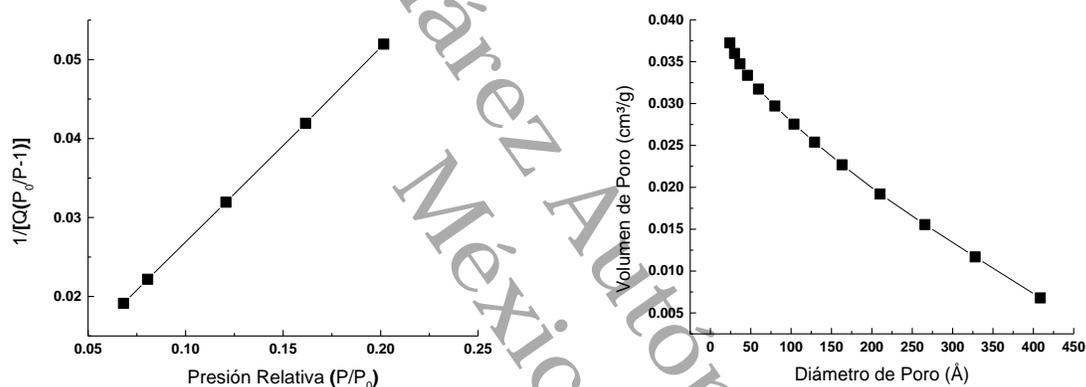


Figura IV.23 Imágenes AFM del recubrimiento de ZnO

#### 4.12 Resultados de los recubrimientos de ZnO como sensor de gas

Previo a las pruebas de detección del gas, se obtuvo el área superficial de los recubrimientos de ZnO. Este dato es importante para la fabricación de sensores de gases, ya que a una mayor área superficial o la presencia de una estructura

porosa son convenientes para ampliar la respuesta en la detección de un gas (Savita Chaudhary *et al*, 2018). Las gráficas BET y de la distribución del tamaño de poro de la muestra de ZnO son mostradas en las Figuras 4.24a y 4.24b. Los valores estimados del área superficial, el diámetro de poro y el volumen de poro de la muestra analizada fueron  $17.56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $115.227 \text{ \AA}$  y  $0.037 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  respectivamente. El área superficial encontrada es un valor bajo, pero está entre los valores encontrados en estudios previos (Jesionowski *et al*, 2014). Por el valor encontrado en el tamaño de poro, el recubrimiento de ZnO es mesoporoso (Nitin A Jadhav *et al*, 2014).



**Figura IV.24** a) Gráfica BET de la muestra de ZnO y b) Grafica BJH de la distribución del tamaño de poro de la muestra de ZnO

Las mediciones de detección del gas ( $\text{H}_2\text{S}$ ), se realizaron conforme se describió en el capítulo III. El sensor tuvo un comportamiento tipo interruptor, ya que cuando no hay presencia del gas, el sensor se comportó como un circuito abierto imposibilitando el paso de corriente eléctrica (ver Figura 4.25a) y cuando existe presencia del gas, el sensor se comporta como una resistencia variable (ver Figura 4.25b). La Figura 4.26 muestra las señales de voltaje del sensor de ZnO en función a la presencia del gas  $\text{H}_2\text{S}$ .

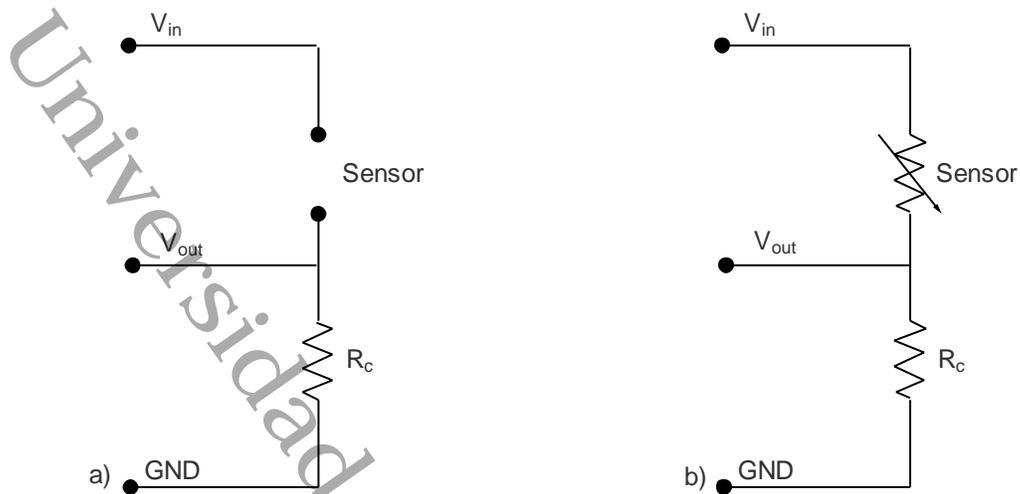


Figura IV.25 Comportamiento del sensor a) sin presencia de gas y b) con presencia de gas

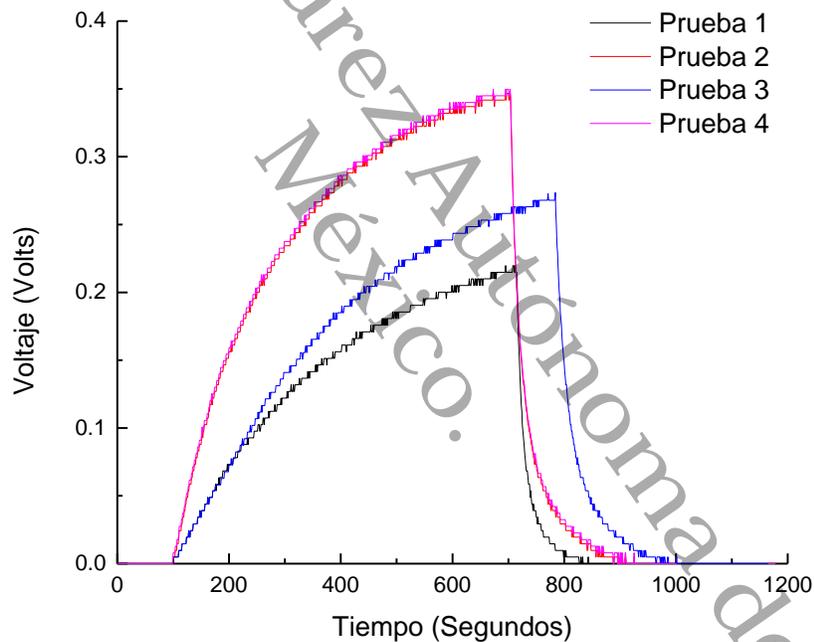
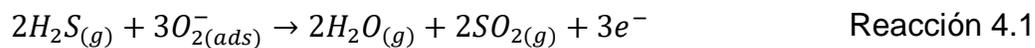
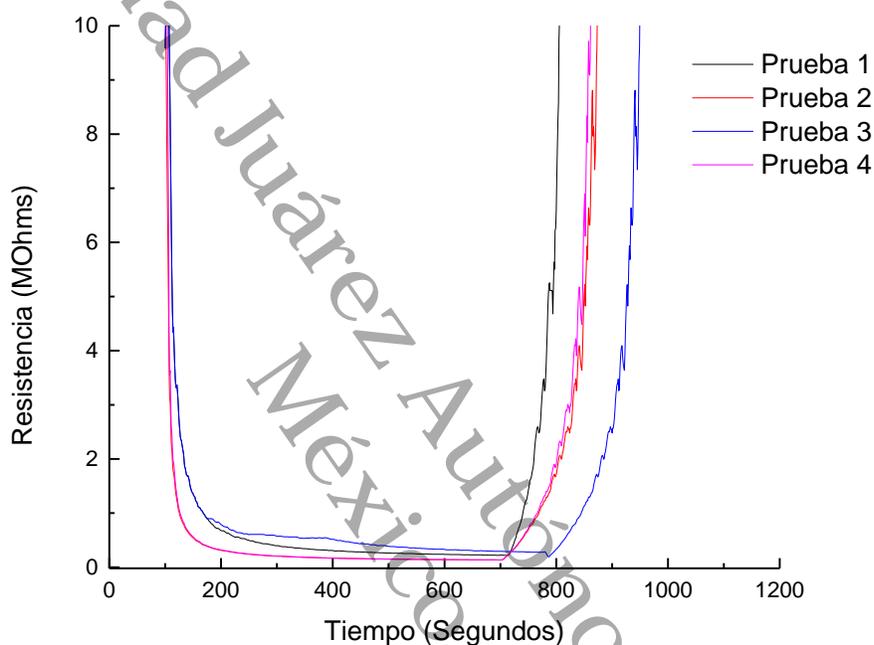


Figura IV.26 Señales de voltaje (volts) del sensor de ZnO en función a la presencia del gas H<sub>2</sub>S

Lo anterior se debe a que el H<sub>2</sub>S interactúa con el oxígeno (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) adsorbido en la superficie del recubrimiento del ZnO como se indica en la reacción 4.1 (Niranjan S. Ramgir *et al*, 2013).

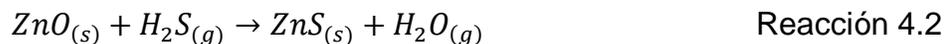


La reacción disminuye el oxígeno adsorbido y esto hace que los electrones atrapados en la superficie se liberen y regresen a la banda de conducción del ZnO. Originando que la resistencia eléctrica del ZnO disminuya (Ang Wei *et al*, 2011). La Figura 4.27 muestra la disminución de la resistencia eléctrica en el rango de 10 MΩ a 0.1 MΩ en el recubrimiento de ZnO cuando esta presente el gas H<sub>2</sub>S.



**Figura IV.27** Señales de resistencia (MOhms) del sensor de ZnO en función a la presencia del gas H<sub>2</sub>S

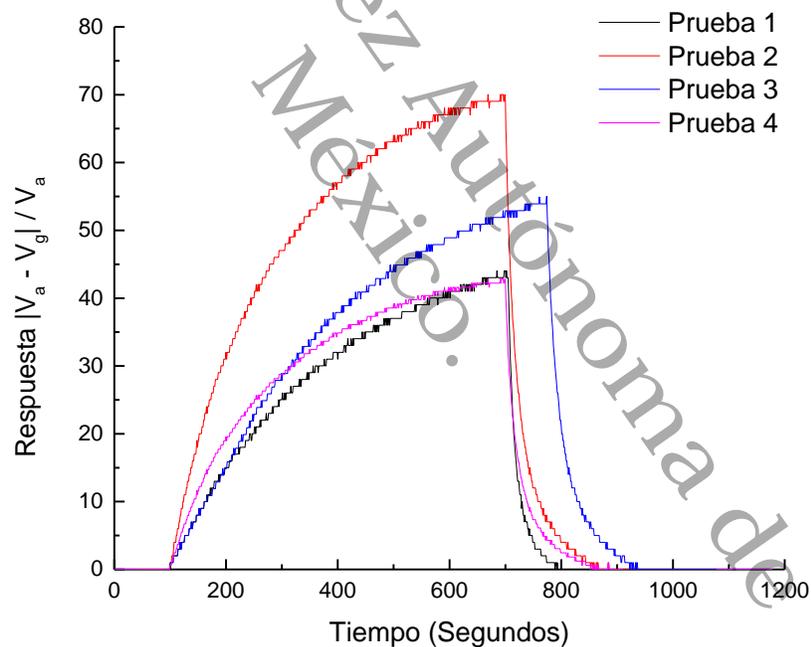
Ya que en las pruebas realizadas los electrodos se sulfataron. Un mecanismo alternativo de detección al explicado anteriormente, podría ser posible una reacción directa entre el H<sub>2</sub>S y la superficie del recubrimiento de ZnO. Esta alternativa se debe a la sulfatación del ZnO formando sulfuro de zinc (ZnS). Este proceso se describe en la reacción 4.2 (Florian Huber *et al*, 2017). El ZnS tiene una conductividad eléctrica más alta en comparación con ZnO (Vinod S. Kalyamwar *et al*, 2013).



Un factor importante en los sensores de gas es la respuesta (sensibilidad) hacia el gas. La sensibilidad se define como la relación de la amplitud de cambio de una señal del sensor a la amplitud original. La respuesta (sensibilidad) del sensor fue calculada usando la ecuación 4.9 (J. Y. Lin *et al*, 2017).

$$S = \frac{|V_a - V_g|}{V_a} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Donde  $V_a$  es la señal de voltaje sin presencia de gas y  $V_g$  es la señal de voltaje cuando existe presencia del gas. En la Figura 4.28, se grafican las curvas de respuesta (sensibilidad) encontradas en los recubrimientos de ZnO utilizados como sensor. El sensor tuvo una respuesta satisfactoria.



**Figura IV.28** Curvas de tiempo de respuesta y de recuperación del sensor

El tiempo de respuesta y de recuperación son parámetros críticos en un sensor de gas. El tiempo de respuesta está definido como el periodo en el cual la señal (voltaje, resistencia o corriente) llega al 90% de la señal total cuando el gas está presente. Mientras que el tiempo de recuperación está determinado como el

periodo de tiempo en el cual la señal llega a un 10% de la señal cuando el gas es removido (Yanan Guo *et al*, 2016). En la Figura 4.29, se ilustran los tiempos de cada uno de los recubrimientos usados como sensores. El tiempo de respuesta estuvo en el rango de 400 - 550 segundos y el tiempo de recuperación fue de 70 – 115 segundos, estos valores están en el rango de resultados encontrados en estudios realizados anteriormente (Faisal, 2017). Lo cual es un resultado favorable, ya que estos materiales pueden funcionar en un sistema de alerta, donde al suprimir la fuente de gas, este material aún mantiene la alerta encendida al sensar cantidades remanentes del gas previniendo accidentes por relajación de medidas de seguridad.

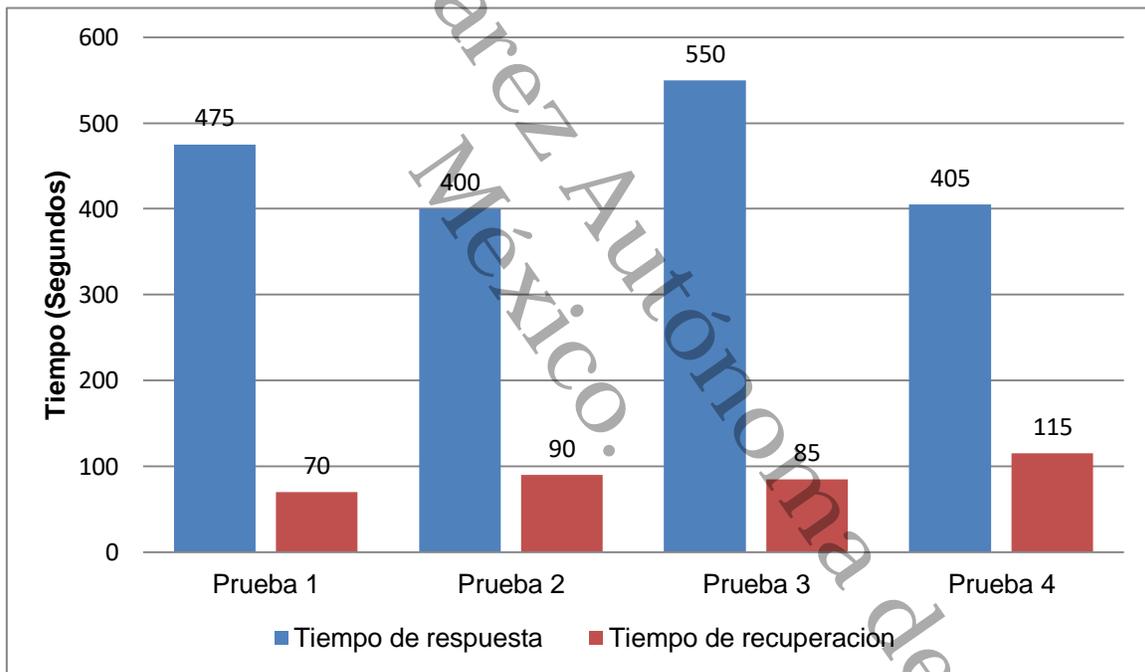


Figura IV.29 Tiempos de respuesta de los recubrimientos de ZnO

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A Khorsand Zak, R. R. (2011). Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 2011(6), 1399–1403. <https://doi.org/10.2147/IJN.S19693>
- Ang Wei, L. P. (2011). Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Materials Science and Engineering B*, 176, 1409–1421. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.005>
- Cauda, M. L. (2018). Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications. *Coatings*, 8(67), 24. <https://doi:10.3390/coatings8020067>
- D. Gültekin, H. A. (2016). Raman Studies of ZnO Products Synthesized by Solution Based Methods. *Acta Physica Polonica A*, 129(4), 3. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.803>
- Faisal, A. D. (2017). Synthesis of ZnO comb-like nanostructures for high sensitivity H<sub>2</sub>S gas sensor fabrication at room temperature. *Bulletin of Materials Science*, 40(6), 1061–1068. <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1461-6>
- Florian Huber, S. R. (2017). H<sub>2</sub>S sensing in the ppb regime with zinc oxide nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 358–363. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.023>
- H.S.Bolarinwa, M. A. (November de 2017). Determination of optical parameters of zinc oxide nanofibre deposited by electrospinning technique. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), 1245-1258. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.01.004>
- Jesionowski, A. K.-R. (2014). Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7, 2833-2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- J. Y. Lin, Z. X. (2017). Detection of H<sub>2</sub>S at Room Temperature Using ZnO Sensors Based on Hall Effect. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 6465 – 6476. <https://doi.org/10.20964/2017.07.27>
- K.G.Gopchandran, R. (2017). ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(1), 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.02.002>

---

---

K.Meziane, A. H. (2016). On the sol pH and the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 93, 297-302. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.041>

L. Khomenkova, V. I. (2015). Structural, electrical and luminescent properties of ZnO:Li films fabricated by screen-printing method on sapphire substrate. *Phys. Status Solidi C*, 12(8), 1144–1147. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400232>

Louise Patron Etcheverry, W. H. (2018). Annealing Effects on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Materials Research*, 21(2), 7. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0936>

M Y Zhou, L. S. (2017). Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanohelices. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 213, 5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012009>

Manjeet Kumara, B. S.-H. (2017). Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique. *Ceramics International*, 2017(43), 3562–3568. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.191>

Md. Nasrul Haque Mia, S. M. (2017). Preparation and spectroscopic analysis of zinc oxide nanorod thin films of different thicknesses. *Materials Science-Poland*, 35(3), 501-510. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0066>

N.Hamzaoui, A. M. (2017). Investigation of some physical properties of ZnO nanofilms synthesized by micro-droplet technique. *Results in Physics*, 7, 1950-1958. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.005>

Niranjan S. Ramgir, P. K. (2013). Room temperature H<sub>2</sub>S sensor based on Au modified ZnO nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 718-726. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.070>

Nitin A Jadhav, P. K. (2014). Effect of variation of average pore size and specific surface area of ZnO electrode (WE) on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters*, 9(575), 8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-575>

Olha Hrytsenko, V. S. (2017). Influence of Parameters of Screen Printing on Photoluminescence Properties of Nanophotonic Labels for Smart Packaging. *Journal of Nanotechnology*, 2017, 12. <https://doi.org/10.1155/2017/7125682>

Özgür, H. M. (2009). *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH . ISBN 978-3-527-40813-9

---

---

Qi Qi, T. Z. (2008). Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(2008), 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.03.035>

Qiong Zhou, J. Z. (2017). Synthesis of Vertically-Aligned Zinc Oxide Nanowires and Their Application as a Photocatalyst. *Nanomaterials*, 7(9), 13. <https://doi.org/10.3390/nano7010009>

R. Herrera-Rivera, M. D. (2017). Synthesis of ZnO Nanopowders by the Homogeneous Precipitation Method: Use of Taguchi's Method for Analyzing the Effect of Different Variables. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 9. <https://doi.org/10.1155/2017/4595384>

Rayees A. Zargar, S. C. (2015). Synthesis and characterization of screen printed ZnO films for solar cell applications. *Optik*(126), 4171-4174. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.08.115>

Rayees Ahmad Zargar, S. U. (2014). Synthesis and Characterization of Screen Printed Zn<sub>0.97</sub>Cu<sub>0.03</sub>O Thick Film for Semiconductor Device Applications. *Physics Research International*, 2014, 5. <https://doi.org/10.1155/2014/464809>

Raymond Taziwa, L. N. (2017). Structural, Morphological and Raman Scattering Studies of Carbon Doped ZnO Nanoparticles Fabricated by PSP Technique. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology Research*, 1(3), 8.

Savita Chaudhary, A. U. (2018). Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials. *Materials*, 2018(11), 38. <https://doi.org/10.3390/ma11020287>

Shamsuzzaman, A. M. (2017). Biological synthesis of ZnO nanoparticles using *C. albicans* and studying their catalytic performance in the synthesis of steroidal pyrazolines. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), S1530-S1536. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.004>

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 0-470-85427-8

Vaibhav Koutu, L. S. (2016). Effect of NaOH concentration on optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 34(4), 819-827. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0119>

Vinod S. Kalyamwar, F. C. (2013). Zinc Oxide Nanostructure Thick Films as H<sub>2</sub>S Gas Sensors at Room Temperature. *Journal of Sensor Technology*, 3, 31-35. <https://doi.org/10.4236/jst.2013.33006>

---

Walle, A. J. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 29. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>

Wang Li, G. Z. X. (2017). Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Morphology and Viscoelastic Properties of Polyamide 6/Poly(butylene terephthalate) Blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, 35(3), 434-445. <https://doi.org/10.1007/s10118-017-1905-x>

Y. Dimitriev, M. G. (2011). Synthesis of ZnO by mechanochemical decomposition of zinc carbonate hydroxide. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 46(3), 243-248.

Yanan Guo, M. G. (2016). Sensitive, Selective, and Fast Detection of ppb-Level H<sub>2</sub>S Gas Boosted by ZnO-CuO Mesocrystal. *Nanoscale Research Letters*, 11, 9. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1688-y>

Zahra Makhdoumi Kakhaki, A. Y. (2015). Effect of Milling Energy and Process Ordering on the Morphologies and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Obtained Through a Mechanochemical Technique . *Journal of Physical Science*, 26(2), 63–72.

Universidad Autónoma de Tabasco.

---

---

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

El óxido de zinc fue sintetizado mediante el método de mecano-síntesis usando cloruro de zinc y carbonato de sodio como precursores y cloruro de sodio como diluyente de la solución sólida.

Este método es adecuado para la producción a gran escala debido a su simplicidad y bajo costo, ya que es repetitivo y reproducible, tal y como se evidencia con el análisis de FTIR de los componentes químicos presentes antes y después de los tratamientos de molienda y térmicos.

La red cristalina del ZnO obtenida, es de estructura hexagonal tipo wurtzita, con distancias interplanares de 2.80 Å y naturaleza policristalina. Se obtuvo en forma de nanopartículas de 15 – 50 nm de diámetro. Lo cual es comparable con otros métodos de síntesis más complejos de realizar (sol-gel, deposición química de vapor, entre otros). Este método puede ser utilizado para obtener un tamaño de cristalito deseado, ya que uno de los efectos en el aumento en el tiempo de molienda es la disminución en el tamaño de cristalito de las nanopartículas de ZnO, según lo analizado en los difractogramas de rayos X.

La rugosidad superficial de los recubrimientos medida por AFM, revela que son recubrimientos uniformes y homogéneamente depositados con valores en Z de hasta 100 nm. El ZnO, que conforma las películas tiene un área superficial de 17.56 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Con lo anterior, se concluye que el sensor basado en el recubrimiento de ZnO fue fabricado exitosamente, el cual en presencia de gas H<sub>2</sub>S muestra un tiempo de respuesta en el rango de 400 - 550 segundos y un tiempo de recuperación de 70 – 115 segundos a temperatura ambiente. Valores de tiempo favorables, pero no competitivos con los sensores de H<sub>2</sub>S que se encuentran actualmente en el mercado, ejemplos PrimaX®, Altair® 2X, entre otros.

---

---

## PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO

Para consolidar el uso de este sensor se requiere un estudio en otros parámetros en el rendimiento del sensor tales como:

- La selectividad del sensor del tipo de respuesta al gas objetivo ( $H_2S$ ) en comparación con otros gases.
- Disminuir los tiempos de respuesta y recuperación.
- La estabilidad y reproducibilidad en función del cambio en la respuesta del sensor después de numerosas pruebas.
- El límite de detección de partes por millón del gas objetivo.
- La temperatura óptima de trabajo y el tiempo de vida media del recubrimiento.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

---

---

## ANEXOS

Código utilizado en Arduino®:

```
float vc = 5;
float rl = 10000;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  lcd.init();
  lcd.backlight();
}
void loop() {
  int n = analogRead(A0);
  float m = analogRead(A0);
  float vout = m*5/1024;
  float rs = ((vc-vout)/vout)*rl;
  float i = (vc/(10000+rs))*1000000; //microAmperes
  Serial.println(n);
  delay(1000);
}
```

Código utilizado en Matlab®:

```
function start_Callback(hObject, eventdata, handles)
global arduino
arduino=serial('COM3');
fopen(arduino);

function stop_Callback(hObject, eventdata, handles)
global arduino
fclose(arduino);
clearvars -global arduino;

function plot_Callback(hObject, eventdata, handles)
global arduino
Resistencia='Sensor';
ext = '.txt';
Res = strcat(Resistencia,ext);
fileID = fopen(Res,'w');
t = str2num(get(handles.seg,'String'));
rl=10000;
vc=5;
x=0;
fprintf(fileID,'%s %s %s %s\r\n','Seg','Ohms','Volts','Gas');
for k=1:1:t
  n=fscanf(arduino);
  n=str2num(n);
  vout=n*5/1024;
  rs=(((vc-vout)/vout)*rl);
```

```

vs=vout;
gas = get(handles.checkbox1,'Value');
y=vs;
x=[x,y];
a=[k,rs,vs,gas];
plot(handles.axes1,x,'LineWidth',0.5);
axis([0 t 0 1]);
fprintf(fileID,'%d %d %d %d\r\n',a);
set(handles.Amp,'string', vs);
pause(0.001);
drawnow;
end

```

Reactivos utilizados en el proceso de fabricación del sensor:

Reactivos	Marca	Fórmula condensada	Masa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Pureza (%)	Punto de ebullición (°C)
<b>Cloruro de Zinc</b>	J. T. Baker	<i>ZnCl<sub>2</sub></i>	136.28	2.907	98.5	732
<b>Carbonato de Sodio</b>	J. T. Baker	<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	105.99	2.54	99.8	1600
<b>Sal comercial</b>	“La Fina”	<i>NaCl</i>	58.4	2.16	Comercial	1413
<b>Etanol</b>	Aldrich	<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</i>	46,07	0.789	99.8	78
<b>Etilcelulosa</b>	Aldrich	Variable*	Variable*	0.00114	-	200
<b>Terpineol</b>	Aldrich	<i>C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O</i>	154.25	0.000933 8	95	219
<b>Sulfuro de Hierro</b>	J. T. Baker	<i>FeS</i>	87.91	484	98.5	1194
<b>Ácido Clorhídrico</b>	J. T. Baker	<i>HCl</i>	36.45	1.12	36.5-38	48

\*Dato del fabricante