



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

**FABRICACIÓN DE UN DETECTOR DE H₂S UTILIZANDO ZnO
NANOESTRUCTURADO SOBRE SUSTRATO DE ITO/PET**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

M.C.I.Q. CLAUDIO MARTÍNEZ PACHECO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES

CUNDUACÁN, TABASCO, NOVIEMBRE DE 2024

Declaración de Autoría y Originalidad

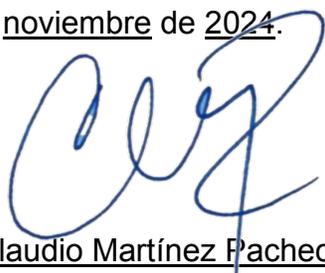
En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 13 del mes de noviembre del año 2024, el que suscribe M.C.I.Q. Claudio Martínez Pacheco alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería con número de matrícula 202D20001, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería y titulada Fabricación de un Detector de H₂S Utilizando ZnO Nanoestructurado Sobre Sustrato de ITO/PET dirigida por la Dra. Laura Lorena Díaz Flores.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Univesidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Cunduacán, Tabasco a 13 de noviembre de 2024.



Claudio Martínez Pacheco

Nombre y firma



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2024
Felipe Carrillo
PUERTO
ESTADANTE DEL PUEBLO
PROFESOR DEL INSTITUTO
MEXICANO DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS
MÉXICO

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/2296/2024
FECHA: 13 de noviembre de 2024
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

M.C.I.Q. CLAUDIO MARTÍNEZ PACHECO
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

"Fabricación de un detector de H₂S utilizando ZnO nanoestructurado sobre sustrato de ITO/PET"

Para obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Directora de Tesis a la Dra. Laura Lorena Díaz Flores.

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

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

c.c.p. Archivo

DRA'DMFM / MCA'RACT

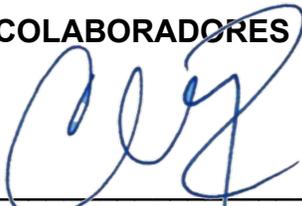
Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 13 de noviembre de 2024

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Fabricación de un Detector de H₂S Utilizando ZnO Nanoestructurado Sobre Sustrato de ITO/PET.

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES



M.C.I.Q. Claudio Martínez Pacheco
EGRESADO



Dra. Laura Lorena Díaz Flores
DIRECTORA

TESTIGOS



Dra. Antonia del Rocío López Guemez



Dr. José Luis Cervantes López

DEDICATORIA

A Dios, por todas sus bendiciones y por darme la oportunidad de estar aquí y ahora.

A mis amadas esposa Olga e hija Olga Cecilia, por todo su amor, cariño, paciencia, comprensión y apoyo incondicional, a pesar de todo el tiempo que el doctorado me quitó para estar con Ustedes. Gracias por ayudarme a cumplir este anhelo. Espero ser un ejemplo para ti hija, de que la constancia rinde frutos.

A mis amados padres Doña Cecilia y Don Claudio †, por todo lo que me dieron, que me ayudo a llegar hasta aquí, los amo viejitos. Te mando un fuerte abrazo hasta el cielo viejo, lamento que no estes aquí para celebrar este logro.

A mis amados hermanos menores, Karina y Lázaro, por todo su amor, cariño y apoyo moral, para quienes espero ser un ejemplo, de que la edad no es un obstáculo para seguir aprendiendo.

México. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

AGRADECIMIENTOS

A CONAHCYT por la beca de doctorado No. 946800.

A mi directora de tesis Dra. Laura Lorena Díaz Flores, por guiarme durante este proyecto doctoral, por su confianza, su amistad y buenos consejos. Gracias por ayudarme a lograr este anhelo personal.

Al comité revisor de este trabajo la Dra. Angélica Silvestre López Rodríguez, Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus, Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo, Dr. José Guadalupe Fabián Rivera Trejo y en especial a las Dra. Laura Lorena Díaz Flores, por el apoyo brindado y ayudarme a navegar en el nanomundo.

Al Dr. Juan Carlos Díaz Guillen y al Laboratorio de Caracterización de InovaBienestar de México por la caracterización de los materiales con GIDRX y SEM.

Al Dr. Juan José Alvarado Gil, Mtro. José Bante Guerra y al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) - CINVESTAV-Mérida, por la caracterización de los materiales con AFM y Espectroscopía Raman.

A la Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus y al Laboratorio de Nanotecnología de la DAIA-UJAT por la caracterización de los materiales con Espectroscopía FTIR.

Al Dr. David Salvador García Zaleta y al Laboratorio de Caracterización de Materiales de la DAMJM-UJAT por la caracterización de los materiales con DRX.

A la Dra. Fabiola del Carmen Gómez Torres y a la Dra. Antonia del Rocío López Guemez, por su amistad y apoyo en la introducción a la síntesis de materiales en el Laboratorio de Materiales Avanzados.

Al Dr. José Luis Cervantes López por su amistad y apoyo en el aprendizaje de algunos temas de nanotecnología.

A mis colegas de generación el Mtro. Mardonio y la Mtra. Jazmín, por su amistad y buena camaradería.

A mis colegas de laboratorio, la Mtra. Silvia, la Mtra. Isaura y el Mtro. Saul, por su amistad y apoyo.

A la gran familia de sangre y política, por su cariño y apoyo moral.

Mi más sincero agradecimiento a todos.

Índice de Contenido

Título	1
Resumen	2
Palabras claves	2
Abstract	3
Keywords	3
Capítulo I. Introducción	4
Capítulo II Marco teórico	8
2.1. Características y Propiedades del Óxido de Zinc (ZnO)	8
2.2. Métodos Convencionales para la Síntesis de Nanomateriales de ZnO	9
2.3. Síntesis de Nanomateriales de ZnO por el Método de Sol-Gel	10
2.4. Depósito de una Capa Semilla de ZnO por la Técnica de Centrifugado y Serigrafiado	13
2.5. Proceso de Síntesis Hidrotérmica de NE-ZnO	14
2.6. Clasificación de los detectores Químicos de Acuerdo a la IUPAC	16
2.7. Parámetros de Operación de Detectores Eléctricos Fabricados con SMOX	17
2.8. Características de los Nanomateriales Utilizados en los Detectores de Gas	19
2.9. Proceso de Quimisorción de Oxígeno en la Superficie de los SMOX	20
2.10. NE-ZnO Utilizadas en Detectores de Gas	21
Capítulo III. Justificación	23
Capítulo IV. Pregunta de Investigación e Hipótesis	25
4.1. Pregunta de Investigación	25
4.2. Hipótesis	25
Capítulo V. Objetivos	26
5.1. Objetivo General	26
5.2. Objetivos Específicos	26
Capítulo VI. Desarrollo Experimental	27
6.1. Diseño Factorial Completo 3 x 3 para la Síntesis de NE-ZnO	27
6.2. Procedimiento de Limpieza y Tratamiento del Sustrato	27
6.3. Síntesis de ZnO por Sol-Gel para la Capa Semilla	28
6.4. Depósito de la Capa Semilla de ZnO por la Técnica de Centrifugado	28

6.5.	Depósito de la Capa Semilla de ZnO por la Técnica de Serigrafiado.....	29
6.6.	Síntesis Hidrotérmica para el Crecimiento de Nanovarillas de ZnO (NV-ZnO)	30
6.7.	Equipos Utilizados en las Técnicas de Caracterización para Evaluar las Propiedades de las NV-ZnO	32
6.7.1.	<i>Determinación de la Calidad Cristalina de las NV-ZnO por Difracción de Rayos X por Haz Rasante (GIXRD).</i>	34
6.7.2.	<i>Estudio de los Compuestos Orgánicos e Inorgánicos de las NV-ZnO por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).</i>	35
6.7.3.	<i>Identificación de los Modos Vibracionales de la Red de las NV-ZnO por Espectroscopia Raman.</i>	35
6.7.4.	<i>Observación y Dimensionamiento de las NV-ZnO por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i>	36
6.7.5.	<i>Análisis de la Topografía Superficial de las NV-ZnO por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)</i>	37
6.7.6.	<i>Evaluación Óptica de las NV-ZnO por Espectroscopia UV-Vis.</i>	37
6.7.7.	<i>Determinación del Espesor de las NV-ZnO por Perfilometría de Contacto.</i>	38
6.7.8.	<i>Pruebas de Adherencia de las Películas con NV-ZnO por el Método B ASTM D3359-22.</i>	39
6.7.9.	<i>Mediciones Eléctricas de las NV-ZnO por la Técnica de las Cuatro Puntas</i>	39
6.8.	Pruebas de Detección de Gases con las NV-ZnO	40
Capítulo VII. Resultados y Discusión		43
7.1.	Nanovarillas de ZnO Crecidas por Síntesis Hidrotérmica Sobre una Capa Semilla de ZnO Depositada por Centrifugado (NV-CZnO)	43
7.1.1.	<i>Determinación de la Calidad Cristalina de las NV-CZnO</i>	43
7.1.2.	<i>Identificación de los Modos Vibracionales de las NV-CZnO</i>	47
7.1.3.	<i>Observación y Dimensionamiento de las NV-CZnO</i>	49
7.1.4.	<i>Análisis de la Rugosidad Superficial de las NV-CZnO</i>	54
7.1.5.	<i>Evaluación Óptica de las NV-CZnO</i>	57

7.1.6. Determinación del Espesor de las Películas con NV-CZnO	59
7.1.7. Pruebas de Adherencia de las Películas con NV-CZnO	60
7.1.8. Propiedades eléctricas de las NV-CZnO por la técnica de cuatro puntas	62
7.1.9. Pruebas de Detección de Gas H ₂ S con las NV-ZnO Activadas con Luz UV	63
7.2. Nanovarillas, Nano y Microdiscos de ZnO Crecidos por Síntesis Hidrotérmica Sobre una Capa Semilla de ZnO Depositada por Serigrafado (NV-MD-SZnO).....	68
7.2.1. Determinación de la Calidad Cristalina de las NV-MD-SZnO	68
7.2.2. Identificación de los Modos Vibracionales de las NV-MD-SZnO	72
7.2.3. Identificación y Dimensionamiento de las NV-MD-SZnO	74
7.2.4. Análisis de la Rugosidad Superficial de las NV-MD-SZnO	79
7.2.5. Evaluación Óptica de las NV-MD-SZnO	81
7.2.6. Determinación del Espesor de las Películas con NV-MD-SZnO	83
7.2.7. Pruebas de Adherencia de las Películas con NV-MD-SZnO	84
7.2.8. Propiedades Eléctricas de las NV-MD-SZnO por la Técnica de Cuatro Puntas	86
7.2.9. Pruebas de Detección de Gas H ₂ S con las NV-MD-ZnO Activadas con Luz UV	87
7.3. Análisis Estructural de las NV-CZnO y NV-MD-SZnO utilizadas en las Pruebas de Detección de Gas H ₂ S	91
7.4. Mecanismo de Detección de Gas Propuesto para las Nano y Microestructuras de ZnO Sintetizadas.....	93
7.5. Comparación del Desempeño en la Detección de Gas H ₂ S con las NV-CZnO y las NV-MD-SZnO.....	96
Capitulo VIII. Conclusiones y Recomendaciones	100
Referencias.....	102
Anexos	122

Anexo 1. Cálculo de parámetros estructurales	122
Anexo 2. Ecuación de Tauc para calcular la brecha de energía.....	124
Anexo 3. Congresos y coloquios.....	124
Anexo 4. Artículos publicados	126
Anexo 5. Alojamiento de la tesis en el Repositorio Institucional	127

Índice de Tablas

Tabla 1 <i>NE-ZnO</i> aplicadas en detectores de gas H_2S	22
Tabla 2 <i>Diseño factorial completo 3 x 3 para la síntesis hidrotérmica.</i>	27
Tabla 3 <i>Condiciones experimentales para la síntesis hidrotérmica de NV-ZnO.</i>	31
Tabla 4 <i>Parámetros de red y estructurales de las NV-CZnO</i>	46
Tabla 5 <i>Coefficiente de Textura, TC de las NV-CZnO</i>	47
Tabla 6 <i>Análisis EDS de las NV-CZnO.</i>	54
Tabla 7 <i>Rugosidad cuadrática media (RMS) promedio de las películas con NV-CZnO.</i>	56
Tabla 8 <i>Resistividad promedio de las NV-CZnO.</i>	63
Tabla 9 <i>Parámetros de red y estructurales de las NV-MD-SZnO.</i>	71
Tabla 10 <i>Coefficiente de Textura, TC de las NV-MD-SZnO.</i>	72
Tabla 11 <i>Análisis EDS de las NV-MD-SZnO.</i>	79
Tabla 12 <i>Rugosidad cuadrática media (RMS) promedio de las películas con NV-MD-SZnO.</i>	81
Tabla 13 <i>Resistividad promedio de las NV-MD-SZnO</i>	87
Tabla 14 <i>Características que impactan la sensibilidad de los detectores de ZnO.</i>	97
Tabla 15 <i>Comparación de la respuesta de detectores de ZnO en la detección de gas H_2S.</i>	99

Índice de Figuras

Figura 1 Arreglo de átomos de Zn y O de la estructura wurtzita hexagonal de ZnO.....	8
Figura 2 Proceso sol-gel para la obtención de películas de ZnO.....	11
Figura 3 Proceso hidrotérmico para la obtención de NE-ZnO.	15
Figura 4 Detectores de gases comerciales: a) Detector electroquímico; b-c) Detector eléctrico (a base de SMOX).	17
Figura 5 Esquema de los parámetros de detección de un detector.	18
Figura 6 Esquema de capa de agotamiento de electrones del SMOX.	20
Figura 7 Proceso de depósito por centrifugado de la capa semilla de ZnO.....	29
Figura 8 Proceso de depósito de la capa semilla de ZnO por serigrafiado.....	30
Figura 9 Proceso de la síntesis hidrotérmica de NE-ZnO.....	32
Figura 10 Clasificación de las pruebas de adherencia para el método B ASTM D3359 – 22.	34
Figura 11 Esquema del sistema para la medición estática de gases. 1) Horno eléctrico con control de temperatura; 2) Cámara de gases; 3) Jeringa de precisión; 4) LED UV (390nm); 5) Película con nanovarillas de ZnO; 6) Electrodo de plata; 7) Sustrato ITO/PET; 8) Tarjeta programable de código abierto Arduino; 9) Computadora con el software de código abierto Arduino.....	40
Figura 12 Patrones de difracción de las NV-CZnO.	44
Figura 13 Espectros Raman de las NV-CZnO.....	49
Figura 14 Capa semilla de ZnO depositada por centrifugado. Inserto mapeo químico elemental.	50
Figura 15 Micrografías SEM de las NV-CZnO con tiempo de síntesis de 120 min. a) 10-120C; b) 15-120C; c) 20-120C;.....	51
Figura 16 Micrografías SEM de las NV-CZnO con tiempo de síntesis de 180 min. a) 10-180C; b) 15-180C; c) 20-180C.....	52
Figura 17 Micrografías SEM de las NV-CZnO con tiempo de síntesis de 240 min. a) 10-240C; b) 15-240C; c) 20-240C.....	53
Figura 18 Micrografías 3D del AFM de NV-CZnO. a) 10-120C; b) 15-120C; c) 20-120C; d) 10-180C; e) 15-180C; f) 20-180C; g)10-240C; h) 15-240C; i) 20-240C.....	55
Figura 19 Espectros de absorbancia de las NV-CZnO.....	58

Figura 20	<i>Espesor promedio de las películas con NV-CZnO.</i>	59
Figura 21	<i>Clasificación de la adherencia con base en la ASTM D3359-22 para NV-CZnO.</i>	60
Figura 22	<i>Área de corte transversal de las películas con NV-CZnO. a) 10-120C; b) 15-120C; c) 20-120C; d) 10-180C; e) 15-180C; f) 20-180C; g)10-240C; h) 15-240C; i) 20-240C.</i>	61
Figura 23	<i>Respuesta de las películas con NV-CZnO a diferentes concentraciones de gas H₂S a 34 °C y activado con luz UV de forma intermitente.</i>	66
Figura 24	<i>Prueba de estabilidad a largo plazo del detector 15-240C.</i>	67
Figura 25	<i>Patrones de difracción de las NV-MD-SZnO.</i>	69
Figura 26	<i>Esquema de planos cristalográficos de crecimiento de las NV-MD-SZnO...</i>	70
Figura 27	<i>Espectros Raman de las NV-MD-SZnO.</i>	73
Figura 28	<i>Capa semilla de ZnO depositada por serigrafado. Inserto mapeo químico elemental.</i>	74
Figura 29	<i>Micrografías SEM de las NV-MD-SZnO con tiempo de síntesis de 120 min. a) 10-120P; b) 15-120P; c) 20-120P.</i>	75
Figura 30	<i>Micrografías SEM de las NV-MD-SZnO con tiempo de síntesis de 180 min. a) 10-180P; b) 15-180P; c) 20-180P.</i>	76
Figura 31	<i>Micrografías SEM de las NV-MD-SZnO con tiempo de síntesis de 240 min. a)10-240P; b) 15-240P; c) 20-240P.</i>	78
Figura 32	<i>Micrografías 3D del AFM de las NV-MD-SZnO. a) 10-120P; b) 15-120P; c) 20-120P; d) 10-180P; e) 15-180P; f) 20-180P; g)10-240P; h) 15-240P; i) 20-240P.</i>	80
Figura 33	<i>Espectros de absorbancia de las NV-MD-SZnO.</i>	82
Figura 34	<i>Espesor promedio de las películas con NV-MD-SZnO.</i>	84
Figura 35	<i>Clasificación de la adherencia con base en la ASTM D3359-22 para NV-MD-SZnO.</i>	84
Figura 36	<i>Área de corte transversal de las películas con NV-MD-SZnO. a) 10-120P; b) 15-120P; c) 20-120P; d) 10-180P; e) 15-180P; f) 20-180P; g)10-240P; h) 15-240P; i) 20-240P.</i>	86
Figura 37	<i>Respuesta de las películas con NV-MD-SZnO a diferentes concentraciones de gas H₂S a 34 °C y activado con luz UV de forma intermitente.</i>	89

Figura 38 *Prueba de estabilidad a largo plazo del detector 15-240P.* 91

Figura 39 *Patrones de difracción de las NV-CZnO y las NV-MD-SZnO después de las pruebas de detección de gas H₂S.*..... 92

Figura 40 *Mecanismo de detección de gas de las nano y microestructuras de ZnO (ciclo de detección y recuperación).* 95

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

**Fabricación de un Detector de H₂S Utilizando ZnO Nanoestructurado Sobre
Sustrato de ITO/PET**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Resumen

En este trabajo de investigación se fabricó un detector a base de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato de ITO/PET, sensible al gas H₂S a 34 °C. La síntesis combinó las técnicas sol-gel, depósito por centrifugado y serigrafiado y la síntesis hidrotérmica (con la variación del contenido de ZnO y el tiempo).

Los nanomateriales de ZnO fueron caracterizados, identificando el efecto de la síntesis hidrotérmica en las propiedades del ZnO. Se observó un aumento del tamaño promedio de cristal de 22.29 hasta 42.47 nm, con orientación preferencial axial. Los diámetros de los nanomateriales aumentaron de 68.3 a 1100.8 nm, causando la reducción de la banda de energía prohibida, de 3.23 a 2.68 eV. Otro efecto fue la disminución de la resistividad de 6.73×10^7 a 5.30×10^3 Ohm-m.

La evaluación del detector de ZnO se realizó mediante pruebas estáticas de detección de gas H₂S a 34 °C, con concentraciones desde 15 hasta 500 ppm. Se usó un LED UV (390 nm) para limpiar la superficie del ZnO durante la recuperación. El detector de ZnO demostró una sensibilidad directamente proporcional a las concentraciones de gas H₂S con una respuesta desde 4.30 % hasta 20.46 %, sin utilizar una temperatura de operación mayor a los 200 °C como los detectores convencionales. Propiedades como el tamaño de cristal menor a 30 nm, orientación preferencial axial, diámetro nanométrico (145.6 nm) y menor resistividad en la película (7.58×10^3 Ohm-m), mejoraron la sensibilidad del detector de ZnO a 34 °C.

Palabras claves: Nanovarillas de ZnO, Sol-gel/centrifugado/hidrotermal, Detección de gas H₂S, Wurzita hexagonal.

Abstract

In this research, a detector based on ZnO nanorods was fabricated onto ITO/PET substrate, sensitive to H₂S gas at 34°C. The synthesis combined sol-gel techniques, spin-coating, screen printing, and hydrothermal synthesis, with variations in ZnO content and reaction time.

The ZnO nanomaterials were characterized, identifying the effect of hydrothermal synthesis on their properties. An increase in the average crystal size from 22.29 to 42.47 nm was observed, with preferential axial orientation. The diameters of the nanomaterials grew from 68.3 to 1100.8 nm, causing a reduction in the bandgap energy from 3.23 to 2.68 eV. Another effect was the decrease in resistivity from 6.73×10^7 to 5.30×10^3 Ohm-m.

The ZnO detector was evaluated through static H₂S gas detection tests at 34°C, with concentrations ranging from 15 to 500 ppm. A UV LED (390 nm) was used to clean the ZnO surface during the recovery phase. The ZnO detector exhibited sensitivity directly proportional to H₂S gas concentrations, with a response ranging from 4.30 % to 20.46 %, without requiring an operating temperature above 200 °C as conventional detectors. Properties such as a crystal size below 30 nm, preferential axial orientation, nanometric diameter (145.6 nm), and lower film resistivity (7.58×10^3 Ohm-m) enhanced the sensitivity of the ZnO detector at 34°C.

Keywords: ZnO Nanorods, Sol-gel/Spin-coating/Hydrothermal, H₂S Gas Detection, Hexagonal Wurtzite.

Capítulo I

Introducción

En las actividades de producción y la vida cotidiana se generan gases tóxicos, los cuales son nocivos para el medio ambiente y la salud humana (T. Li et al., 2022). Entre los gases tóxicos más peligrosos se encuentran el monóxido de carbono (CO), el dióxido de azufre (SO₂), el dióxido de nitrógeno (NO₂) (Viter & Iatsunskyi, 2019), el amoníaco (NH₃), (Sambasevam et al., 2023) y el sulfuro de hidrogeno (H₂S), el cual es un gas letal, sólo superado por el CO como causa de muerte por inhalación (Georgiadis et al., 2020). Por tal razón, el monitoreo de estos gases es imperativo para mejorar la calidad de vida de los seres humanos en términos de identificación – gestión de enfermedades y protección ambiental (Sha et al., 2022). Una solución innovadora para combatir la contaminación del aire, es el uso de detectores de gas a base de óxidos metálicos semiconductores (SMOX), los cuales permiten tomar medidas proactivas para proteger a las personas y el medio ambiente (Sharma et al., 2024). Estos detectores de gas SMOX, son los más utilizados en el mundo, debido a que son económicos, tienen una sensibilidad de menos de 1 parte por millón (ppm) y métodos de fabricación sencillos. Otros semiconductores utilizados son a base de carbono y polímeros (T. Li et al., 2022). Entre los SMOX más utilizados se encuentran el óxido de cobre (CuO), óxido de estaño (SnO₂), óxido de níquel (NiO), óxido de indio (In₂O₃), óxido de tungsteno (WO₃) y óxido de zinc (ZnO) (Y. Yoon et al., 2022). Este último, el de ZnO, es un semiconductor tipo n, fácil de obtener y de bajo costo, tiene una banda de energía prohibida de ~ 3.37 eV, energía de enlace de excitones de 60 meV, movilidad electrónica de 400 cm² V⁻¹s⁻¹ (Crispi & Neri, 2022), transparencia en la región visible y reflectividad en la región infrarroja (Habibi et al., 2020). Estas características hacen posible su uso en dispositivos electrónicos como celdas solares, diodos emisores de luz, dispositivos piezoeléctricos y detectores de gas, por mencionar algunos (C. N. Wang et al., 2020). Existen dos enfoques para sintetizar nanoestructuras de ZnO (NE-ZnO), el método de arriba hacia abajo (Top-down) y el método de abajo hacia arriba (Bottom-up) (Kaur et al., 2020). En el enfoque de arriba hacia abajo, los materiales en bulto se descomponen en partículas finas. Se emplean rutas físicas como litografía, pulverización catódica, evaporación térmica, ablación con

láser y grabado químico. Una desventaja de esta técnica, es que causa imperfecciones en la estructura superficial del material (Dadkhah & Tulliani, 2022). Por otro lado, el enfoque de abajo hacia arriba, promueve el autoensamble de los átomos en bloques que forman nanomateriales con tamaño, morfología y composición química definidos. Los métodos más usados son en fase líquida, tales como reducción química, reducción biológica, rociado pirolítico, coprecipitación, sol-gel e hidrotérmico (Vaseghi & Nematollahzadeh, 2020). Con los métodos antes mencionados, se obtienen diferentes morfologías de ZnO, incluidas las de dimensión cero (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D) (Kaya et al., 2020). Entre las NE-ZnO 1D se encuentran las nanovarillas (Alev et al., 2020), nanoalambres (Sultana et al., 2020) y nanotubos (Vijayakumar et al., 2020). Estas morfologías poseen mejores características químicas en la superficie, atribuidas a la restricción de tamaño en dos dimensiones, lo que promueve un incremento en la relación superficie-volumen y cristalinidad de las NE-ZnO (Nikolic et al., 2020). En este sentido, el proceso hidrotérmico produce un crecimiento uniforme y modula la morfología del nanomaterial de ZnO hacia una estructura similar a una varilla hexagonal (Sutradhar et al., 2020). La síntesis hidrotérmica consta de dos pasos. El primer paso, es el depósito de la capa de semilla de ZnO en el sustrato mediante técnicas como centrifugado, inmersión u otros métodos, y el segundo paso, es el crecimiento de las NE-ZnO sobre la capa semilla (Ahmadpour et al., 2022). La temperatura de crecimiento oscila entre 80 y 100 °C, mientras que el tiempo de síntesis está en un rango de 1 y 4 h (S. Shahzad et al., 2021). Las películas o capas semilla deben estar depositadas en un sustrato rígido o flexible. Entre los sustratos flexibles se encuentran poliimida (PI), polietileno naftaleno (PEN), poliéter sulfona (PES), poliéter éter cetona (PEEK), policarbonato, polidimetilsiloxano (PDMS) y polietileno tereftalato (PET) (Y. Yoon et al., 2022). Los detectores de gas basados en NE-ZnO requieren altas temperaturas de operación para activar la superficie y aumentar la reactividad hacia un gas objetivo; sin embargo, estas condiciones afectan la estabilidad, la vida útil del detector y limitan la detección de gases inflamables o explosivos. Otro inconveniente es la posible interferencia de las moléculas de agua presentes en la atmósfera, que pueden ser quimisorbidas en la superficie del ZnO (Franco et al., 2022). Con el fin de mitigar estas desventajas en la detección de gases, se han realizado

modificaciones en la superficie, así como el dopaje y la fotoactivación con luz UV de las NE-ZnO, mejorando la sensibilidad y selectividad a temperatura ambiente (Nikolic et al., 2020). Una fuente de activación económica son los diodos emisores de luz UV (LED-UV), los cuales producen fotones de luz UV que activan la superficie de un detector. Este proceso se realiza con un consumo de energía de decenas de milivatios que es menor al consumo de una lámpara UV. Con lo cual, se mejora la sensibilidad de los detectores a temperatura ambiente (Espid & Taghipour, 2017).

Por lo anterior, en este trabajo doctoral se fabricó un detector de gas basado en películas con NE-ZnO sobre un sustrato de ITO/PET para la detección del gas H₂S a 34 °C. La fabricación de películas con NE-ZnO se realizó en tres etapas. En la primera etapa se sintetizó la capa semilla de ZnO por el método sol-gel a 60 °C. La segunda etapa fue el depósito de tres ciclos de la capa semilla sobre el sustrato ITO/PET por las técnicas de centrifugado y serigrafiado a 32 °C. El último paso consistió en el crecimiento hidrotérmico de NE-ZnO a 90 °C. Con las películas con capa semilla por centrifugado se crecieron nanovarillas de ZnO (NV-CZnO) y de las películas por serigrafiado se obtuvieron nanovarillas, nano y microdiscos de ZnO (NV-MD-SZnO).

Las películas con NV-CZnO y NV-MD-SZnO fueron caracterizadas. El análisis estructural de las películas reveló la estructura cristalina de ZnO en su fase wurtzita hexagonal, con crecimiento preferencial en el plano (002), y tamaños de cristal promedio entre 22 y 42 nm. El análisis morfológico mostró nano y microestructuras hexagonales con forma de varillas y discos, con dimensiones promedio en un rango de 68 a 1100 nm. Las películas presentaron una rugosidad superficial (RMS) entre 177 y 219 nm. En el análisis óptico se observó la banda de absorción en la región ultravioleta característica del ZnO en bulto. Las películas tuvieron adherencia clasificación 4B y sus espesores promedio oscilaron en el rango de 2550 a 5397 nm. También se obtuvo la resistividad, cuyo valor promedio se mantuvo entre 5.30×10^3 y 6.73×10^7 Ohm-m. Por último, se midió la resistencia eléctrica de los detectores de ZnO durante la exposición al aire y al gas H₂S a 34 °C. Se comparó la respuesta de los detectores de ZnO en presencia de 15 hasta 500 ppm de gas H₂S. Posterior a la exposición al gas H₂S, se utilizó un LED-UV para activar el detector de ZnO durante la etapa de recuperación. Este proceso aceleró la adsorción/desorción de moléculas de H₂O y H₂S de la superficie del ZnO, lo que permitió

que la resistencia eléctrica del detector retornará a su estado inicial. El consumo de energía nominal de LED-UV es de 55 mW. La respuesta de los detectores con NV-CZnO fue directamente proporcional desde 2.17 hasta 20.19 % y para los detectores con NV-MD-SZnO fue desde 1.88 hasta 14.35 %. En términos generales, el desempeño superior de los detectores con NV-CZnO se atribuyó a su tamaño promedio de cristal más pequeño, al crecimiento sobre el plano (002), al diámetro más esbelto de las nanovarillas, a la rugosidad de la superficie y a una menor resistividad. Los resultados confirmaron que los detectores de ZnO fabricados son sensibles a diferentes concentraciones del gas H₂S a 34 °C. La metodología antes mencionada es reproducible y viable para el desarrollo de detectores de gas H₂S.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo II

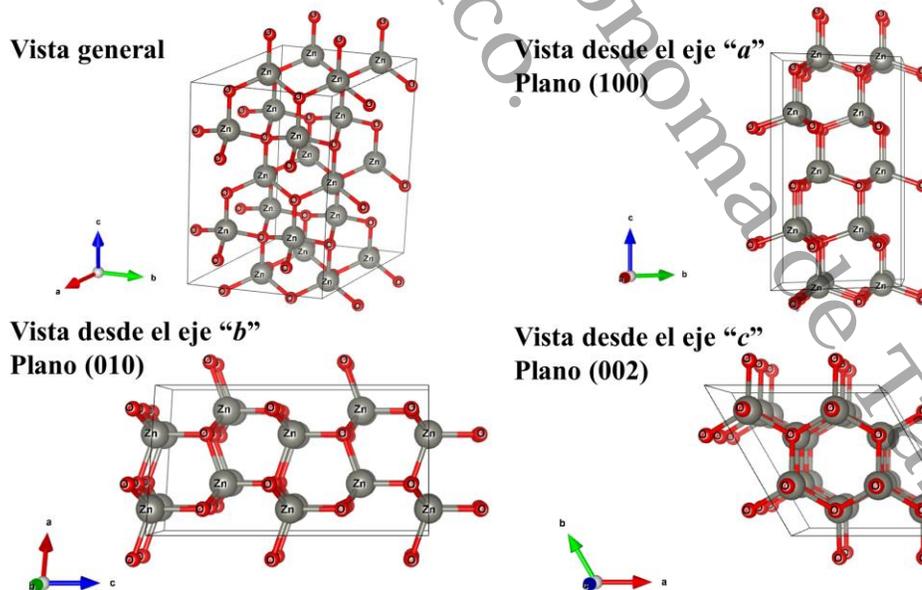
Marco Teórico

2.1. Características y Propiedades del Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO es un semiconductor compuesto, donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa, corresponde al enlace covalente sp^3 . La forma cristalina más común del ZnO es la estructura wurtzita hexagonal, ya que es termodinámicamente estable debido a su ionicidad (Özgür et al., 2018). La estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal definida por un parámetro de red del plano basal a y el parámetro de red axial c , con una relación de $c/a = 1.633$ en la estructura ideal (Miao & Liu, 2015). La Figura 1 muestra el modelo de esferas y bastones de la estructura cristalina tipo wurtzita hexagonal de ZnO, construida con VESTA™ (Momma & Izumi, 2011), en la que se observa la configuración de enlace tetraédrico.

Figura 1

Arreglo de átomos de Zn y O de la estructura wurtzita hexagonal de ZnO.



El ZnO es un compuesto químico que se presenta en forma de cristales hexagonales incoloros o un polvo blanco, sin olor, insoluble en agua y alcoholes. Es un material termocrómico, que cambia a un color amarillo cuando se calienta, mientras que al

enfriarse vuelve a ser blanco. Las propiedades eléctricas del ZnO se modulan mediante la adición de diferentes elementos de la tabla periódica. Del grupo III (Ga, Al, In), grupo IV (Sn), grupo V (N, P y As), grupo VI y metales de transición (Co, Fe, Ni y Mn) (Tudose et al., 2019). El ZnO es un semiconductor tipo n, con una banda de energía prohibida de ~ 3.37 eV, energía de enlace del excitón de ~ 60 meV y movilidad electrónica de $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Franco et al., 2022). Las propiedades físicas, químicas y piezoeléctricas del ZnO, están relacionadas con su tamaño, forma, morfología y cristalinidad. De las cuales, las nanoestructuras 1D de ZnO son las más investigadas, debido a que tienen mayor relación área superficial-volumen y sensibilidad. Otro parámetro importante del ZnO es la resistividad, la cual depende de las condiciones de síntesis, la estructura de los materiales y el grosor de las películas, tomando valores en un rango de 10^{-5} a 10^8 Ohm-cm (Nunes, Pimentel, Santos, et al., 2019a). Por su propiedades físicas y químicas, las NE-ZnO tienen diversas aplicaciones. Algunas de ellas en dispositivos fotoelectrónicos, electrónicos, de ondas acústicas superficiales, emisores de campo, detectores, láseres UV y celdas solares, por mencionar algunos (Basnet & Chatterjee, 2020).

2.2. Métodos Convencionales para la Síntesis de Nanomateriales de ZnO

La síntesis de nanomateriales para la creación de nanoestructuras se realiza mediante dos enfoques, identificados como el enfoque de arriba hacia abajo (Top down) y el enfoque de abajo hacia arriba (Bottom up). En el enfoque de arriba hacia abajo, el material en bulto se reduce a tamaño nanométrico mediante diferentes métodos físicos. Incluye métodos como molienda mecánica, evaporación térmica y ablación láser. El principal problema con este enfoque es que cambia la química de la superficie y las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas (Jamkhande et al., 2019). De estos métodos físicos, con la molienda mecánica se han sintetizado nanopartículas de ZNO (NP-ZnO) con tamaños de cristal en el rango de 20 a 30 nm. Otro método es el depósito físico de vapor, con el que se fabricaron nanocables de ZnO con un espesor de 5 a 20 nm, así como nanoflores y nanovarillas. También se han obtenido nanovarillas y nanoagujas a 450 °C por medio de la evaporación térmica, con diámetros en el rango de 19 a 27 nm (Raha & Ahmaruzzaman, 2022).

Por otro lado, en el enfoque de abajo hacia arriba (Bottom up), las nanopartículas se crean a partir de la unión de bloques más pequeños como átomos. Se utilizan procesos químicos y biológicos para fabricar materiales nanoestructurados, como polvos, películas y recubrimientos. Los principales métodos de síntesis son: sol-gel, rociado pirolítico, autoensamblaje, depósito químico de vapor, precipitación, hidrotérmica y biosíntesis. Con estos métodos se controlan el tamaño de partícula, la forma y la distribución de tamaños (Nunes, Pimentel, Santos, et al., 2019b). La síntesis química húmeda es el método más utilizado para producir NE-ZnO. Este método es escalable, rentable y eficiente energéticamente. Se obtienen NE-ZnO sin catalizador con un control del crecimiento y la morfología (Davis et al., 2019).

La síntesis hidrotérmica y solvotérmica implican la fabricación de materiales en condiciones acuosas y no acuosas calentadas, respectivamente. Los parámetros de síntesis afectan la estructura, morfología, composición y ensamblaje de las NE-ZnO resultantes. Se han sintetizado NP-ZnO fotoluminiscentes verdes utilizando la técnica hidrotérmica. Con la técnica solvotérmica se sintetizaron nanopartículas de GaInZnO para transistores activados por electrolitos. Otro método de síntesis química, es el depósito químico de vapor, con el que se han obtenido NP-ZnO y nanoparedes de ZnO fotoluminiscentes verdes, con un crecimiento heterogéneo (Jin & Jin, 2019).

2.3. Síntesis de Nanomateriales de ZnO por el Método de Sol-Gel

El método sol-gel es una de las técnicas más versátiles para la síntesis de películas delgadas, que implica la formación de una solución coloidal "sol" en una fase sólida "gel". Esta técnica tiene ventajas sobre otras técnicas de depósito, incluido el control de la composición, homogeneidad y cristalización en un rango de 50-70 °C (Islam et al., 2019). Además de que es un método simple y económico, recubre una mayor área en un corto tiempo y con menor consumo de energía (Al-Asedy et al., 2018). Este método es uno de los más usados para preparar la capa semilla de ZnO, ya que permite el control de la orientación de los cristales. Durante el proceso sol-gel, ocurre la transformación de las sales de zinc en solución a un depósito sólido, utilizando un sol o un gel como paso intermedio a 50-100 °C (Basinova et al., 2019). En la Figura 2 se muestra el proceso para la fabricación de películas por sol-gel. Las propiedades de las películas de ZnO

dependen de tres factores: 1) Procedimiento de preparación de la solución precursora; 2) Método y las condiciones de depósito; y 3) tratamiento de térmico (pre y post). En el caso de la cerámica densa, el xerogel recibe un tratamiento térmico (Znaidi, 2010), (Demes et al., 2016).

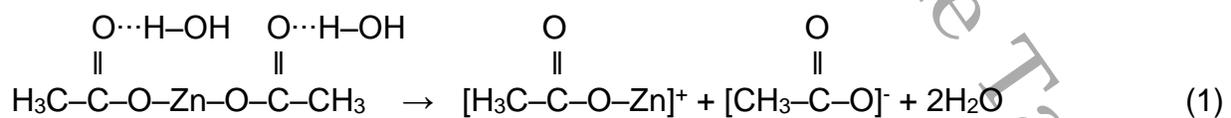
Figura 2

Proceso sol-gel para la obtención de películas de ZnO.

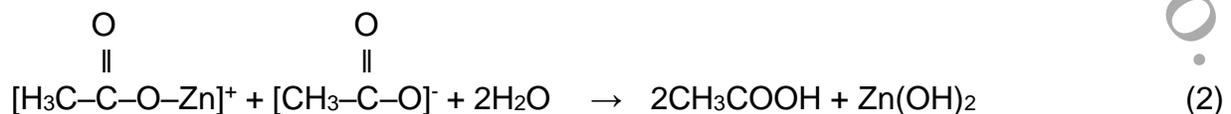


Nota. Adaptado de "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review" (p. 20), por L. Znaidi, 2010, *Materials Science and Engineering: B*, 174(1).

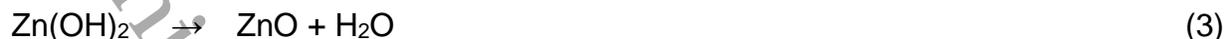
A continuación, se presentan las reacciones principales del proceso sol-gel (Maia et al., 2015). Primero, el acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se disocia en monoacetato de zinc ($(\text{CH}_3\text{COOZn})^+$) y iones acetato en la solución alcohólica (Ecuación 1).



Durante el depósito, las moléculas de agua y los iones producidos se adsorben en el sustrato, el $(\text{CH}_3\text{COOZn})^+$ se hidroliza formando hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) y ácido acético (CH_3COOH), el cual se evapora en el secado (Ecuación 2).



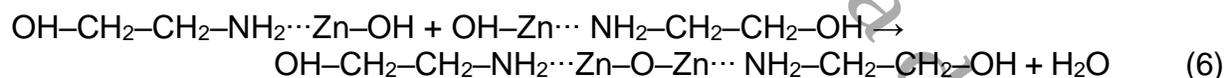
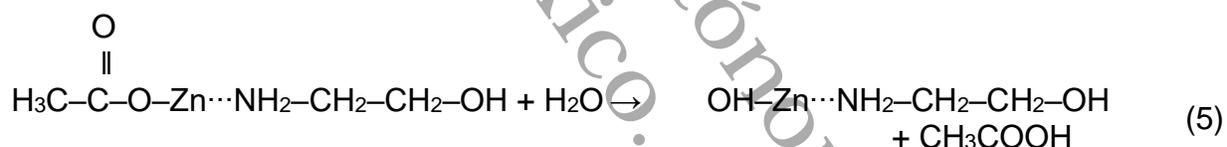
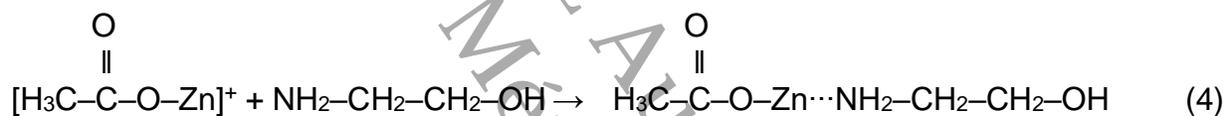
El ZnO se forma por condensación, a temperaturas entre 100-300 °C (Ecuación 3).



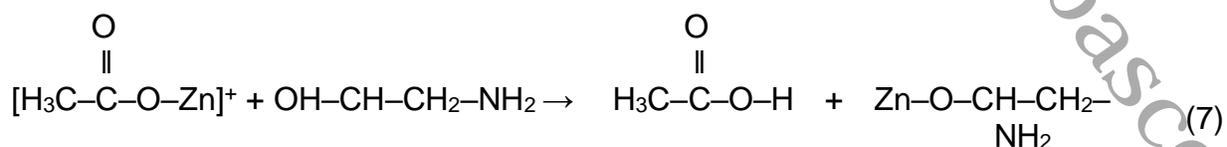
Una de las soluciones precursoras más empleadas, es la mezcla de $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y monoetanolamina (MEA, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) en etanol absoluto, para obtener películas delgadas de ZnO (Guillemin et al., 2015).

La adición de la MEA mejora la condensación, ya que es un agente quelante y estabilizador. La MEA evita la precipitación del Zn(OH) y promueve la unión de los átomos de Zn, ya que los aminoalcoholes aumentan la solubilidad de las sales organometálicas de Zn (Marin et al., 2016).

La interacción entre la MEA y el $(\text{CH}_3\text{COOZn})^+$ a través del grupo amino (NH_2) favorece las reacciones de hidrólisis y policondensación de las especies de Zn (Ecuaciones 4-6).



Por otro lado, la MEA reacciona con el $(\text{CH}_3\text{COOZn})^+$ mediante el grupo hidroxilo lo que genera subproductos (Ecuación 7).



2.4. Depósito de una Capa Semilla de ZnO por la Técnica de Centrifugado y Serigrafiado

Los métodos para el depósito de películas delgadas o gruesas se dividen en dos grupos según la naturaleza del proceso de depósito, químico o físico.

Entre los métodos físicos más usados para el depósito de películas delgadas está el depósito por haz molecular epitaxial (MBE) y el depósito físico de vapor (PVD). También se han utilizado métodos químicos como el depósito de capas atómicas (ALD) y el depósito químico de vapor (CVD) (Benelmekki & Erbe, 2019). Otros métodos de depósito físico son el pulverizado (sputtering), por láser pulsado (PLD), por arco catódico (arc-PVD) y por serigrafiado (screen printing). Con respecto a los métodos de depósito químico, otras técnicas utilizadas son Langmuir-Blodgett, por placas, por centrifugado (spin coating) y por inmersión (dip coating) (Mbam et al., 2019). Las películas o capas semilla se pueden depositar en diversos tipos de sustratos rígidos o flexibles. En el mercado existen diversos tipos de sustratos rígidos como la alúmina, cuarzo, silicio, vidrio y vidrio sódico cálcico (Sopiha et al., 2018) y sustratos flexibles como poliimida (PI), polietileno tereftalato (PET), polietileno naftaleno (PEN) y polidimetil siloxano (PDMS) (Costa et al., 2019). Los sustratos rígidos o flexibles pueden estar recubiertos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de estaño dopado con indio (ITO) y óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) (Ahmadpour et al., 2022). De estos, el PET es ligero, flexible, durable y económico, y con el recubrimiento conductivo de indio óxido de estaño (PET/ITO), se mejora el sustrato e impide que el PET reaccione con la capa activa (Soudi et al., 2021). Una vez sintetizada la solución precursora, se deposita sobre el sustrato. Para ello, el depósito por centrifugado es una técnica de depósito simple y reproducible. En el depósito por centrifugado, se coloca una gota de fluido en el sustrato y se rota a una velocidad programada (500-6000 rpm). El material se extiende hasta el borde del sustrato debido a la fuerza centrífuga y la evaporación del solvente crea una capa delgada del material sobre el sustrato. Las características del material como viscosidad, velocidad de secado, concentración, tensión superficial y la velocidad del método de centrifugado, determinan el espesor y las propiedades de la película. Las cualidades de las películas depositadas se rigen por aspectos que incluyen la velocidad de rotación máxima, la aceleración y la emisión de vapores. El aparato que se utiliza para el depósito

por centrifugado, se conoce como centrifugadora o rotadora (spin coater o spinner). Donde el fluido se extiende hasta los extremos de la superficie de depósito, el giro continúa hasta que se obtiene el espesor de película óptimo. La solución depositada es volátil y al mismo tiempo que gira se evapora. Como resultado, la capa delgada o capa semilla se produce tan rápido como la velocidad angular de rotación. El espesor de la película también se ve afectado por la concentración de la solución precursora (Sankapal et al., 2023). Otro de los métodos de depósito más usado, es por serigrafado, donde la tinta de impresión se transfiere a un sustrato a través del espacio abierto de una plantilla de malla reforzada. La tinta de impresión consta de material funcional y vehículo orgánico (aglutinante y disolvente). La adherencia y compactación de las películas depende de la selección del aglutinante y el tiempo de secado. Esta tecnología es económica y versátil para depositar sobre cualquier sustrato, permite depositar la capa activa sobre cualquier otra capa como calentador, dieléctrica y es escalable a la producción industrial. El depósito por serigrafado, se usa en fabricación de detectores químicos robustos y económicos (Manjunath et al., 2020). Se ha investigado el uso de una capa de semilla de ZnO para facilitar el crecimiento de NE-ZnO como las nanovarillas de ZnO. Estas NE-ZnO, tienen propiedades optoelectrónicas y se usan como fotoelectrodo, fotocatalizador, detector de gas, pantalla plana, entre otros (Xu et al., 2020). La capa semilla de ZnO tiene tres funciones: 1) Reducir el desajuste de la red entre las NE- ZnO y el sustrato; 2) Crear puntos de nucleación de ZnO en la superficie del sustrato; y 3) Facilitar el crecimiento perpendicular de NE-ZnO sobre el sustrato (Toe et al., 2019). Con la capa semilla depositada y el posterior crecimiento de nanoestructuras entre dos electrodos metálicos, se fabrica un dispositivo simple de detección de gas (Kaur et al., 2020).

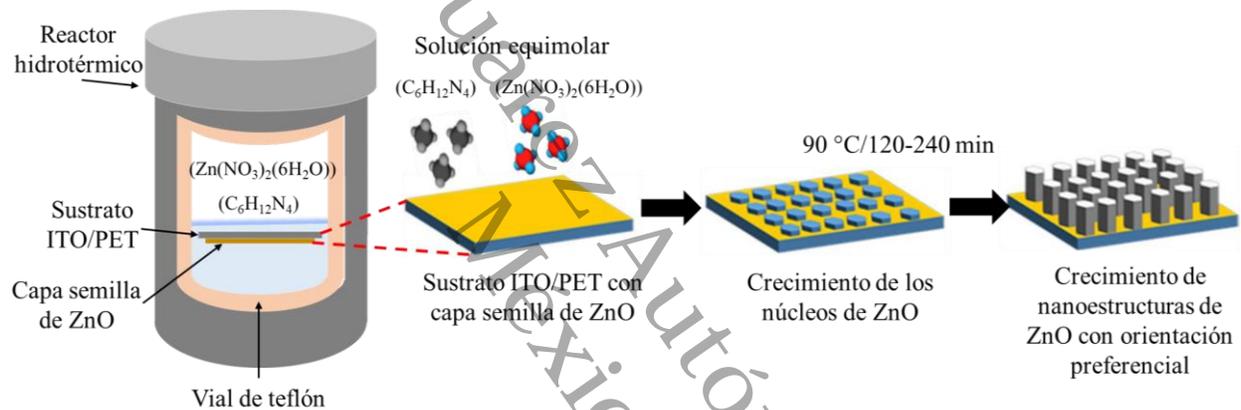
2.5. Proceso de Síntesis Hidrotérmica de NE-ZnO

La síntesis hidrotérmica es un proceso que crea un crecimiento uniforme de los nanomateriales de ZnO. En el cual, la temperatura de crecimiento está relacionada con la cristalinidad y tamaño de los materiales. Por ello, el proceso hidrotérmico se realiza en un rango de temperatura de 80 a 100 °C, con el que se sintetizan materiales 1D monocristalinos sobre diversos sustratos (S. Shahzad et al., 2021). En la síntesis de NE-ZnO se utilizan soluciones acuosas equimolares de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y

hexametilentramina - HMTA ($C_6H_{12}N_4$). En este caso, el $(Zn(NO_3)_2)(6H_2O)$ es la fuente de iones Zn^{2+} , mientras que el HMTA es una base débil que aporta la cantidad requerida de iones OH^- . La concentración del precursor de Zn determina la cantidad de NE-ZnO por unidad de área. Otros factores como el tiempo de crecimiento, la temperatura y el pH, determinan la relación de aspecto longitud/diámetro (L/D) (Gerbreder et al., 2020). En la Figura 3 se presenta un esquema del crecimiento de NE-ZnO por el proceso hidrotérmico.

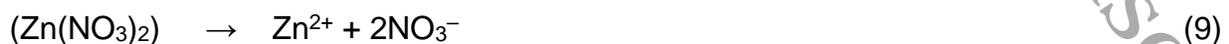
Figura 3

Proceso hidrotérmico para la obtención de NE-ZnO.



Nota. Adaptado de "A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations" (p. 4), por S. Boubenia, A. S. Dahiya, G. Poulin-Vittrant, F. Morini, K. Nadaud y D. Alquier, 2017, *Scientific reports*, 7.

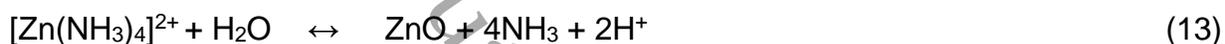
Las reacciones químicas de la síntesis hidrotérmica, inician con la hidrólisis del $(Zn(NO_3)_2)$ y el HMTA para producir formaldehído (CH_2O), amoníaco (NH_3) y iones Zn^{2+} , como se observa en las Ecuaciones 8 y 9 (Boubenia et al., 2017), (Worasawat et al., 2018).



Después, los iones Zn^{2+} reaccionan con el HMTA y el NH_3 , promoviendo la formación de complejos Zn (II) con carga positiva (Ecuaciones 10 y 11), así como complejos Zn (II) con carga negativa (Ecuación 12).



Antes de la formación de la nanoestructura, los complejos de Zn (II) existen como $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ o $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Debido a la condensación de los complejos de Zn (II) se forman las NE-ZnO (Ecuaciones 13-15).



2.6. Clasificación de los detectores Químicos de Acuerdo a la IUPAC

La forma genérica de un detector contiene un receptor y un transductor. El receptor está provisto de un material o de un sistema de materiales sensibles. Este material cambia sus propiedades al interactuar con un gas. Donde las propiedades que cambian son la función de trabajo, constante dieléctrica, potencial del electrodo, masa, o emite calor o luz. Por otra parte, el transductor es un dispositivo para transformar dicho efecto en una señal eléctrica (respuesta del detector) (Yamazoe & Shimano, 2019). Desde hace varias décadas, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) estableció la clasificación de los detectores químicos. La definición de detector químico es que es un dispositivo que transforma información química en una señal analíticamente útil. Se utiliza para medir desde la concentración de un componente de muestra específico hasta el análisis de la composición total. Los detectores químicos se clasifican con base en el principio de funcionamiento del transductor de la siguiente forma (Fazio et al., 2021):

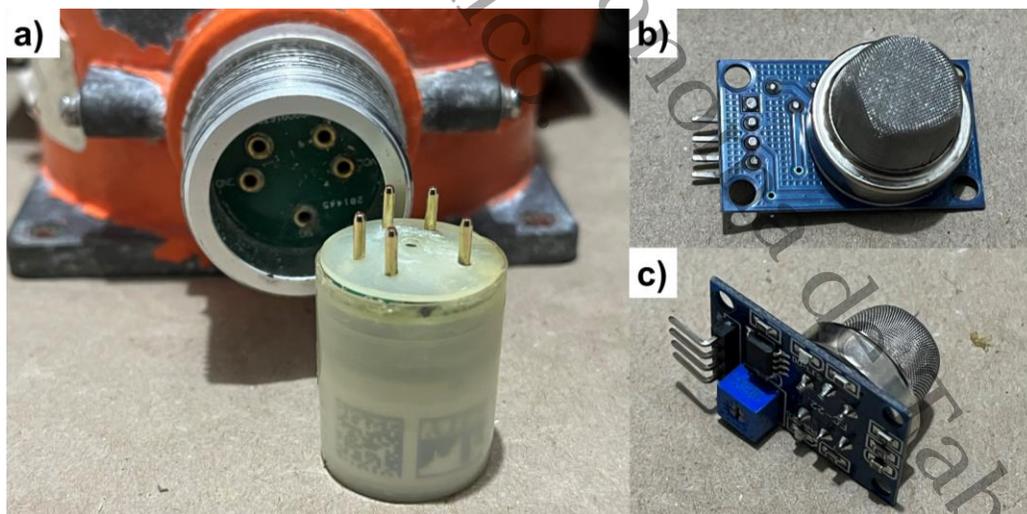
- a. Ópticos (dispersión de luz, efecto optotérmico, índice refractivo, absorbancia, reflectancia, luminiscencia y fluorescencia).

- b. Electroquímicos (transistor de efecto de campo químicamente sensibilizado (CHEMFET), detectores voltamétricos, detectores potenciométricos, detectores de gas potenciométricos y electrolito sólido.
- c. Eléctricos (Detector a base de óxidos metálicos semiconductores, detectores de permisividad eléctrica, detectores de conductividad electrolítica y detectores a base de semiconductores orgánicos)
- d. Sensibles a la masa (dispositivos piezoeléctricos y dispositivos de ondas acústicas de superficie)
- e. Dispositivos termométricos.
- f. Dispositivos magnéticos.
- g. Otras propiedades físicas

La apariencia de algunos tipos de detectores de gas diseñados comercialmente, se muestra en la Figura 4.

Figura 4

Detectores de gases comerciales: a) Detector electroquímico; b-c) Detector eléctrico (a base de SMOX).



2.7. Parámetros de Operación de Detectores Eléctricos Fabricados con SMOX

En un detector de gas, la sensibilidad está relacionada con el cambio en los parámetros como la resistencia eléctrica, conductancia, reflectancia, capacitancia y absorbancia óptica. Estos parámetros por lo regular tienen un valor antes y otro diferente después de

interactuar con las moléculas de un gas específico. En el caso de un detector de gas eléctrico a base de óxidos metálicos semiconductores (SMOX), se considera la resistencia eléctrica como un parámetro físico que cambia al estar expuesto al aire ambiental y al gas objetivo (Viter & Iatsunskiy, 2019). Por lo tanto, la respuesta del detector (S) se obtiene de una relación entre la resistencia eléctrica del detector expuesto al aire ambiental (R_{aire}) y la resistencia eléctrica del detector expuesto al gas específico (R_{gas}), la G es la conductancia eléctrica (Ecuación 16) (Bârsan et al., 2020) o puede estar dado en porcentaje (Ecuación 17) (Hsu et al., 2021).

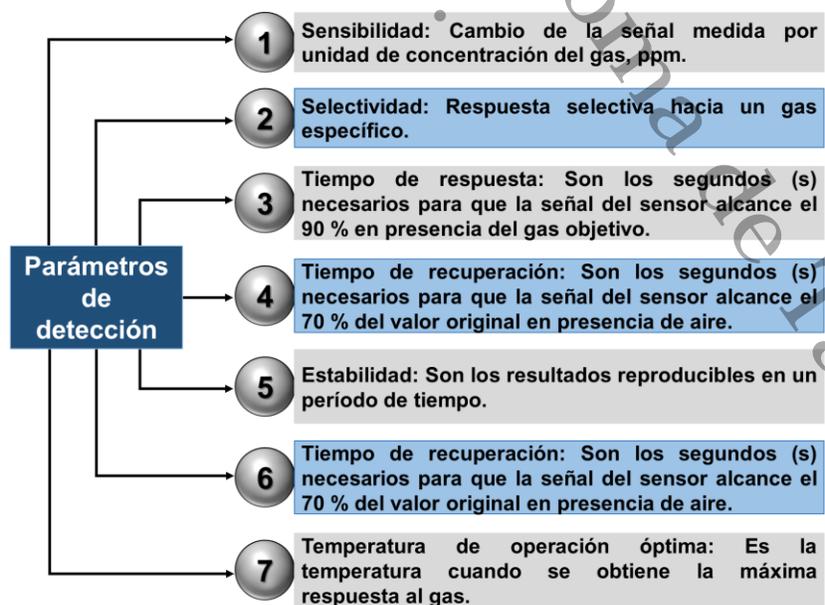
$$S = \frac{R_{aire}}{R_{gas}} = \frac{G_{aire}}{G_{gas}} \quad (16)$$

$$S = \frac{(R_{aire} - R_{gas})}{(R_{aire})} * 100 \% \quad (17)$$

Es importante cuidar la operación de los detectores de gas eléctricos y para ello, se mide su funcionamiento basado en una serie de parámetros relacionados con el proceso de detección de gases, los cuales se presentan en la Figura 5 (Kaur et al., 2020).

Figura 5

Esquema de los parámetros de detección de un detector.



La sensibilidad del detector se puede mejorar mediante el dopado con metales, la funcionalización con metales nobles, dopaje con nanoestructuras de carbono, la integración con otras nanoestructuras de semiconductores, la activación por luz UV y la irradiación con haz de electrones (Bhati et al., 2020).

2.8. Características de los Nanomateriales Utilizados en los Detectores de Gas

Los detectores de gases SMOX son dispositivos simples, compactos y duraderos, que detectan la presencia en la atmósfera de diversos gases tóxicos y explosivos. Estos detectores son fáciles de fabricar y su producción es económica. Los principios de operación están basados en procesos de adsorción-desorción y reacciones catalíticas. Estas reacciones ocurren en la superficie de los SMOX y van acompañadas de un intercambio electrónico entre las partículas adsorbidas y la superficie del SMOX. Debido a estas reacciones, ocurre una disminución o aumento de la resistencia eléctrica en la capa sensible al gas, que es proporcional a la concentración del gas de prueba. Los detectores de gas basados en SMOX se fabrican con películas sensibles al gas con un tamaño inferior a 100 nm. Algunas características requeridas en los nanomateriales utilizados en los detectores de gas basados en SMOX y que mejoran la sensibilidad, el tiempo de respuesta y recuperación, al interactuar con un gas específico son las siguientes (Yamazoe & Shimano, 2019), (Korotcenkov, 2020):

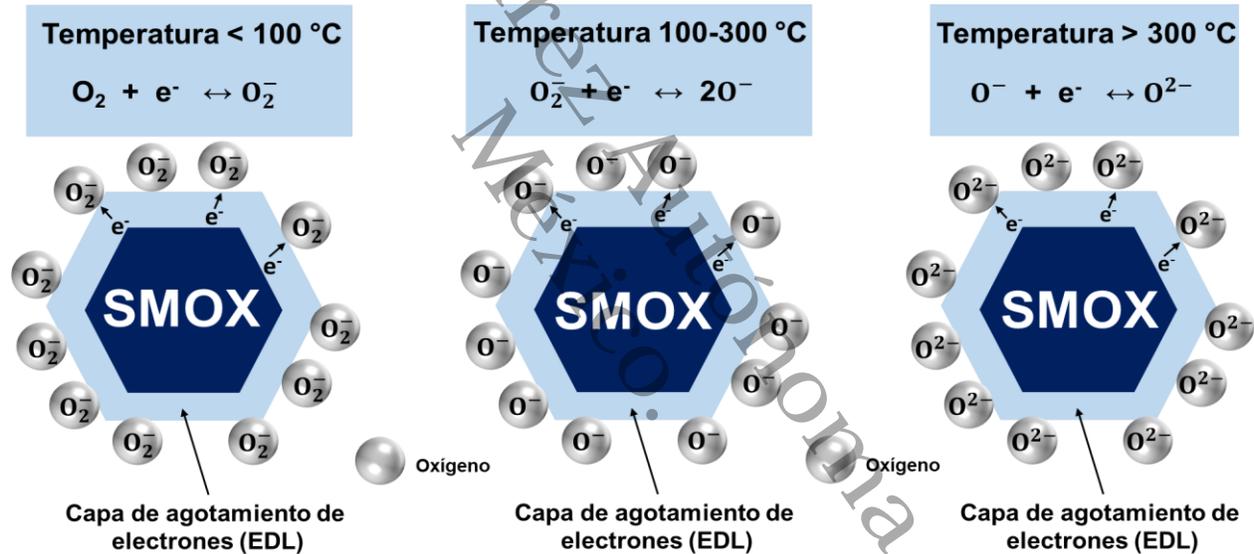
- Combinación de propiedades electrofísicas, químicas y catalíticas.
- Tamaños de cristal en un rango de 20 a 30 nm, para mejorar su sensibilidad.
- Porosidad y permeabilidad a los gases, con una superficie activa, para lograr una mayor sensibilidad, selectividad y la durabilidad.
- No estar aglomerados, de lo contrario, se forman zonas “muertas” o cerradas inaccesibles al gas.
- Los sensibilizantes deben dispersarse en la matriz de los SMOX.
- Estabilidad durante la operación y dar una respuesta reproducible al gas de prueba durante un período prolongado de tiempo.

2.9. Proceso de Quimisorción de Oxígeno en la Superficie de los SMOX

El proceso de quimisorción del oxígeno (O_2) ocurre a temperatura ambiente y a temperaturas entre 100 y 500 °C. En estas condiciones, las moléculas de oxígeno son quimisorbidas y se ionizan (O_2^- , O^- y O^{2-}) al capturar los electrones de la superficie del SMOX. Este proceso de interacción entre el O_2 y el SMOX se presenta en la Figura 6. En el cual, por debajo de los 100 °C, el O_2 adsorbido captura electrones de la superficie del SMOX y se convierten en O_2^- . Mientras que en el rango entre 100 y 300 °C, el O_2^- captura electrones y se convierte en O^- .

Figura 6

Esquema de capa de agotamiento de electrones del SMOX.



Nota. Adaptado de "One-Dimensional Nanostructured Oxide Chemoresistive Sensors" (p. 6327), por N. Kaur, M. Singh, y E. Comini, 2020, *Langmuir*, 36(23).

Finalmente, a temperaturas superiores a 300 °C, existe el ion O^{2-} en la superficie del SMOX (Kaur et al., 2020). La carga negativa atrapada en estas especies de O_2 genera una capa de agotamiento de electrones (EDL) en la superficie, lo que reduce la capa de conducción del SMOX. Cuando el detector a base de SMOX se expone a gases reductores u oxidantes, cambia la densidad de los portadores de carga en la superficie

de cada grano. Esto promueve una variación en la resistencia eléctrica del SMOX, debido al cambio del espesor de la EDL (Nunes, Pimentel, Gonçalves, et al., 2019).

2.10. NE-ZnO Utilizadas en Detectores de Gas

El ZnO es un material semiconductor, el cual se sintetiza con diversas morfologías. Según el tamaño y la morfología, las NE-ZnO se dividen en cuatro categorías, dimensión cero (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D). Las NE-ZnO 0D tienen las tres dimensiones por debajo de 100 nm, como puntos cuánticos y nanopartículas. Las NE-ZnO 1D tienen dimensiones laterales entre 1 y 100 nm y longitudes de cientos de nm, e incluyen nanovarillas, nanoalambres y nanotubos. Las NE-ZnO 2D tienen un espesor menor a 100 nm, como las películas delgadas, nanohojas y nanoparedes. Las NE-ZnO 3D se organizan espacialmente de materiales 0D, 1D y 2D, con al menos una dimensión entre 1 y 100 nm, entre ellas las microesferas, dendritas, nanoracimos y nanoflores (Z. Sun et al., 2017). Estas morfologías permiten a los detectores basados en NE-ZnO que detecten gases como CO, NO₂, NH₃, H₂S, etanol, acetona, formaldehído, etc. Según las características de los materiales de ZnO utilizados, se dividen en nanomateriales de ZnO convencionales de tipo n, nanomateriales de ZnO dopados y algunos complejos de ZnO. Además, la irradiación ultravioleta o con luz visible ayuda a mejorar la sensibilidad de los detectores de gas de ZnO (Que et al., 2021). Los métodos de síntesis más utilizados en la creación de NE-ZnO para la aplicación en detectores de gas son: sol-gel, hidrotérmica, solvotérmico, precipitación, pulverizado por radiofrecuencia y evaporación térmica. De igual manera, las morfologías más usadas de ZnO son: nanovarillas, nanoalambres, nanofibras, nanohojas, nanoagujas, nanoflores y nanopartículas (Franco et al., 2022). En la Tabla 1 se enlistan algunos detectores de gas H₂S basados en NE-ZnO. Estos se clasifican de acuerdo con el método de síntesis, morfologías y la respuesta a la exposición de concentraciones de gas H₂S, desde 1 ppm hasta 600 ppm. Actualmente, continua el desarrollo de nanocompuestos de ZnO con materiales como el grafeno, polímeros conductores, perovskitas y otros más, combinando la síntesis convencional con la síntesis verde (Kang et al., 2021). De esta manera, se crearán mejores materiales para integrarlos con las tecnologías emergentes como la realidad virtual y el Internet de las nanocosas. Contribuyendo en la identificación

remota de posibles fugas de gases tóxicos y en la atención oportuna de emergencias. Asimismo, la interacción de estos detectores con dispositivos electrónicos inteligentes contribuirá a salvaguardar la integridad física del usuario.

Tabla 1

NE-ZnO aplicadas en detectores de gas H₂S.

Método de síntesis	Morfología	Respuesta del detector (S)	Concentración de gas H ₂ S(ppm)	Referencia
		S (Ecuación 16)		
Precipitación	Nanohojas	10.2	100	(M. Sun et al., 2020)
Hidrotérmica	Nanovarillas	70.0	100	(Hieu et al., 2020)
Hidrotérmica	Nanovarillas	15.9	5	(Shao et al., 2020)
Hidrotérmica	Nanohojas	113.0	100	(Z. Yu et al., 2020)
		S (Ecuación 17)		
Hidrotérmica	Microdiscos hexagonales	53.5 %	2	(Zhang et al., 2019)
Depósito químico de vapor	Nanoalambres	94.0 %	400	(Kamalianfar et al., 2019)
Hidrotérmica	Nanovarillas	0.9 %	250	(Shewale & Yun, 2020)
Precipitación	Nanovarillas	82.0 %	600	(Patil et al., 2020)
Sol-gel	Nanofibras	83.9 %	1	(Hsu et al., 2021)

Capítulo III

Justificación

Los gases tóxicos pueden causar daño a tejidos vivos, deterioro del sistema nervioso central y la muerte al ser ingeridos, inhalados o absorbidos a través de la piel u ojos. La presencia de estos gases en el entorno industrial o de la población en general, es un riesgo latente (Shaik et al., 2022). Uno de estos gases es el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es un gas incoloro, tóxico, corrosivo e inflamable. Puede dañar el sistema nervioso central en minutos (Qi et al., 2022). El H_2S se libera en forma gaseosa derivado de actividades industriales y biológicas. Las emisiones anuales de gas H_2S de las fuentes terrestres y oceánicas suman de 53 a 100 millones de toneladas métricas (Malone et al., 2017).

Los valores límite de exposición permisibles para las personas al gas H_2S de referencia, son los establecidos por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) del Departamento de Trabajo de Estados Unidos, cuyos estándares y regulaciones son un modelo a seguir por otros países (OSHA, 2021). En México, la Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS) es la que establece los valores límite de exposición a sustancias químicas contaminantes del ambiente laboral (STPS, 2014). Con base en la OSHA, el límite de exposición a corto plazo (10 minutos) y a largo plazo (8 horas) para el H_2S es de 15 ppm y 10 ppm, respectivamente. La inhalación de 1000 a 2000 ppm causan la muerte instantáneamente (Mahajan & Jagtap, 2021). Debido a la toxicidad del H_2S , 2 ppm provocan náuseas y trastornos del sueño. En el rango de 50 a 100 ppm, se produce irritación de las vías respiratorias, problemas digestivos y pérdida de apetito (Nagarjuna et al., 2021).

Bajo esta perspectiva, es muy importante el monitoreo del gas H_2S . En ese sentido, las personas tienen el sistema olfativo, que es más sensible que un detector; sin embargo, no es confiable en presencia del gas H_2S (Malone et al., 2017). Actualmente, la detección de gas H_2S se realiza con dispositivos quimiresistivos, electroquímicos y ópticos, a base de óxidos metálicos, polímeros conductivos (Duc et al., 2020), metales, carbono e híbridos (El-Shaheny et al., 2021).

Los detectores de gas convencionales de ZnO, requieren temperaturas de operación elevadas para activar las especies de oxígeno adsorbidas y aumentar la reactividad hacia el gas objetivo (Franco et al., 2022). Esta activación se produce en el rango de 300 a 500 °C, por medio de un calentador metálico, con un consumo de energía avanzado de 500 a 5000 mW (Solomatin et al., 2021). Adicionalmente, la temperatura de operación elevada provoca cambios en la microestructura del ZnO, inestabilidad, imprecisión en la detección y el riesgo de explosión con gases inflamables, (Zhu & Zeng, 2017).

Por otro lado, los detectores operados a temperatura ambiente disminuyen el consumo de energía, aumenta la vida útil del detector e incrementan la seguridad en el uso (Majhi et al., 2021). En este campo, el uso de dendritas, microestructuras porosas, nanocompositos y la activación con luz UV, mejoran la sensibilidad y tiempo de respuesta de los detectores a temperatura ambiente (Z. Li et al., 2019). Recientemente, se han fabricado detectores que se activan con LED-UV y LED-MIR (diodo emisor de luz infraroja). Tienen ventajas como el incremento de la sensibilidad y selectividad de los detectores (Swart & Motaung, 2023). En el caso de los LED-UV, producen longitudes de onda exactas a una intensidad específica, lo que aumenta la eficiencia del detector con un consumo de energía de 50 a 500 mW (Platonov et al., 2023).

Debido a lo anterior, en este trabajo se obtuvieron películas de ZnO a través de la metodología sol-gel/centrifugado-serigrafiado/hidrotérmico. Las películas se adhirieron a un sustrato de ITO/PET con crecimiento nanoestructurado de ZnO. Las películas se analizaron y se identificó la estructura cristalina, la orientación preferencial, el tamaño de cristal, el diámetro de las nanovarillas (NV-CZnO), nano y microdiscos (NV-MD-SZnO), la banda de energía prohibida, la rugosidad, el espesor y la adherencia. Las películas se probaron en la detección de 15 hasta 500 ppm de gas H₂S a 34 °C. Se uso un LED-UV para activar el detector de ZnO durante el ciclo de recuperación. Esto funciona como un pulso térmico, lo cual acelera la desorción de las moléculas de gas H₂S y el detector retorna a su estado original (resistencia eléctrica) para la siguiente prueba. Los detectores con NV-CZnO fueron ≈ 29 % más sensibles que los detectores con NV-MD-SZnO al gas H₂S a 34 °C. Las pruebas de detección demostraron que los detectores de ZnO fueron sensibles al gas H₂S y la ruta de síntesis descrita produjo las propiedades que contribuyeron a la sensibilidad de los detectores de ZnO.

Capítulo IV

Pregunta de Investigación e Hipótesis

4.1. Pregunta de Investigación

¿Cómo influyen las nanoestructuras de ZnO obtenidas mediante los métodos sol-gel, centrifugado, serigrafiado e hidrotérmico en la sensibilidad para la detección de gas H₂S a 34 °C?

4.2. Hipótesis

Las nanoestructuras de ZnO obtenidas mediante los métodos sol-gel, centrifugado, serigrafiado e hidrotérmico son sensibles y eficientes en la detección de gas H₂S a 34 °C.

Capítulo V

Objetivos

5.1. Objetivo General

Fabricar un detector a base de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato flexible de ITO/PET, a partir de una capa semilla depositada por las técnicas de centrifugado y serigrafiado, con crecimiento de nanovarillas por el método hidrotérmico para la detección de gas H₂S a 34 °C.

5.2. Objetivos Específicos

1. Evaluar el efecto de la concentración de la solución precursora y el tiempo de síntesis del método hidrotérmico en la morfología del ZnO que permitan el crecimiento de nanovarillas y que faciliten la transferencia de electrones.
2. Obtener el crecimiento de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato flexible de ITO/PET, promovido por la capa semilla depositada por la técnica de centrifugado y serigrafiado, para su aplicación como detector de gas.
3. Fabricar un detector a base de nanovarillas de ZnO y evaluar el efecto del tamaño en la respuesta de detección de gas H₂S, mediante pruebas eléctricas.
4. Determinar la dependencia de la sensibilidad de las nanovarillas de ZnO con respecto a la concentración de gas H₂S a 34 °C.

Capítulo VI

Desarrollo Experimental

6.1. Diseño Factorial Completo 3 x 3 para la Síntesis de NE-ZnO

Se desarrolló un diseño de experimentos para la obtención de las NE-ZnO y se estableció un diseño factorial completo 3 x 3. En la Tabla 2, se enlistan los 2 factores seleccionados y los 3 niveles de cada factor para la síntesis hidrotérmica. Considerando la temperatura de síntesis constante a 90 °C.

Tabla 2 *Diseño factorial completo 3 x 3 para la síntesis hidrotérmica.*

Diseño factorial completo 3 x 3 para la síntesis hidrotérmica.

Método de síntesis	Factores	Niveles			Variable de Respuesta	Diseño Factorial
		1	2	3		
Síntesis hidrotérmica	A: Concentración de Precursores (mM)	10	15	20	Tamaño de nanoestructura	3 x 3
	B: Tiempo de síntesis (min)	120	180	240		

6.2. Procedimiento de Limpieza y Tratamiento del Sustrato

Se utilizó un sustrato flexible de Polietilen tereftalato recubierto de óxido de indio y estaño (ITO/PET, MSE Supplies LLC, Tucson, Arizona, E. U. A.), que tiene un valor de resistividad de 8 ~ 10 Ω /sq y un espesor del PET de 0.125 mm. Las dimensiones del sustrato empleado para depositar la capa semilla de ZnO y crecer NE-ZnO fue de 2.5 x 2.5 cm. Antes de usar los sustratos de ITO/PET, se limpiaron en un baño ultrasónico, con una secuencia de lavado que consistió en un baño con acetona, alcohol isopropílico y agua bidestilada durante 10 minutos cada uno. Posteriormente, se realizó un tratamiento con luz ultravioleta (UV) por 10 minutos, con una lámpara de 13 W de potencia (Taishan, Guangdong, Cantón, República Popular de China) y longitud de onda de 254 nm (~ 5 eV). La lámpara se colocó a 2.5 cm de distancia de la superficie del

sustrato por lo que la irradiancia fue de 75 mW/cm^2 . Este proceso proporciona una carga negativa en la superficie del ITO mediante la funcionalización oxigenada, en la cual se forman iones de oxígeno que pueden reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas, modificando la energía de adsorción y facilitando su desorción manteniendo la superficie del ITO limpia. Por último, se realizó el secado del sustrato en un horno convencional a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min para eliminar rastros de solventes y humedad, previo al depósito de la capa semilla.

6.3. Síntesis de ZnO por Sol-Gel para la Capa Semilla

Previo al crecimiento de nanovarillas de ZnO, se requiere la síntesis y depósito de una capa semilla, la cual proporciona los puntos de nucleación necesarios para el crecimiento ordenado y alineado de las NE-ZnO sobre el sustrato. La capa semilla de ZnO fue sintetizada por el método sol-gel con una concentración de 15 mM. La solución precursora de ZnO, se preparó con acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(2\text{H}_2\text{O})$) (J. T. Baker, Baker, Phillipsburg, Nueva Jersey, E. U. A., pureza $\geq 99\%$) como precursor de Zn, alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) (J. T. Baker, Phillipsburg, Nueva Jersey, E. U. A., pureza 99.5%) como disolvente y monoetanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ – MEA) (J. T. Baker, Phillipsburg, Nueva Jersey, E. U. A., pureza $\geq 99\%$) como estabilizador. La relación molar fue de 1:1 entre los reactivos. La síntesis se llevó a cabo con el acetato de zinc dihidratado disuelto en el alcohol isopropílico. El alcohol se agregó por goteo y se mantuvo en agitación hasta la disolución completa. De igual manera, se agregó la MEA. Una vez integrados los tres reactivos, la solución se mantuvo en agitación constante durante 120 min a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, para que se complete la transformación de las sales de zinc en ZnO en solución. Las reacciones que ocurren en esta síntesis sol-gel se muestran en el apartado 2.3. de este documento. Finalmente, la solución obtenida se envejeció por 48 h antes de la etapa de depósito sobre el sustrato de ITO/PET.

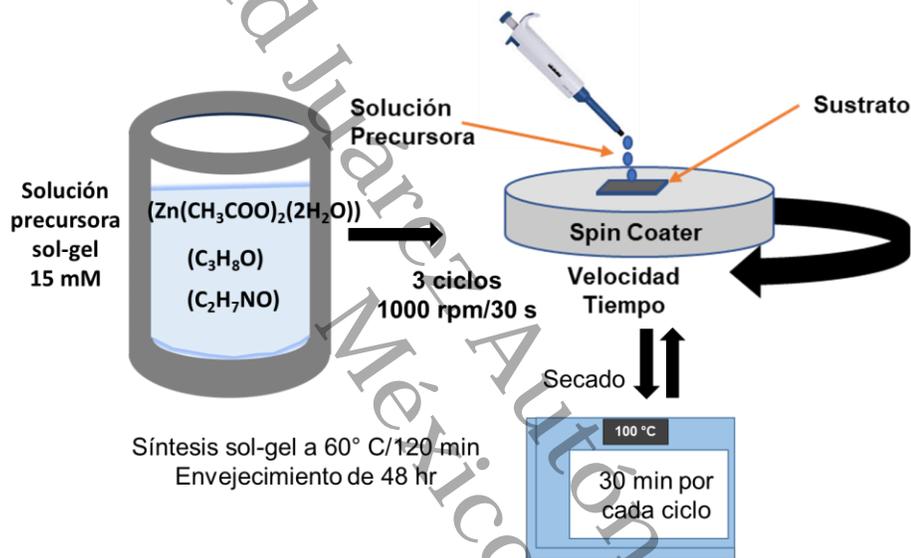
6.4. Depósito de la Capa Semilla de ZnO por la Técnica de Centrifugado

La solución sol-gel de ZnO se depositó en forma de película sobre los sustratos de ITO/PET por la técnica de centrifugado. Se utilizó el equipo de centrifugado WS-400-6NPP (Laurell technologies, Lansdale, Filadelfia, E. U. A.), con una presión de trabajo en

atmósfera inerte de 65 psi y una presión de vacío de 22.6 psi. El equipo operó con una velocidad de rotación de 1000 rpm durante 30 s. Se realizaron tres ciclos de depósito con el equipo de centrifugado. Se depositaron 80 μL de solución sol-gel de ZnO por ciclo sobre cada uno de los sustratos de ITO/PET. Realizando un proceso de secado entre cada ciclo a 100 °C por 30 min. En la Figura 7, se presenta un esquema de este proceso.

Figura 7

Proceso de depósito por centrifugado de la capa semilla de ZnO.



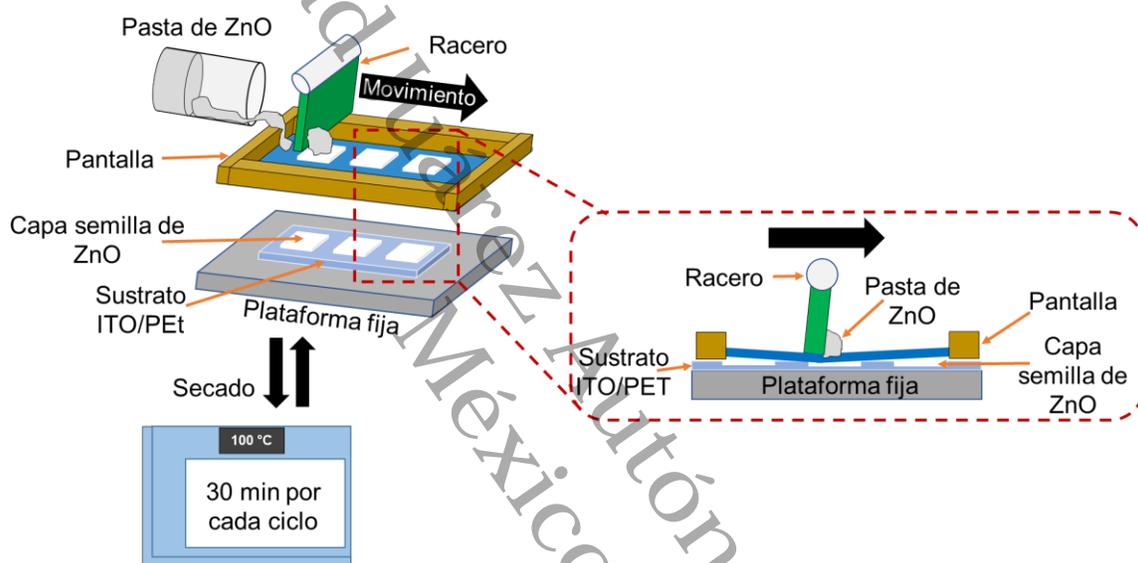
6.5. Depósito de la Capa Semilla de ZnO por la Técnica de Serigrafado

El procedimiento consistió en preparar una pasta a partir de la solución sol-gel de ZnO para el depósito de la capa semilla por la técnica de serigrafado. Estas películas se realizaron con un equipo de serigrafado AT-45FA (ATMA, Ciudad de Taoyuan, Taiwan) con una malla 90T (56 μm de apertura) y una posición de 0 ° en 2θ . Para la fabricación de la pasta de ZnO se utilizó una mezcla de la solución sol-gel con etilcelulosa y etanol. En este caso, la preparación de la pasta inició con la disolución de 0.17 g de etilcelulosa en 10 mL de etanol en un baño ultrasónico por 35 min. A esta mezcla se agregaron 10 mL de la solución sol-gel de ZnO y se ultrasónico por 35 min. Por último, la suspensión fue reducida por evaporación del etanol utilizando un evaporador rotatorio, el cual operó a 70 °C y una velocidad de rotación de 30 rpm, hasta que se observó la consistencia de

una pasta. Con la pasta obtenida, se aplicaron 3 ciclos de depósito sobre cada uno de los sustratos de ITO/PET, depositando 55 μL de la pasta de ZnO sobre la malla para transferirla a los sustratos de ITO/PET. Entre cada ciclo de depósito se realizó un proceso de secado en un horno convencional, a 100 °C por 30 min. En la Figura 8, se muestran las diferentes etapas del proceso descrito.

Figura 8

Proceso de depósito de la capa semilla de ZnO por serigrafado.



6.6. Síntesis Hidrotérmica para el Crecimiento de Nanovarillas de ZnO (NV-ZnO)

La solución precursora para la síntesis hidrotérmica de NV-ZnO, se preparó con nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, Burlington, Massachusetts, E. U. A., $\geq 98\%$), hexametilentramina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ – HMTA) (Sigma-Aldrich, Burlington, Massachusetts, E. U. A., $\geq 99\%$) y agua bidestilada (Químicos Wöhler, Iztapalapa, Ciudad de México, México). La síntesis se realizó disolviendo el Nitrato de Zinc y el HMTA en agua bidestilada con agitación durante 30 min, con una relación molar 1:1 entre ambos reactivos. Las películas con la capa semilla de ZnO depositadas por las técnicas de centrifugado y serigrafado, se colocaron en 30 mL de la solución hidrotérmica precursora. Cada uno de los sustratos se colocó dentro del vaso de teflón del reactor hidrotérmico con la cara recubierta hacia abajo, con la finalidad de evitar el depósito de residuos. Para todos los experimentos, el reactor hidrotérmico (Baoshishan, Yangjiang,

Cantón, República Popular de China) se colocó en un horno convencional a 90 °C con un incremento de temperatura de 5 °C/min. Las reacciones que ocurren en esta síntesis hidrotérmica se muestran en el apartado 2.5. de este documento. Al finalizar el tiempo de síntesis, los sustratos con el material de ZnO fueron enjuagados con abundante agua destilada y secados en un horno convencional a 100 °C por 10 min. Las condiciones de síntesis para los experimentos fueron seleccionadas considerando dos factores: concentración de precursores y el tiempo de síntesis, de acuerdo al diseño factorial completo 3 x 3 de la Tabla 3.

Tabla 3

Condiciones experimentales para la síntesis hidrotérmica de NV-ZnO.

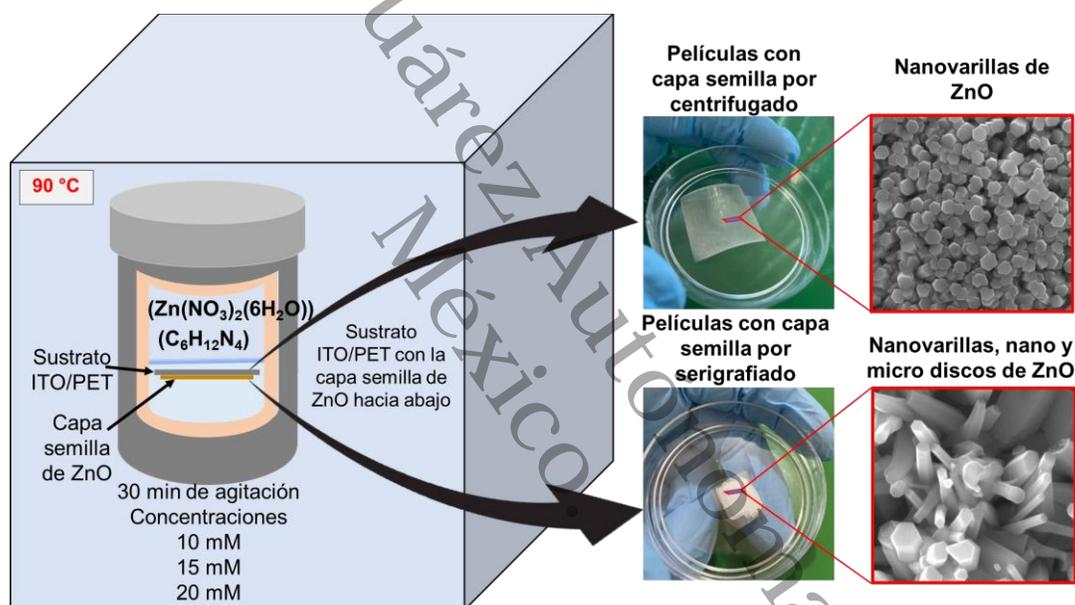
Experimentos	Depósito de capa semilla	Orden aleatorio	Concentración de Precursores (mM)	Tiempo de síntesis (min)
20-240C	Centrifugado	9	20	240
10-240C		3	10	240
10-180C		2	10	180
15-240C		6	15	240
15-180C		5	15	180
15-120C		4	15	120
10-120C		1	10	120
20-120C		7	20	120
20-180C		8	20	180
20-240P		Serigrafiado	9	20
10-240-P	3		10	240
10-180P	2		10	180
15-240P	6		15	240
15-180P	5		15	180
15-120P	4		15	120
10-120P	1		10	120
20-120P	7		20	120
20-180P	8		20	180

Se aplicó el principio de aleatorización, usando el software MINITAB. Los experimentos se realizaron en el orden con que se enlistan en la Tabla 3, con la finalidad de evitar el sesgo en los resultados.

La Figura 9, muestra el proceso establecido en este trabajo para la síntesis hidrotérmica de NV-ZnO a partir de una capa semilla depositada por las técnicas de centrifugado y serigrafiado.

Figura 9

Proceso de la síntesis hidrotérmica de NE-ZnO.



6.7. Equipos Utilizados en las Técnicas de Caracterización para Evaluar las Propiedades de las NV-ZnO

A continuación se describen los equipos, marcas y modelos, así como las condiciones de medición utilizadas en las caracterizaciones realizadas a las películas de ZnO con crecimiento de nanoestructuras. En el estudio de la calidad cristalina del detector de gas de ZnO, se utilizó un difractómetro con haz rasante Empyrean (Malvern Panalytical, Malvern, Worcestershire, Reino Unido), con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), con un ángulo de incidencia de 0.3° , en un rango de 20° a 70° (2θ) y con un tamaño de paso de 0.02° . Este estudio de los compuestos orgánicos e inorgánicos de las nanovarillas de

ZnO, se realizó con un equipo FT-IR Nicolet iS50 (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, E. U. A.), usando el modo de reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros se midieron en modo absorbancia, en el rango de 400–4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , mediante la adición conjunta de 64 escaneos.

La identificación de los modos vibracionales de la red de las novarillas de ZnO se llevó a cabo con un equipo Raman Confocal Alpha 300 (Witec, Ulm, Alemania), la longitud de onda del láser fue de 488 nm, con un tiempo de integración de 2 s con el objetivo de 50x, en un rango de 50 a 4000 cm^{-1} . La observación y dimensionamiento de las novarillas de ZnO se realizó con un microscopio electrónico de barrido Mira 3 (Tescan, Brno, Kohoutovice, Republica Checa), que cuenta con un detector EDS XFlash 6160 (Bruker, Billerica, Massachusetts, E. U. A.). Se trabajó con un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 16 mm.

El análisis de la topografía superficial de las novarillas de ZnO, se realizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica, con un equipo Alpha 300 (Witec, Ulm, Alemania), en un área escaneada de 100 μm^2 . La medición de absorción óptica se realizó en un espectrofotómetro 1280 Ultravioleta-Visible (UV-Vis) (Shimadzu, Columbia, Maryland, E. U. A.) en una longitud de onda de 300 a 800 nm, en modo absorbancia.

La medición del espesor de las películas de ZnO se realizó mediante la técnica de perfilometría de contacto. Se utilizó un perfilómetro Tencor D-500 (KLA, San Diego, California, E. U. A.). Los parámetros de medición fueron de 0.03 mm s^{-1} en la velocidad de barrido, 0.03 mg en la fuerza del estilete, 100 μm en el rango de altura vertical y 2 mm lineales sobre la película de ZnO.

La adherencia de las películas de ZnO, se evaluó mediante la prueba de cinta adhesiva con corte transversal, de acuerdo al estándar ASTM D3359-22 (Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test) y se comparó con los porcentajes presentados en la Figura 10 (ASTM, 2022).

Las propiedades eléctricas de las películas de ZnO se estudiaron utilizando la técnica de la sonda de cuatro puntos con un equipo Keithley Sourcemeter 2420 (Tektronix, Beaverton, Oregón, E. U. A.) y el sistema SOLAR Photo IV Measurement (Sciencetech, London, Ontario Canadá). El equipo tiene una potencia de 100 W DC, rango de V-I 100 nV a 1100 V.

Figura 10

Clasificación de las pruebas de adherencia para el *método B ASTM D3359-22*.

Superficie del área de corte transversal en la que se ha producido descamación en seis cortes paralelos y rango de adhesión en porcentaje						
Porcentaje de área removida	Ninguna	Menos del 5%	5-15%	15-35%	35-65%	Mayor al 65%
Clasificación	5B	4B	3B	2B	1B	0B

6.7.1. Determinación de la Calidad Cristalina de las NV-ZnO por Difracción de Rayos X por Haz Rasante (GIXRD)

Esta técnica GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction), estudia la estructura cristalina, el tamaño de cristal, el coeficiente de textura, la cristalinidad, la tensión y otras propiedades estructurales de nanomateriales. En GIXDR, los rayos X inciden en la superficie de la muestra a un ángulo menor que 1° (ángulo de incidencia rasante). Este ángulo es elegido para maximizar la interacción con la superficie o las capas más cercanas a la superficie del material. Al utilizar un ángulo de incidencia entre 0.1 y 0.5° , la técnica es muy sensible a las capas superficiales y puede limitar la penetración de los rayos X en la muestra, reduciendo la contribución del volumen del material subyacente. Al igual que en la difracción de rayos X convencional, la GIXRD se basa en la difracción de los rayos X por los planos cristalinos del nanomaterial. Los rayos X incidentes son dispersados por los átomos en la estructura cristalina, y la intensidad de los rayos X difractados se mide como función del ángulo. Los picos de difracción obtenidos proporcionan información sobre las distancias interplanares y, por lo tanto, sobre la estructura cristalina del material. La posición de los picos de difracción en GIXRD puede ser descrita por la ecuación de Bragg (Ecuación 18) (Ohara & Adschiri, 2018):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (18)$$

Donde, n es un entero que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar entre los planos cristalinos y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X. La base de datos más utilizada para la indexación de los planos cristalinos se llama JCPDS-ICDD.

6.7.2. Estudio de los Compuestos Orgánicos e Inorgánicos de las NV-ZnO por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica de caracterización identifica y analiza los compuestos químicos y las estructuras moleculares de los nanomateriales. La espectroscopia FTIR se basa en la absorción de radiación infrarroja por las moléculas, lo que provoca transiciones en sus estados vibracionales. La radiación IR es la parte del espectro electromagnético (EM) entre las regiones visible y de microondas, se expande en el rango de 10000 a 100 cm^{-1} . Las moléculas vibran a frecuencias específicas, que corresponden a las energías de los enlaces químicos y las masas de los átomos involucrados. Cuando una molécula es irradiada con luz infrarroja, puede absorber energía si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia vibracional de un enlace en la molécula. Esta absorción provoca transiciones entre niveles vibracionales. El espectro IR resultante muestra picos de absorción a diferentes frecuencias (números de onda) que corresponden a las diferentes vibraciones moleculares. Cada tipo de enlace químico tiene una firma única en el espectro IR, lo que permite la identificación de grupos funcionales y compuestos. La técnica FTIR utiliza la transformada de Fourier para convertir los datos de tiempo (interferograma) obtenidos del interferómetro en un espectro de frecuencia. Esto permite obtener un espectro infrarrojo detallado y de alta resolución de la muestra. La relación entre la frecuencia y la longitud de onda está dada por la Ecuación 19 (B. P. Kafle, 2020a).

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (19)$$

Donde, λ es la longitud de onda del espectro, c es la velocidad de la luz y ν la frecuencia.

6.7.3. Identificación de los Modos Vibracionales de la Red de las NV-ZnO por Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización que estudia las vibraciones moleculares, las rotaciones y otros modos de baja frecuencia en los materiales. Es útil para analizar nanomateriales debido a que es muy sensible a la estructura química y a las interacciones moleculares. Cuando la luz monocromática de un láser incide sobre una muestra, los fotones se dispersan elásticamente (dispersión Rayleigh), manteniendo

la misma energía que la luz incidente. Una pequeña fracción de los fotones se dispersan inelásticamente, lo que significa que su energía cambia debido a interacciones con las vibraciones moleculares de la muestra. Este fenómeno se conoce como dispersión Raman. En la dispersión Raman, los fotones pueden ganar o perder energía, lo que se traduce en un desplazamiento en la frecuencia de la luz dispersada respecto a la frecuencia de la luz incidente.

Si los fotones pierden energía, se produce una dispersión Raman Stokes. Si ganan energía, se produce una dispersión Raman anti-Stokes. El espectro Raman muestra picos en posiciones específicas que corresponden a las diferencias de energía entre los estados vibracionales del material. Cada pico en el espectro se asocia con una vibración molecular específica (B. P. Kafle, 2020b).

6.7.4. Observación y Dimensionamiento de las NV-ZnO por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica de caracterización con la que se obtienen imágenes detalladas de la superficie de nanomateriales y otros tipos de muestras. Esta técnica proporciona información sobre la morfología, topografía, composición y otras propiedades de la superficie de los materiales. En SEM, un haz de electrones es generado por un cañón de electrones (que puede ser un filamento de tungsteno, una fuente de LaB₆, o una fuente de emisión de campo) y se acelera mediante un voltaje de aceleración entre 10 kV y 30 kV. El haz de electrones acelerados se focaliza en la muestra usando lentes electromagnéticas. El haz se escanea en un patrón ráster sobre la superficie de la muestra. Cuando los electrones del haz interactúan con la muestra, generan varias señales que pueden ser detectadas y analizadas. Estas señales incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, entre otras. Los electrones secundarios son de baja energía emitidos desde la superficie de la muestra, debido a la interacción con el haz de electrones. Estos electrones proporcionan información sobre la topografía y la morfología de la superficie. Los electrones retrodispersados provienen del haz que se dispersa elásticamente hacia atrás, proporcionan información sobre el contraste de materiales y la composición. Los rayos X característicos, se emiten cuando los electrones del haz excitan los átomos de la

muestra, causando la emisión de rayos X específicos de cada elemento. Estos rayos X se utilizan para realizar análisis de composición química mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDX). Los detectores recogen las señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra. Las señales de electrones secundarios y retrodispersados se utilizan para formar imágenes de alta resolución de la superficie (Vladár & Hodoroaba, 2020).

6.7.5. Análisis de la Topografía Superficial de las NV-ZnO por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Con esta técnica se estudia la topografía de superficies a nivel nanométrico. A diferencia de las técnicas de microscopía basadas en electrones, la AFM utiliza una sonda física para escanear la superficie de la muestra, generando imágenes en 3D con alta resolución. La AFM utiliza una sonda muy afilada montada en un cantiléver flexible. La punta de la sonda tiene un radio de curvatura en el rango de nanómetros. A medida que la punta de la sonda se acerca a la superficie de la muestra, se producen interacciones de fuerza entre la punta y los átomos de la superficie. Estas fuerzas pueden ser fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas, fuerzas de contacto, entre otras. Las interacciones de fuerza causan desviaciones en el cantiléver. Estas desviaciones son medidas mediante un sistema óptico que consiste en un láser que se refleja en la parte posterior del cantiléver hacia un fotodetector. Por lo general son tres modos de operación en la técnica de AFM, contacto, no contacto y contacto intermitente (Kaliva & Vamvakaki, 2020).

6.7.6. Evaluación Óptica de las NV-ZnO por Espectroscopía UV-Vis.

Esta técnica, también conocida como espectroscopía de absorción electrónica, se basa en la medición de la luz absorbida debido a transiciones electrónicas en una muestra y se usa en la caracterización de nanomateriales. La longitud de onda (λ) de la luz necesaria para las transiciones electrónicas suele estar en la región ultravioleta (200–390 nm) y visible (390–780 nm) del espectro de radiación electromagnética. En la espectroscopía UV-Vis se mide la intensidad de la luz (I) que atraviesa la muestra. Cuando el haz de luz atraviesa una muestra, una parte puede ser absorbida, mientras

que el resto se transmitirá a través de la muestra. La relación entre la intensidad de la luz transmitida (I) y la intensidad de la luz incidente (I_0) que ingresa a la muestra a una longitud de onda fija se llama transmitancia, mientras que el logaritmo negativo de la transmitancia se llama absorbancia. La energía de la radiación que se absorbe es igual a la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado de mayor energía del electrón. En general, la transición electrónica del orbital molecular ocupado más alto al orbital molecular desocupado más bajo es favorecido. La espectroscopia UV-Vis obedece la ley de Beer-Lambert, la cual indica que cuando un haz de luz monocromático pasa a través de una solución de una muestra absorbente, la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración (C) de la sustancia absorbente y la longitud del camino (l), y viene dada por la siguiente expresión (Ecuación 20) (Kaliva & Vamvakaki, 2020):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l C \quad (20)$$

Donde ϵ es el coeficiente de absorción característico de un compuesto determinado en condiciones definidas (longitud de onda, disolvente y temperatura) ($\text{mol}^{-1}/\text{dm}^{-3}\text{cm}$), l la longitud del camino en centímetros y C es la concentración en $\text{mol}/\text{dm}^{-3}$.

6.7.7. Determinación del Espesor de las NV-ZnO por Perfilometría de Contacto.

Esta técnica detecta electromagnéticamente el movimiento mecánico de una aguja mientras traza la topografía en un escalón de la película. El escalón se puede realizar mediante grabado, durante o después del depósito, respectivamente.

Se encuentran disponibles comercialmente palpadores de diamante con ángulos de cono de 45° o 60° y radios de punta que oscilan entre 0.2 y 25 μm . La fuerza de la aguja normalmente abarca un rango de 0.1 a 50 mg, lo que permite medir alturas de escalón de 50 Å a 800 μm ; son posibles aumentos verticales de unos pocos miles hasta ~ 1 millón de veces. El espesor de la película se lee como la altura del contorno escalonado resultante. Son posibles resoluciones de altura vertical de 1 Å y la reproducibilidad de exploraciones sucesivas está dentro de ± 10 Å en una película de 1000 Å de espesor. Varios factores que limitan la precisión de las mediciones de la aguja de medición son: la penetración y rasgadura de materiales suaves y si la superficie es muy rugosa,

introduce ruido en la medición, y en caso de existir vibraciones, la medición será errónea (Ohring, 2002).

6.7.8. Pruebas de Adherencia de las Películas con NV-ZnO por el Método B ASTM D3359-22.

La norma ASTM D3359-22 especifica métodos para evaluar la adherencia de recubrimientos sobre sustratos mediante pruebas de corte y cinta adhesiva. El Método B-Cross-Cut Tape Test es uno de ellos y evalúa la adherencia de recubrimientos duros en sustratos. La técnica requiere de cortes en forma de cuadrícula (o malla) y la aplicación de una cinta adhesiva para evaluar la adherencia del recubrimiento. Se utiliza un cortador de malla estándar (cross-hatch cutter), una regla, una lupa de 20X o microscopio, una lámpara para iluminar el área de trabajo, cinta adhesiva especificada por la norma, y una herramienta para presionar la cinta. La superficie a evaluar debe estar libre de polvo e impurezas. Se selecciona el área para los cortes, debe ser de al menos 1 cm².

Se realiza un patrón de cortes en forma de cuadrícula en el recubrimiento aplicado sobre el sustrato con 1 mm de espacio entre cada corte. Los cortes deben penetrar completamente el recubrimiento hasta el sustrato, pero no deben penetrar el sustrato mismo. La cinta adhesiva se aplica sobre el área cortada y se presiona firmemente para asegurar un buen contacto con el recubrimiento y los cortes. La cinta se retira después de \approx 30-45 s en un ángulo de 180° para evaluar cuánto del recubrimiento se desprende junto con la cinta. La cantidad de recubrimiento que se desprende junto con la cinta adhesiva se compara con una escala de clasificación estándar proporcionada en la norma ASTM D3359-22 (ASTM, 2022).

6.7.9. Mediciones Eléctricas de las NV-ZnO por la Técnica de las Cuatro Puntas

El método de cuatro puntas (Four Probe Method) mide la resistividad eléctrica de materiales, como los semiconductores, es precisa y elimina errores debido a la resistencia de los contactos. Esta técnica es utilizada en la caracterización de nanomateriales y otros materiales conductores o semiconductores. En este método, se utilizan cuatro puntas alineadas linealmente, que están en contacto con la muestra cuya

resistividad se desea medir. Las puntas están separadas uniformemente y se utilizan dos puntas exteriores para inyectar corriente (I) y dos puntas interiores para medir el voltaje (V). La resistencia de contacto entre las puntas y la muestra puede introducir errores en las mediciones de resistividad.

El método de cuatro puntas elimina este problema, ya que la corriente y el voltaje se miden de manera independiente. La resistencia medida (R) es la relación entre el voltaje medido y la corriente aplicada, sin la influencia de las resistencias de contacto. La resistividad se calcula con la Ecuación 21 (Khan et al., 2017):

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} \quad (21)$$

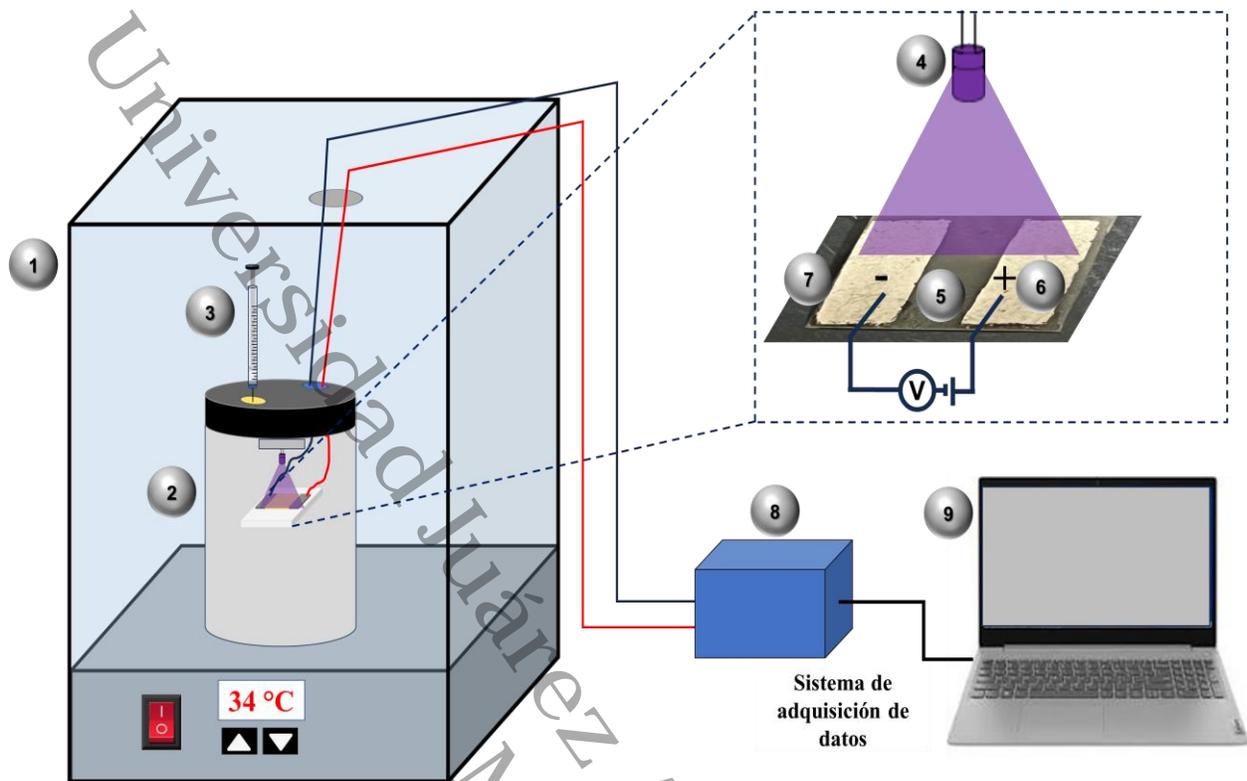
6.8. Pruebas de Detección de Gases con las NV-ZnO

El detector de gas a base de nanovarillas de ZnO se fabricó con el depósito de un par de electrodos de plata, mediante la técnica de serigrafado utilizando una pasta de plata conductora. Para las pruebas de detección de gas, se fabricó un sistema para la medición estática de gases, que comprende un detector de gas de ZnO, un LED-UV (390 nm = 3.2 eV), una cámara de gas con un volumen de 550 mL y un sistema de adquisición de datos, el cual consiste en una tarjeta programable Arduino™ interconectado a una computadora con la plataforma Arduino™, para registrar la variación de la resistencia eléctrica en presencia del aire ambiental y en presencia de concentraciones del gas objetivo.

El sistema para la medición estática de gases se muestra en la Figura 11.

Figura 11

Esquema del sistema para la medición estática de gases. 1) Horno eléctrico con control de temperatura; 2) Cámara de gases; 3) Jeringa de precisión; 4) LED-UV (390nm); 5) Película con nanovarillas de ZnO; 6) Electrodos de plata; 7) Sustrato ITO/PET; 8) Tarjeta programable Arduino™; 9) Computadora con plataforma Arduino™.



El sistema para la medición estática de gases se colocó en un horno eléctrico durante las pruebas de detección de gas con los detectores de gas de ZnO. Esto con la finalidad de mantener constante la temperatura a 34 °C. En primer lugar, el detector de gas de ZnO se colocó dentro de la cámara de gases y se estabilizó durante una hora a 34 °C en presencia de aire ambiental. En segundo lugar, se selló la cámara de gas y se utilizó una jeringa de precisión para inyectar una cantidad determinada de gas para la prueba, de modo que la cámara mantenga la concentración de gas objetivo deseada. El volumen de gas inyectado se calculó de acuerdo con la Ecuación 22 (Diao et al., 2015):

$$V_{Inj} = V * C * 10^{-6} * \frac{273 + T_E}{273 + T_C} \quad (22)$$

Donde V_{Inj} es el volumen de gas a inyectar (mL), V es el volumen de la cámara de gas (mL), C es la concentración de gas (ppm), T_E es la temperatura ambiente (°C) y T_C es la temperatura de la cámara de gas (°C). El gas probado fue el gas H_2S y las concentraciones probadas fueron de 15 hasta 500 ppm. Finalmente, cuando el detector de gas de ZnO tuvo suficiente interacción con el gas objetivo, se abre la cámara de gas

y se libera el gas. En este momento, el detector de gas de ZnO interactúa con el aire ambiental. A continuación, se cierra la cámara de gas y se inyecta de nuevo una nueva concentración de gas en la cámara. El ciclo de respuesta y recuperación se repite en condiciones estáticas. El LED-UV estuvo encendido durante cada ciclo de recuperación con una irradiancia de 1.38 mW/cm^2 para la activación del detector de gas de ZnO. En cada prueba de detección de gas se aplicó una polarización fija de 5 V a través de los electrodos de plata y registrando la resistencia eléctrica en función del tiempo con el sistema de adquisición de datos. La respuesta del detector (S) se calcula en porcentaje mediante la Ecuación 16 presentada en el apartado 2.7. El tiempo de respuesta (t_{res}) y el tiempo de recuperación (t_{rec}) se definen como el tiempo requerido para alcanzar el 90% del cambio total en la resistencia eléctrica tras la exposición al gas y al aire, respectivamente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo VII

Resultados y Discusión

7.1. Nanovarillas de ZnO Crecidas por Síntesis Hidrotérmica Sobre una Capa Semilla de ZnO Depositada por Centrifugado (NV-CZnO)

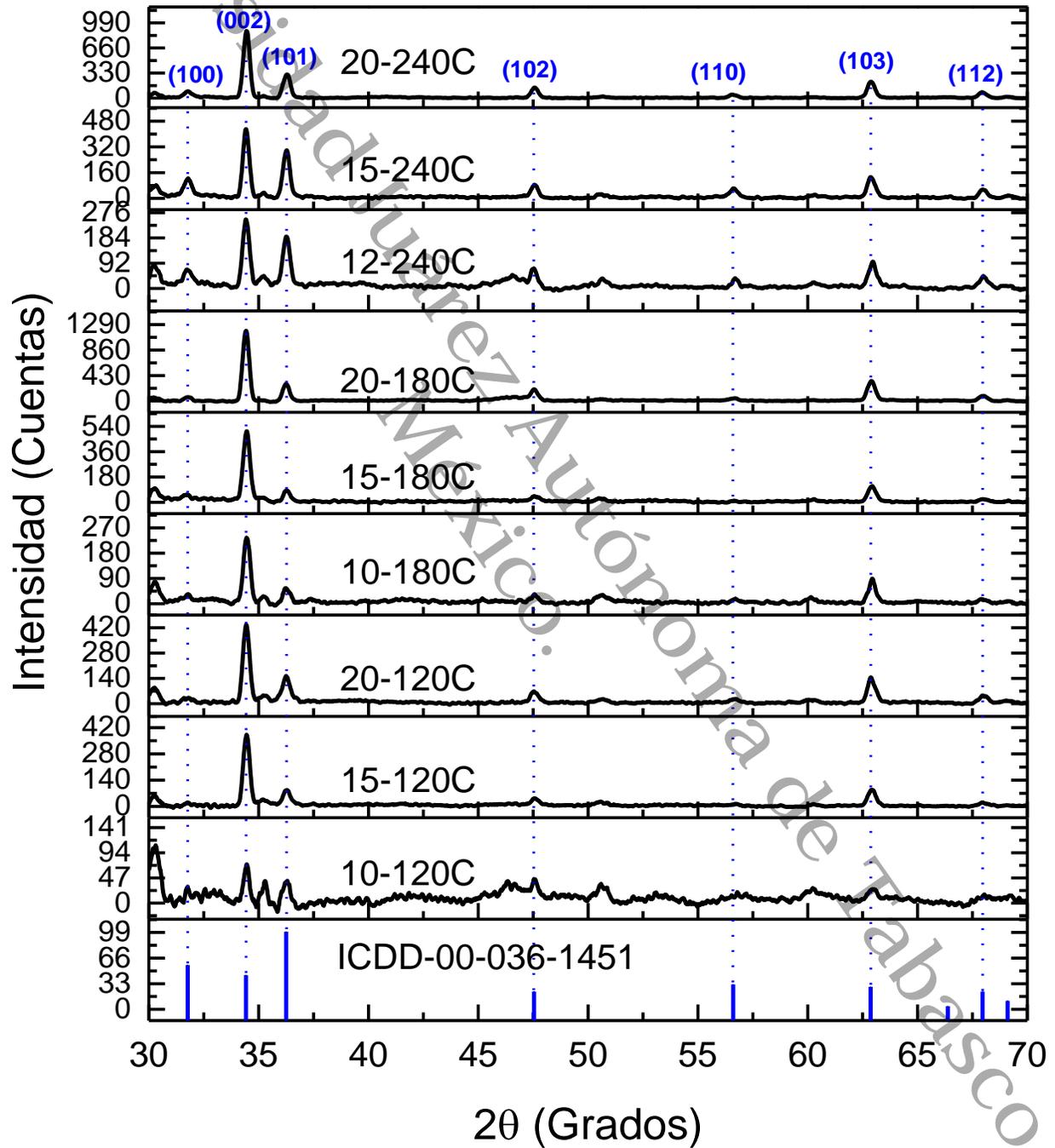
7.1.1. Determinación de la Calidad Cristalina de las NV-CZnO

En la Figura 12 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las muestras 10-120C, 15-120C, 20-120C, 10-180C, 15-180C, 20-180C, 10-240C, 15-240C y 20-240C con NV-CZnO y las señales estándar. Todas las muestras son policristalinas con señales bien definidas. El pico de difracción más intenso para todas las muestras se ubica en la posición $\approx 34.45^\circ(2\theta)$, el cual corresponde al plano (002) de la estructura cristalina de ZnO en su fase wurtzita hexagonal. Esta señal de difracción es consistente con la carta cristalográfica ICDD-00-036-1451 asociada al ZnO. Otras señales que se observan corresponden a los planos (100), (101), (102) y (103), cuyas posiciones en 2θ están localizadas en $\approx 31.75^\circ$, 36.27° , 47.55° y 62.93° respectivamente. Los picos bien definidos del ZnO indican buena cristalinidad de las NV-CZnO sintetizadas. Para el plano (002) que tiene la señal más intensa en todas las muestras, es una confirmación de la orientación preferencial a lo largo del eje c de las NV-CZnO. Las NE-ZnO se caracterizan por la anisotropía en diferentes direcciones de crecimiento y por diferencias en la tendencia de la tasa de crecimiento (ν) de los planos cristalográficos individuales. Este comportamiento está determinado por el principio de minimización de energía y sigue este orden $\nu(002) > \nu(101) > \nu(100)$ (Pramanik et al., 2020). Las caras polares del ZnO poseen una energía superficial mayor (2.0 J/m^2) para el plano (002) que las caras no polares (1.16 J/m^2) para los planos (100) y (101) (Lim et al., 2017). Por lo tanto, el crecimiento a lo largo de las caras polares es más rápido. Esta polaridad provoca que el plano (002) del cristal tenga una carga negativa o positiva. En ambos casos, la superficie atraerá iones con cargas opuestas (Zn^{2+} u O^{2-}), y esta nueva superficie, a su vez, atraerá iones con cargas positivas o negativas para cubrir la siguiente superficie, formando capa

por capa las nanovarillas, lo que da como resultado una orientación a lo largo del eje c (Çolak et al., 2018).

Figura 12

Patrones de difracción de las NV-CZnO.



Este crecimiento preferencial sobre el plano (002) del ZnO, se ha reportado al sintetizar nanovarillas por el método hidrotérmico con diferentes concentraciones de acetato de zinc en la solución precursora hidrotérmica, desde 0.001 hasta 0.04 M (Rajamanickam et al., 2020) y con tiempos de crecimiento en el rango de 120 hasta 480 min (Roza et al., 2019).

En la Tabla 4 se muestran los valores calculados con la Ley de Bragg (Ecuación 23 y Ecuación 24, ver Anexo 1) para los parámetros de red a , c y la relación c/a , el tamaño promedio de cristal (D) se calculó con la ecuación de Scherrer, y otros parámetros estructurales como la densidad de dislocación (δ), grado de cristalinidad (X_c), la longitud de enlace Zn-O (b_i) y el parámetro interno (u) (Ecuaciones 25, 26, 27, 28 y 29, ver Anexo 1). Los parámetros de red a y c calculados, están dentro de los rangos reportados para la fase wurzita de ZnO en bulto, donde el parámetro de red a esta en el rango de 3.2464 a 3.2544 Å y el parámetro c , está en el rango de 5.2005 a 5.2064 Å. Con respecto a la relación $c/a = \sqrt{8/3}$ que tiene un valor de 1.633 en una estructura ideal, los valores calculados para estos experimentos están en un rango de 1.5980 a 1.6038, observándose una desviación, la cual afecta a otro parámetro que es inversamente proporcional a la relación c/a , y es el parámetro $u = 3/8 = 0,375$, que también presenta una desviación del valor ideal, ya que los valores obtenidos en estas NV-CZnO, fue ≈ 0.3800 . Esta desviación del cristal de wurzita ideal se debe a la estabilidad de la red y a la ionicidad. Los defectos puntuales como los antisitios de zinc, las vacancias de oxígeno y los defectos extendidos como las dislocaciones también modifican las constantes de la red de la wurzita hexagonal (Özgür et al., 2018). Asimismo, se observó un cambio en la longitud de los enlaces Zn-O, con valores de 1.975 a 1.979 Å, frente al valor ideal de 1.930 Å, esto se debe a la deformación que experimenta la red (Narayanan & Deepak, 2018). En particular, los valores del grado de cristalinidad de las NV-CZnO aumentan de 0.2664 a 0.3148, a medida que aumenta la concentración en la solución hidrotérmica y el tiempo de síntesis. Esto indica que una gran porción del material está dispuesta en una estructura cristalina ordenada y representa tamaños de cristal más grandes, así como una disminución en la densidad de dislocación. En el caso de las NV-CZnO, el tamaño promedio de cristal está en un rango de 22.29 a 24.12 nm.

Esta característica es favorable para aplicaciones de detectores de gas, ya que tamaños pequeños de cristal, por debajo de los 30 nm, incrementan el área específica y el número de átomos para estar en contacto con el gas específico y da como resultado un aumento en la sensibilidad (Alrammouz et al., 2018), (Korotcenkov, 2020).

Tabla 4

Parámetros de red y estructurales de las NV-CZnO.

Experimento	a (Å)	c (Å)	c/a	D (nm)	δ ($\times 10^{15}$ m ⁻²)	Xc	bi (Å)	u
10-120C	3.2484	5.2005	1.6009	22.29	2.01	0.2664	1.976	0.3801
15-120C	3.2504	5.2005	1.5999	22.55	1.97	0.2757	1.977	0.3802
20-120C	3.2445	5.2034	1.6038	22.85	1.91	0.2871	1.975	0.3796
10-180C	3.2484	5.2005	1.6009	22.77	1.92	0.2841	1.976	0.3801
15-180C	3.2544	5.2005	1.5980	23.02	1.89	0.2934	1.979	0.3805
20-180C	3.2524	5.2034	1.5999	23.52	1.81	0.3129	1.979	0.3802
10-240C	3.2524	5.2064	1.6008	23.16	1.86	0.2990	1.979	0.3801
15-240C	3.2464	5.2034	1.6028	23.57	1.80	0.3148	1.976	0.3798
20-240C	3.2464	5.2005	1.6009	24.12	1.72	0.3376	1.976	0.3799

Se evaluó la calidad de la orientación preferencial del eje c, con el coeficiente de textura relativo (TC_{hkl}) (Ecuación 30, ver Anexo 1) de las películas con NV-CZnO, el cual se presenta en la Tabla 5. El TC calculado indica que el crecimiento preferencial es en el plano (002), perpendicular al sustrato. Esta alineación sobre el eje c de las NV-CZnO se atribuye a la capa semilla de ZnO. Esto debido a la creación de los puntos de nucleación y la relajación del ZnO a lo largo de la dirección (002), como resultado de la cristalización generada por la vaporización del sol durante el secado a 100 °C (Y. C. Yoon et al., 2015). La intensidad de la señal en el plano (002) de las NV-CZnO, aumentó con el incremento de la concentración del precursor de ZnO. De acuerdo con la ley de Bragg, la difracción se debe al electrón de los planos cristalinos en posiciones 2θ específicas. Si el pico es más intenso, mayor es el crecimiento de los planos cristalinos en esa posición 2θ .

(Jagdale et al., 2018). El valor del $TC_{(hkl)}$ del plano (002) tiene los valores más altos con respecto a los otros planos cristalográficos, los valores están en el rango de 0.2664 a 0.5795. Estos valores son consistentes con los patrones de difracción presentados en la Figura 12, y se confirman con las micrografías de SEM más adelante. Con base en estas condiciones de síntesis, se pueden sintetizar nanoestructuras con una orientación preferencial y alta textura en el plano (002).

Estas nanoestructuras bien orientadas, tiene grandes ventajas cuando se emplean en detectores quimiresistivos de gas, debido a su gran relación superficie-volumen, ya que favorecen la continua transferencia de electrones mejorando la sensibilidad (A. Yu et al., 2021).

Tabla 5

Coeficiente de textura relativo, $TC_{(hkl)}$, de las NV-CZnO.

Experimento	Planos	$TC_{(hkl)}$				
		(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
10-120C		0.1093	0.2664	0.0769	0.3533	0.1941
15-120C		0.0317	0.5576	0.0598	0.1408	0.2100
20-120C		0.0328	0.4834	0.0767	0.1555	0.2517
10-180C		0.0601	0.4633	0.0522	0.1467	0.2778
15-180C		0.0544	0.5795	0.0458	0.1104	0.2100
20-180C		0.0264	0.5129	0.0575	0.1743	0.2288
10-240C		0.0825	0.3594	0.1201	0.2155	0.2224
15-240C		0.0951	0.4157	0.1275	0.1641	0.1975
20-240C		0.0421	0.5218	0.0812	0.1596	0.1953

7.1.2. Identificación de los Modos Vibracionales de las NV-CZnO

El ZnO es un cristal polar que pertenece a la estructura de wurtzita con grupo puntual C_{6v} en el cual tanto los átomos de Zn como los de O ocupan sitios C_{3v} (Raskar et al., 2019). En la Figura 13 se presenta la dispersión Raman de las NV-CZnO.

Las películas de ZnO presentaron los siguientes modos vibracionales de los fonones, se observó un pico en 100 cm^{-1} el cual pertenece al modo E_{2L} de baja frecuencia, asociado

con la vibración de la subred de Zn (Bhardwaj et al., 2018). El pico localizado en 333 cm^{-1} es un modo vibracional $E_{2H} - E_{2L}$ de segundo orden que surge de los fonones de la zona límite de la wurtzita de ZnO (Srinivasulu et al., 2017). El modo E_{2H} corresponde al pico observado en 438 cm^{-1} , y está relacionado con los fonones ópticos no polares derivados del movimiento de los átomos de oxígeno. Una señal intensa del modo E_{2H} es una característica de la red de wurtzita del ZnO (Dash et al., 2019).

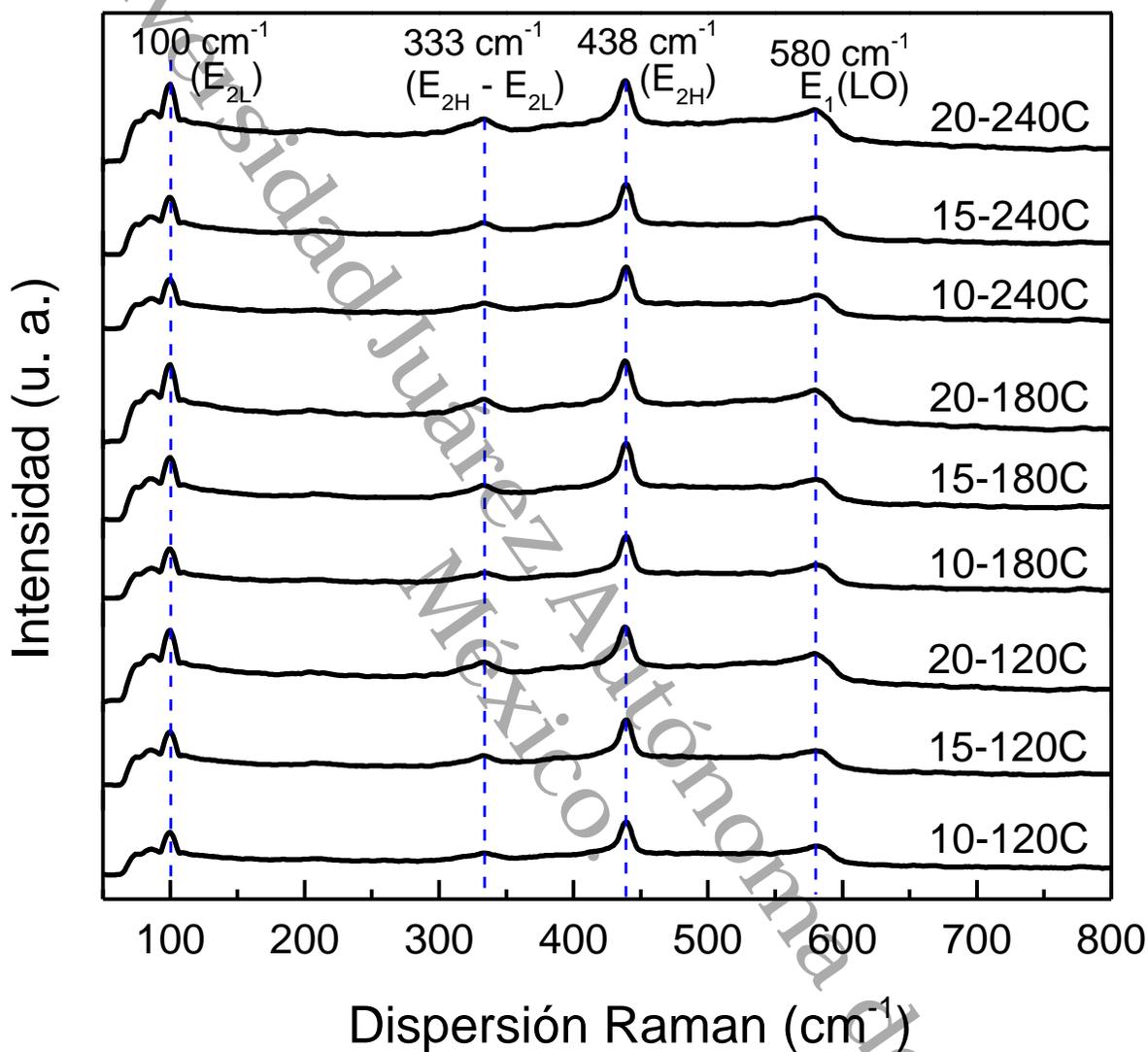
La diferencia de intensidades en el modo vibracional E_{2H} está asociada con la calidad cristalina con la que crecen nanoestructuras de ZnO (Horzum et al., 2019), que como se observó con el grado de cristalinidad (X_c), el cual aumento mientras los defectos disminuyeron (δ), conforme se incrementó la concentración de la solución hidrotérmica y el tiempo de síntesis.

En experimentos de síntesis de nanovarillas de ZnO realizados por Kim et al. (2016), con los métodos sol-gel-centrifugado-hidrotérmico, identificaron solo el modo E_{2H} en 438 cm^{-1} , confirmando que las nanovarillas de ZnO están orientadas al eje c. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kamruzzaman y Zapien (2018), quienes obtuvieron nanovarillas de ZnO aplicando los métodos sol-gel-centrifugado-hidrotérmico. En su estudio utilizaron una variedad de sustratos (vidrio, FTO/vidrio, ITO/vidrio y Si), concentraciones en la capa semilla (desde 50 hasta 500 mM) y concentraciones en la solución precursora hidrotérmica (desde 6.25 hasta 50 mM). En los materiales obtenidos, la señal más intensa en los espectros Raman fue el modo E_{2H} ubicado en 437 cm^{-1} , el cual se origina a partir de vibraciones de átomos de oxígeno. La presencia de un pico en 437 cm^{-1} es la huella del ZnO que confirma la existencia de la fase wurtzita hexagonal en todos los materiales.

Finalmente, otra señal identificada en las NV-CZnO fue la localizada en 580 cm^{-1} , el cual es un modo E_1 (LO) y es causada por defectos de vacancia de oxígeno en ZnO (Singh et al., 2019), (Song et al., 2019). Esta señal aumenta al incrementar la concentración en la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis. La presencia de vacancias de oxígeno contribuyen a mejorar la sensibilidad del ZnO en la detección de gases (Agarwal et al., 2019). Los modos vibracionales encontrados en las muestras de NV-CZnO, corresponden a la presencia de la fase cristalina wurtzita hexagonal del ZnO, y confirma la información obtenida por difracción de rayos X.

Figura 13

Espectros Raman de las NV-CZnO.



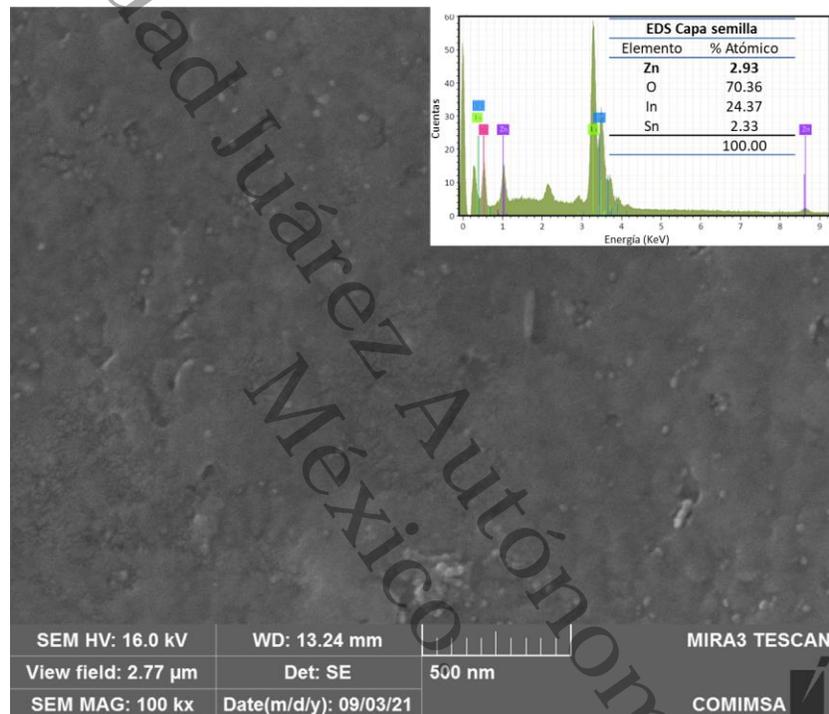
7.1.3. Observación y Dimensionamiento de las NV-CZnO

Se realizó la observación morfológica y dimensionamiento de las NV-CZnO sintetizadas con diferentes concentraciones y tiempos de síntesis. En la Figura 14, se presenta la micrografía de la capa semilla de ZnO con 3 capas depositadas de manera uniforme sobre el sustrato de ITO/PET, y en el inserto, se observa el mapeo químico elemental, donde se aprecia la señal de Zn (2.93 % atómico). La micrografía con barra de escala de

500 nm con un área analizada de 2 x 3 μm , revela que la capa semilla de ZnO depositada, no enmascara al sustrato ITO/PET, pero con la detección del Zn, se asume que la capa semilla está formando los puntos de nucleación y está lista para el crecimiento de las NE-ZnO.

Figura 14

Capa semilla de ZnO depositada por centrifugado. Inserto mapeo químico elemental.

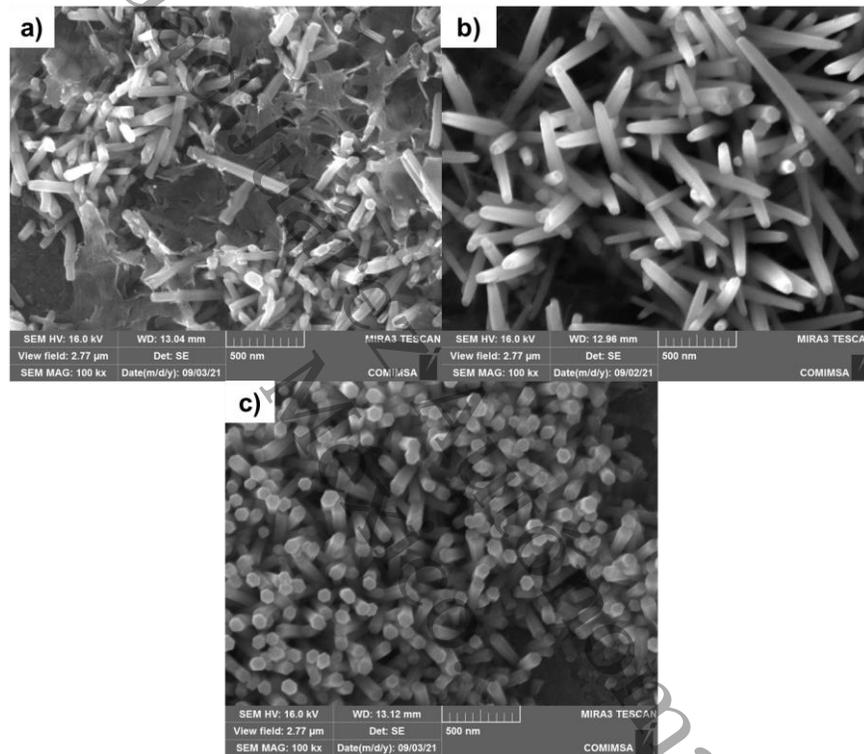


En la Figura 15 (a-c), se muestran las micrografías de las películas 10-120C, 15-120C y 20-120C, las cuales tuvieron 120 min de síntesis y una concentración de la solución precursora hidrotérmica de 10 mM, 15 mM y 20 mM respectivamente. En las películas de ZnO se identificó que la morfología corresponde a nanovarillas hexagonales crecidas perpendicularmente al sustrato, consistente con la intensidad de las señales de difracción del plano (002). Las micrografías fueron procesadas con ImageJ™ 1.53e, software dedicado al análisis de imágenes científicas (Schneider et al., 2012), para estimar los diámetros y la densidad de nanovarillas por unidad de superficie. Se observó que, al incrementar la concentración de la solución precursora hidrotérmica, el diámetro de las NV-CZnO aumenta de 68.3 a 88.5 nm. Esto se atribuye al incremento del Zn en la solución debido al aumento de la concentración de la solución precursora, lo cual genera

núcleos de pequeño tamaño para el crecimiento de las nanovarillas (Gerbreders et al., 2020). La densidad de nanovarillas por unidad de superficie, fue de 30, 27 y 25 nanovarillas/ μm^2 para los detectores 10-120C, 15-120C y 20-120C respectivamente.

Figura 15

Micrografías SEM de las NV-CZnO con tiempo de síntesis de 120 min. a) 10-120C; b) 15-120C; c) 20-120C.

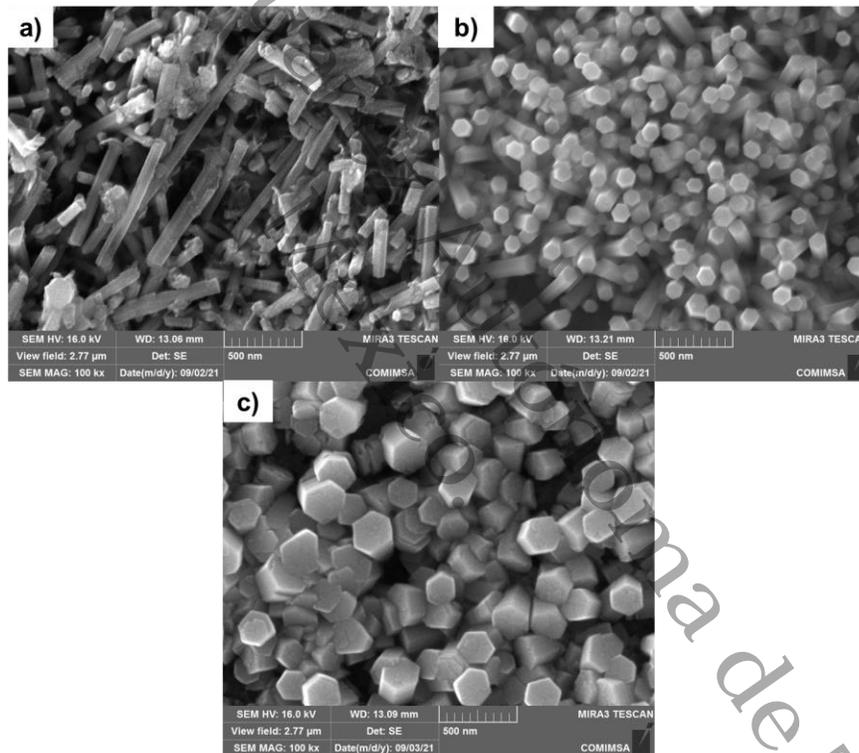


Las películas con 180 min de síntesis, 10-180C, 15-180C y 20-180C se presentan en la Figura 16 (a-c). Se utilizaron las mismas concentraciones en la solución precursora. En estas películas de ZnO también se observó la morfología de nanovarillas hexagonales. Las NV-CZnO 10-180C muestran un crecimiento en varias direcciones, aunque sus señales de difracción y el cálculo de $TC_{(hkl)}$ indicaron que tiene un crecimiento preferencial sobre el plano (002). En las NV-CZnO 15-180C y 20-180C, es evidente el crecimiento perpendicular sobre el sustrato, confirmando lo observado en sus señales de difracción. Estas NV-CZnO tuvieron diámetros en el rango de 74.9 a 151.3 nm, el cual aumentó con respecto a la concentración de la solución precursora hidrotérmica. Con respecto al tiempo de síntesis, los diámetros crecieron en promedio un 30 % más que en las NV-

CZnO crecidas a 120 min. La densidad de nanovarillas también disminuyó, en el rango de 26 a 19 nanovarillas/ μm^2 . Este comportamiento del incremento del diámetro y la disminución de la densidad de nanovarillas, lo observó Ghayour et al., (2011), por medio de la síntesis hidrotérmica de nanovarillas de ZnO a partir de capas semillas de diferentes espesores, cuyos diámetros aumentaron en el rango de 30 a 72 nm y la densidad de nanovarillas disminuyó de 213 a 169 nanovarillas/ μm^2 .

Figura 16

Micrográficas SEM de las NV-CZnO con tiempo de síntesis de 180 min. a) 10-180C; b) 15-180C; c) 20-180C.

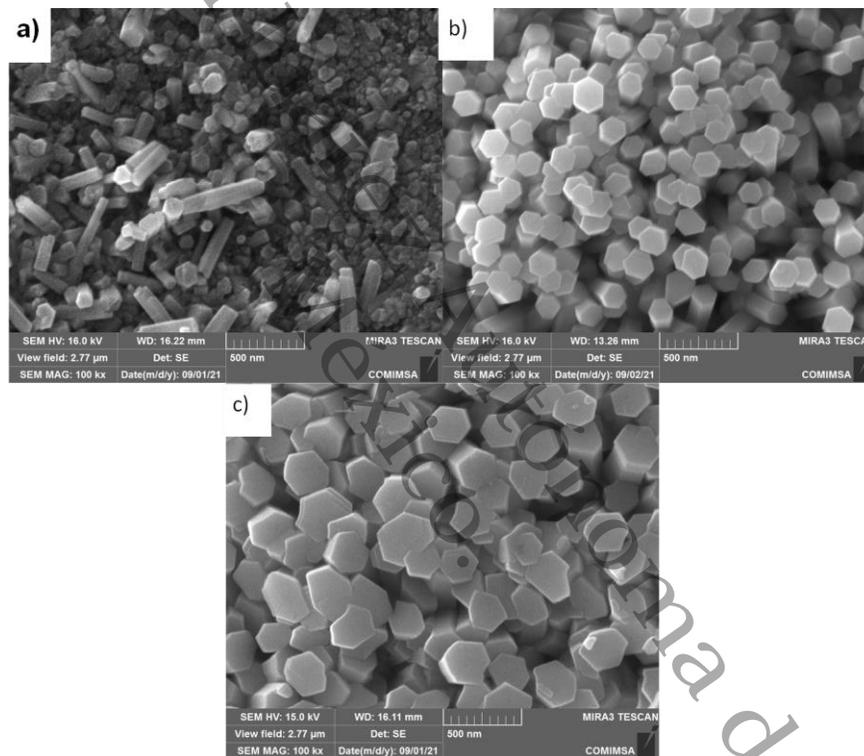


La Figura 17 (a-c) presenta las películas 10-240C, 15-240C, 20-240C, con 240 min de síntesis y la concentración de precursores es igual a las anteriores. En estas películas de ZnO se observaron nanovarillas hexagonales, que tiene un crecimiento preferencial sobre el plano (002). Los diámetros de estas NV-CZnO crecieron en el rango de 114.1 a 263.3 nm. El comportamiento del diámetro es igual a las pruebas anteriores, aumento al incrementarse la concentración de precursores y el tiempo de síntesis. Los diámetros crecieron en promedio un 67 % más que las NV-CZnO crecidas a 180 min y 117 % más

que las sintetizadas a 120 min. La densidad de nanovarillas decreció en el rango de 22 a 15 nanovarillas/ μm^2 . En este sentido, Polsongkram et al., (2008), estudio diferentes concentraciones de precursores, de 5 mM a 50 mM y tiempos de síntesis de 10 a 60 min de crecimiento hidrotérmico y obtuvo nanovarillas con diámetros de 100 a 500 nm, observando una disminución en la densidad de nanovarillas.

Figura 17

Micrografías SEM de las NV-CZnO con tiempo de síntesis de 240 min. a) 10-240C; b) 15-240C; c) 20-240C.



En general, al aumentar los tiempos de síntesis el diámetro creció al doble de tamaño. Se asume que, a mayor concentración de la solución precursora, existen más cationes Zn^{2+} que reaccionan con los aniones NH_3 y OH^- para formar núcleos de ZnO. Los núcleos crecen y se degradan en núcleos de nanovarillas de ZnO con la influencia de más iones OH^- . Por lo tanto, a medida que aumenta el tiempo, los núcleos de ZnO crecerán, debido a la unión de más átomos de Zn a los bordes de los núcleos de ZnO, provocando el crecimiento lateral de la nanovarillas (Shaziman et al., 2015). Por otro lado, un aspecto importante de las nanovarillas, es que entre más delgadas sean, tendrán una mayor

sensibilidad al estar en contacto con un gas objetivo (Gurav et al., 2014), lo cual depende de la gran relación superficie-volumen, ya que aumenta el número de portadores de carga que interactúan con el gas a detectar (Ridha et al., 2018). El análisis EDS se presenta en la Tabla 6, confirmando la presencia de Zn y O en todas las muestras, en un rango de 7.79 % hasta 54.99 %. El comportamiento que presentan los experimentos es que, al incrementar la concentración de la solución precursora y el tiempo de la síntesis hidrotérmica, aumenta el porcentaje atómico del Zn y disminuye el porcentaje de In y Sn, por lo que se asume que la película de ZnO recubre mayor área del sustrato. Sin embargo, las NV-CZnO a 10, 15 y 20 mM que presentan el mayor porcentaje atómico de Zn son las sintetizadas a 180 min. Todos los experimentos presentan una buena densidad de NV-CZnO.

Tabla 6

Análisis EDS de las NV-CZnO.

Experimento	Elementos (% atómico)			
	Zn	O	In	Sn
10-120C	7.79	69.47	20.89	1.84
15-120C	34.94	55.44	8.54	1.07
20-120C	36.92	54.00	8.14	0.95
10-180C	18.64	64.42	15.41	1.53
15-180C	40.84	50.64	7.72	0.80
20-180C	54.66	43.20	1.86	0.29
10-240C	17.93	66.36	14.34	1.37
15-240C	40.57	51.79	6.93	0.71
20-240C	39.57	55.93	4.11	0.39

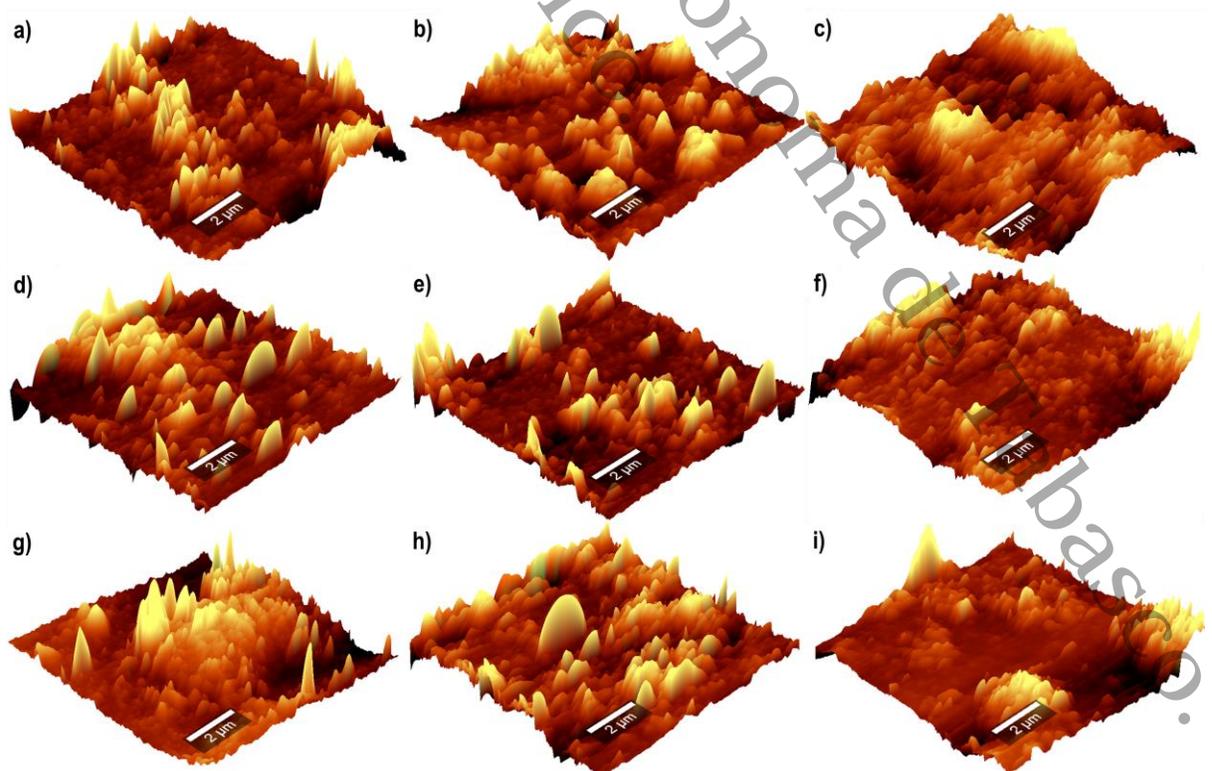
7.1.4. Análisis de la Rugosidad Superficial de las NV-CZnO

Las imágenes 3D de AFM fueron procesadas con Gwyddion™ 2.64, software dedicado al análisis y visualización de datos de microscopía (Kaźmierczak-Bałata et al., 2020). La Figura 18 (a-i) muestra las imágenes 3D de la topografía superficial de las películas con

NV-CZnO. La influencia de la concentración de la solución precursora hidrotérmica y del tiempo de síntesis, se observa claramente en las imágenes 3D, las cuales confirman que la superficie de las películas de ZnO contienen una gran densidad de nanoestructuras de diferentes tamaños, como se observó en las micrografías de SEM. Algunos factores que afectan la rugosidad de una película de ZnO pueden ser el tamaño de cristal, la morfología de las nanoestructuras, el tratamiento del sustrato y la película, las condiciones de depósito de la película y las reacciones químicas en las soluciones precursoras (Amakali et al., 2020). En el caso de un detector de gas, contar con una superficie más rugosa incrementa el valor de la rugosidad cuadrática media (RMS), mejorando la adsorción superficial, debido a que hay más sitios para interactuar con el gas objetivo (Prakash et al., 2022). Los valores de la RMS pueden variar entre 2 y 475 nm en nanovarillas de ZnO, cuyos diámetros oscilan en el rango de 100 a 700 nm (Dehghan-Nayeri et al., 2014), (Gawali et al., 2017)

Figura 18

Micrografías 3D del AFM de NV-CZnO, a) 10-120C; b) 15-120C; c) 20-120C; d) 10-180C; e) 15-180C; f) 20-180C; g) 10-240C; h) 15-240C; i) 20-240C.



La Tabla 7 muestra los resultados de la rugosidad cuadrática media (RMS) promedio. Los valores de la RMS de las películas con NV-CZnO obtenidas en el presente trabajo, están en un rango de 178 a 219 nm.

Tabla 7

Rugosidad cuadrática media (RMS) promedio de las películas con NV-CZnO.

Experimento	RMS promedio (nm)
10-120C	207
15-120C	183
20-120C	180
10-180C	205
15-180C	196
20-180C	187
10-240C	178
15-240C	219
20-240C	179

La tendencia de los valores de la rugosidad es decreciente con respecto a la concentración de la solución precursora hidrotérmica y cada tiempo de síntesis, disminuyendo conforme el diámetro de las NV-CZnO aumentó; sin embargo, la película que tiene la mayor rugosidad es la 15-240C, la cual fue sintetizada con una concentración en la solución precursora de 15 mM y 240 min de síntesis. Esta rugosidad mejorada, ayudará a incrementar la sensibilidad con respecto a los otros detectores de ZnO. Las NV-CZnO tuvieron una orientación preferencial en el plano (002) de acuerdo al TC_{hkl} calculado anteriormente, y a lo observado en las micrografías 3D, aunque la diferencia entre los valores de RMS promedio de las NV-CZnO, indica que no todas tienen el mismo tamaño y forma, lo que tiende a producir una superficie más rugosa (Saha et al., 2020) y sugiere que esta variación de la superficie de las NV-CZnO, será útil como sitios de adsorción adicional (Prakash et al., 2022). En estudios desarrollados por Roy et al., (2013), fabricaron nanovarillas de ZnO con la técnica sol-gel-depósito por centrifugado-depósito por baño químico, con diámetros de 70 a 80 nm y obtuvieron una RMS en el

rango de 375 a 384. Observaron que, al aumentar el pH de la solución precursora, mejoraba la rugosidad. Por otro lado, Prakash et al., (2022), sintetizaron nanovarillas de ZnO con la técnica sol-gel-depósito por centrifugado-hidrotérmica, con diámetros entre 200 y 250 nm, y obtuvieron una RMS en el rango entre 77 y 97 nm. Con esa rugosidad mejorada de la superficie de las nanovarillas, ayudan a proporcionar una ruta de transporte dinámica, encaminada a reducir la energía libre para las nanovarillas de ZnO. Otros resultados similares, fueron los obtenidos por Gawali et al., (2017), quienes sintetizaron nanovarillas de ZnO con la técnica sol-gel-depósito por inmersión-depósito por baño químico, con diámetros entre 260 y 700 nm, y estimaron una RMS en el rango entre 252 y 475 nm. En este caso, al aumentar el diámetro, aumento la rugosidad superficial de las nanovarillas de ZnO. El estudio reveló que la rugosidad estuvo influenciada por el pH de la solución precursora hidrotérmica.

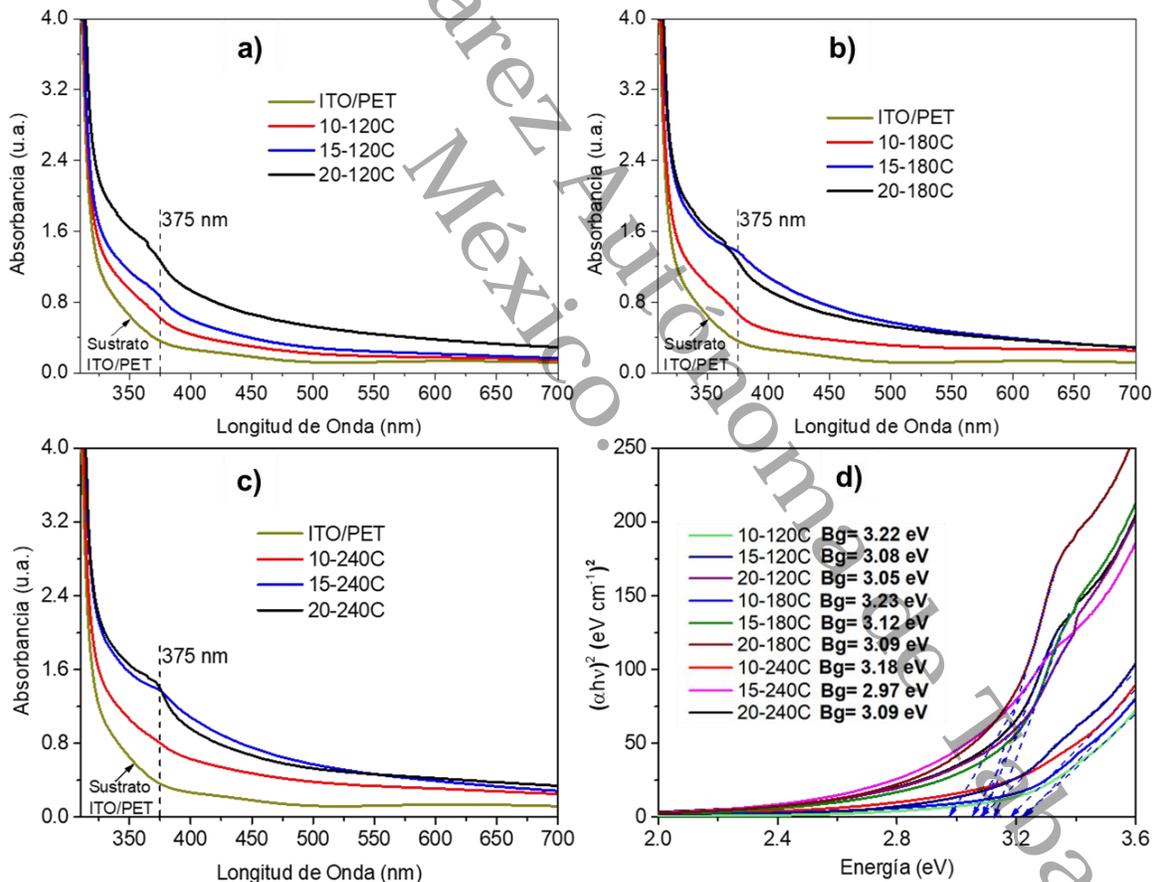
7.1.5. Evaluación Óptica de las NV-CZnO

La medición de absorción óptica se realizó para las NV-ZnO. En la Figura 18 (a-c), se presentan los espectros de absorbancia de los experimentos 10-120C, 15-120C, 20-120C, 10-180C, 15-180C, 20-180C, 10-240C, 15-240C y 20-240C y del sustrato de ITO/PET. Se observa en todas las muestras que hay una banda de absorción en la región ultravioleta ≈ 365 a 375 nm, lo cual se atribuye a la banda de energía prohibida del ZnO en bulto (Alamdari et al., 2020). La intensidad de la absorción UV aumenta cuando se incrementa el tiempo de síntesis y la concentración de la solución precursora hidrotérmica, como se observa en las Figuras 19 a), 19 b) y 19 c). Este aumento en la intensidad de absorción se debe a que todas las NV-CZnO tienen cristales con crecimiento preferencial en el plano (002), lo que promueve una mayor absorción en la región UV (Roza et al., 2019). Las condiciones de síntesis con las que se llevaron a cabo los experimentos, no modificaron las propiedades del ZnO de absorber luz en la región UV y transparencia en la región visible. La banda de energía prohibida se calculó utilizando la ecuación Tauc (Ecuación 31, ver Anexo 2). Para el cálculo de la banda de energía prohibida, se realizó un ajuste lineal en la porción recta de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$. En la Figura 19 d), se presenta el gráfico del cálculo de la banda de energía prohibida por el método de Tauc, con $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón $(h\nu)$. Los

valores de la banda de energía prohibida de las NV-CZnO oscilan desde 2.97 a 3.23 eV, observándose una reducción de la banda al aumentar las concentraciones de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis. Un efecto similar ha sido reportado para el ZnO, donde se estrecha banda de energía prohibida de 3.26 a 3.07 eV, conforme se incrementa la concentración de la solución precursora hidrotérmica con un tiempo de síntesis constante mostrando un desplazamiento hacia el rojo (Jagadale et al., 2018). Las vacancias de oxígeno pueden estrechar la banda de energía prohibida y provocar la reducción de la energía para la transición de electrones (Šetka et al., 2021).

Figura 19

Espectros de absorción de las NV-CZnO.



El desplazamiento hacia el rojo de estas NV-CZnO, se atribuye al efecto de confinamiento óptico debido a las dimensiones de las NV-CZnO, las cuales aumentan sus diámetros al incrementar las concentraciones de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis (Musa et al., 2017). El corrimiento hacia el rojo aumenta cuando

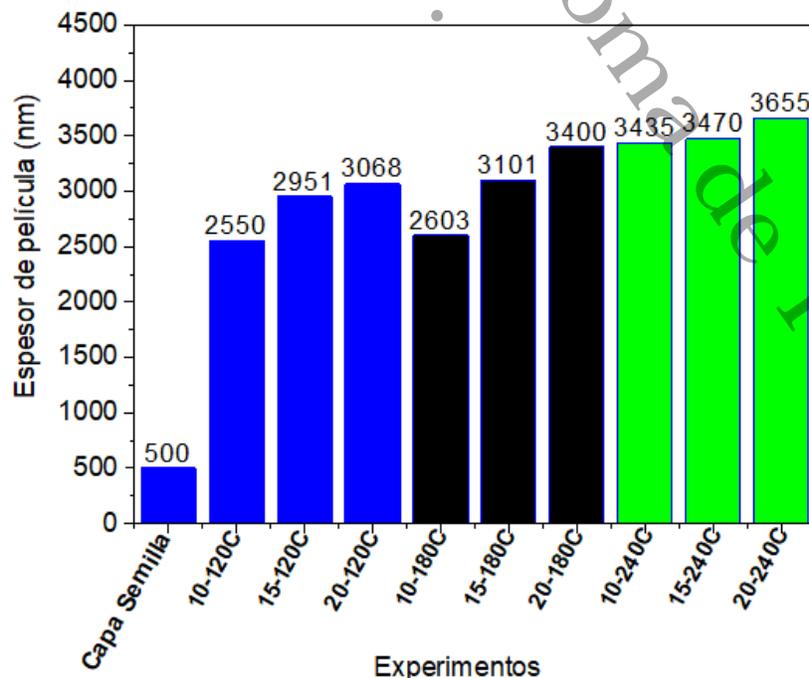
se incrementa el espesor de las películas (Soudi et al., 2021). Este efecto del corrimiento hacia el rojo, también se observa con el aumento del tamaño de los cristales, lo que causa una reducción de la banda de energía prohibida, provocando que tenga valores menores que el ZnO en bulto (Davis et al., 2019).

7.1.6. Determinación del Espesor de las Películas con NV-CZnO

En el caso de las películas con NV-CZnO, se midió el espesor utilizando un escalón en las películas, el cual es un área del sustrato de ITO/PET que quedó sin recubrimiento, y se toma como referencia 0 del eje vertical y a partir de ahí se hace el barrido con el estilite del perfilómetro con el que identifica el cambio de nivel al recorrer la película. El espesor promedio de la capa semilla de ZnO fue de ≈ 500 nm (3 capas). Con respecto al espesor de las películas con NV-CZnO (incluye capa semilla y nanovarillas), los valores promedio se encuentran en un rango de 2,550 a 3,655 nm, como se observa en la Figura 20. Para estas películas con NV-CZnO, el espesor aumentó conforme la concentración de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis fueron incrementando.

Figura 20

Espesor promedio de las películas con NV-CZnO.



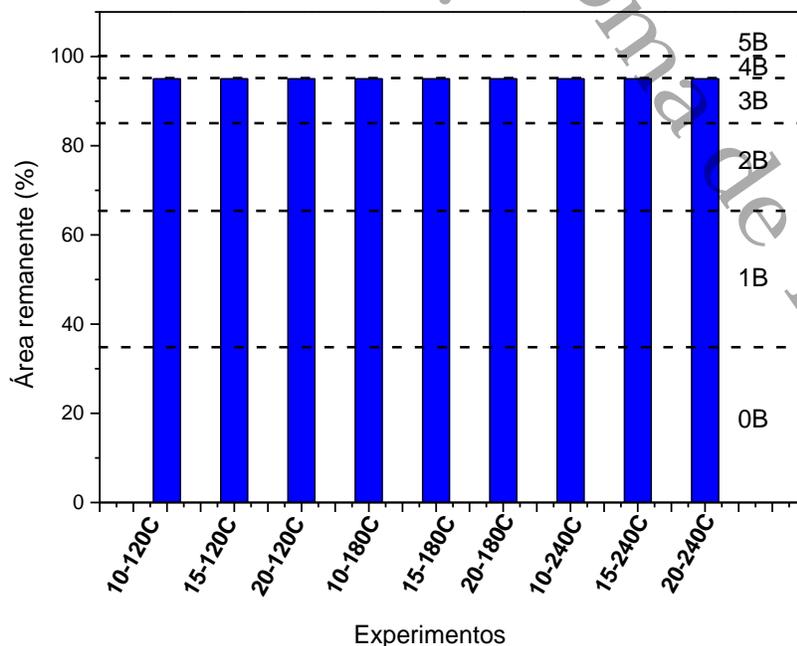
Esto se asocia con que, a mayor tiempo de síntesis, se incrementa la longitud de las nanovarillas, las cuales crecen sobre los puntos de nucleación creados por la capa semilla. Estos valores de espesor son comparables con otras investigaciones en las cuales se fabricaron nanovarillas de ZnO mediante depósito de baño químico y alcanzaron un espesor de 2700 nm (N. Shahzad et al., 2019).

7.1.7. Pruebas de Adherencia de las Películas con NV-CZnO

La evaluación con el estándar ASTM D3359-22, mide si la adherencia de los recubrimientos está en un nivel adecuado, de acuerdo con la clasificación dada en el estándar, prueba de medición por adhesión de cinta (ASTM, 2022). Para esta prueba se utilizó el método B descrito en dicha norma. Se realizaron 11 cortes sobre la película en forma de cuadrícula con 1 mm de separación entre cada corte. En la Figura 21, se muestra la clasificación de adherencia de la ASTM D3359-22. Donde cada número con la letra B se refiere a un porcentaje de desprendimiento de la película. Por lo que para 5B = 0 %; 4B = 5 %; 3B = 5-15 %; 2B = 15-35 %; 1B = 35-65 %; 0B = > 65 % (ASTM, 2022).

Figura 21

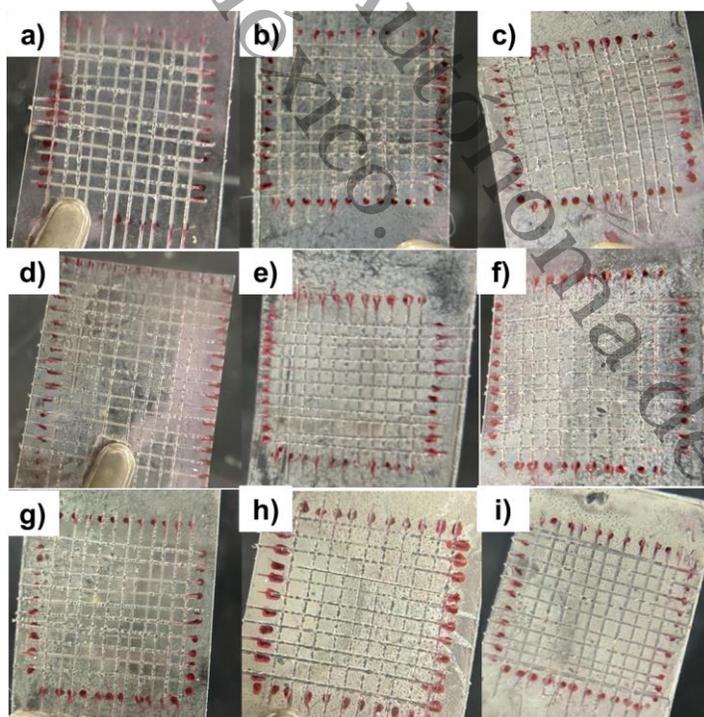
Clasificación de la adherencia con base en la ASTM D3359-22 para NV-CZnO.



En la Figura 22 (a-i), se presentan las imágenes de la superficie del área de corte transversal de las películas con NV-CZnO, después de la prueba de adherencia. Se observó un desprendimiento menor al 5% para todas las películas con NV-CZnO, obteniendo una clasificación 4B de acuerdo a la ASTM D3359-22. Este resultado de la adherencia está relacionado con el proceso de fabricación de las películas con NV-CZnO. Se realizó un proceso de limpieza al sustrato en un baño ultrasónico, un tratamiento con luz UV y un secado. Esto con la finalidad de limpiar la superficie de contaminantes orgánicos y la humedad ambiental (Ko et al., 2019). Otra etapa de secado se realizó durante los ciclos de depósito de la capa semilla y el crecimiento hidrotérmico de las NV-CZnO (temperatura y duración), mejorando la adherencia de las películas sobre los sustratos (Shewale et al., 2019).

Figura 22

Área de corte transversal de las películas con NV-CZnO. a) 10-120C; b) 15-120C; c) 20-120C; d) 10-180C; e) 15-180C; f) 20-180C; g) 10-240C; h) 15-240C; i) 20-240C.



Los fenómenos adhesivos entre dos superficies suelen clasificarse en dos configuraciones. Cuando las dos superficies en contacto son diferentes, la fuerza necesaria para separarlas suele identificarse como “adhesión”. Por el contrario, si las dos

superficies adheridas son iguales, entonces la fuerza de separación se denomina generalmente "cohesión". En algunas situaciones, tanto la adhesión como la cohesión existen simultáneamente y están dominadas por fuerzas de Van Der Waals o las interacciones químicas en las interfaces de la película y el sustrato. Por lo que, la temperatura, la velocidad de desprendimiento y las condiciones ambientales, juegan un rol importante sobre la adherencia (Gong et al., 2019).

7.1.8. Propiedades eléctricas de las NV-CZnO por la técnica de cuatro puntas

Las propiedades eléctricas de las películas con NV-CZnO se estudiaron utilizando la técnica de la sonda de cuatro puntos con un equipo Keithley Sourcemeter modelo 2420 y el sistema de adquisición de datos Sciencetech™ SOLAR Photo IV Measurement System. Las mediciones se desarrollaron a temperatura ambiente y con luz visible. Los resultados de los valores de la resistividad promedio obtenidos en función de la concentración de la solución precursora hidrotérmica de las NV-CZnO y del tiempo de síntesis se enlistan en la Tabla 8. Los valores de resistividad de las NV-CZnO oscilo entre 5.30×10^3 Ohm-m y 2.80×10^6 Ohm-m, cuyos valores son similares a los que obtuvo Khan et al., (2017), al fabricar películas de ZnO con 1, 3 y 5 capas, utilizando las técnicas de sol-gel y depósito por centrifugado, donde la resistividad de las películas de ZnO estuvo en el rango de 1.43×10^4 Ohm-m a 7.91×10^5 Ohm-m. En otros estudios, Zhou et al., (2019), obtuvo películas de ZnO para detectores fotoconductoros con la técnica de pulverizado RF, las cuales tuvieron una resistividad 1×10^7 Ohm-m. También se ha reportado, que utilizando la técnica de evaporación por haz de electrones, las películas de ZnO sintetizadas han alcanzado resistividades en el rango de 1.0×10^6 Ohm-m a 1.0×10^{16} Ohm-m (Morales et al., 2021). La resistividad promedio disminuyo en las muestras al aumentar la concentración de ZnO en la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis, por lo tanto, la conductividad se incrementa. Con esto, las propiedades eléctricas mejoran, ya que la concentración de portadores libres aumenta, debido a que se tienen matrices con nanoestructuras de ZnO que van incrementando su diámetro, al igual que el espesor de la película, con base en los resultados del análisis morfológico realizado a través de micrografías obtenidas por SEM y los espesores de las películas con crecimiento hidrotérmico medidos por perfilometría de contacto.

Tabla 8

Resistividad promedio de las NV-CZnO.

Experimento	Resistividad promedio, Ohm-m
10-120C	2.80×10^6
15-120C	2.92×10^6
20-120C	2.26×10^6
10-180C	1.49×10^4
15-180C	2.52×10^5
20-180C	2.57×10^4
10-240C	2.16×10^4
15-240C	7.58×10^3
20-240C	5.30×10^3

7.1.9. Pruebas de Detección de Gas H₂S con las NV-ZnO Activadas con Luz UV

Las pruebas de detección de gas H₂S se realizaron con el detector de ZnO activado con luz UV. Las condiciones aplicadas en esta serie de pruebas fueron: en la etapa de detección de gas H₂S sin activación con luz UV, etapa de recuperación con activación de luz UV (LED UV de 3.2 eV) y en presencia de aire ambiental a 34 °C y una humedad relativa promedio de 65 %. Antes de iniciar las pruebas de detección para las concentraciones de 15, 30, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm de gas H₂S, se realizó el proceso de estabilización del detector, el cual se mantuvo durante una hora a 34 °C en presencia del aire ambiental. Para iniciar las pruebas de detección, el detector se colocó en la cámara de gases de 550 mL y se conectó a la tarjeta programable Arduino, la cual alimenta con 5 V al detector. La duración de cada una de las pruebas fue de 1200 s, de los cuales los primeros 600 s son de exposición al gas H₂S y durante los últimos 600 s es la recuperación del detector, y se mantuvo la activación con la luz UV, en presencia del aire ambiental.

Se considera que, al iniciar el ciclo de detección, la superficie del ZnO tiene moléculas de oxígeno adheridas ya que en el proceso de estabilización está expuesto al aire del

ambiente, este fenómeno es llamado ionosorción de oxígeno. Al inyectar el gas H_2S a la cámara de gases, inicia la reacción de reducción donde el gas H_2S intercambia electrones con el oxígeno adherido a la superficie del ZnO , liberando electrones hacia la capa de agotamiento de electrones lo que hace que haya una variación en la resistencia eléctrica del ZnO y esta a su vez sea medida. Aunque a temperatura ambiente se tiene baja energía térmica, ocasionando que la adsorción de O_2 del ambiente sea lenta, a través de una reacción de reducción, formando solo iones O_2^- . Estos son térmicamente estables y difíciles de eliminar de la superficie del ZnO , ya que tienen una gran energía de adsorción, lo que resulta en una respuesta pobre del detector y los tiempos de respuesta y recuperación se incrementan.

Posterior a la inyección del gas viene el periodo de recuperación, donde se abre la cámara de gases y se libera el gas H_2S y se deja la película de ZnO en presencia del aire del ambiente y con activación de luz UV (3.2 eV) a $34\text{ }^\circ\text{C}$. Esto es con la finalidad de limpiar la superficie de ZnO , y regresar al detector a su línea base de resistencia eléctrica y se reinicie con cada ciclo de detección. En esta etapa, los electrones en la banda de valencia del ZnO absorben energía de la luz UV para saltar a la banda de conducción. La banda de energía prohibida de las películas de ZnO está en el rango de 2.97 a 3.23 eV y el LED UV utilizado 3.2 eV (390 nm), lo que debe ayudar que estas transiciones ocurran. Esto es debido a que la energía fotónica de la luz UV genera electrones y huecos (fotoinducidos), los cuales aceleran el proceso de adsorción/desorción del oxígeno. Debido a que las moléculas de oxígeno son ionizadas ($O_2 + e^- (h\nu) \rightarrow O_2^-$) por los electrones fotoinducidos y así se adhieren en la superficie del ZnO , dejando los huecos fotoinducidos en la capa de agotamiento de electrones. Sin embargo, los huecos fotoinducidos reaccionan con las especies de oxígeno presentes en la superficie de ZnO y se logra la desorción de O_2 molecular. Este proceso deja un exceso de electrones en la banda de conducción, disminuyendo la energía de la capa de agotamiento de electrones, lo cual conduce a una disminución en la resistividad del ZnO .

Durante la detección del gas, las vacancias de oxígeno contribuyen con la generación de portadores de carga y actúan como sitios activos para la adsorción de moléculas del gas H_2S mejorando de la sensibilidad. La interacción del gas H_2S con las vacancias de oxígeno en la superficie del ZnO reduce la concentración de especies oxidadas en la

superficie, y los electrones adicionales proporcionados por el gas y por la excitación con luz UV ayudan a limpiar la superficie durante el proceso de recuperación del detector.

En la Figura 23, se presenta la variación de la respuesta, de las películas de ZnO, a la exposición de 15, 30, 50, 100, 200, 300, 400, y 500 ppm de gas H₂S a 34 °C y limpieza con luz UV. La sensibilidad de detección fue directamente proporcional a la concentración del gas desde 2.15 % hasta 20.19 %. En este grupo de pruebas, las respuestas más altas las alcanzó el detector 15-240C, obtenida mediante síntesis hidrotérmica con concentración de 15 mM y 240 min de síntesis. El detector que tuvo los valores de respuesta más bajos fue el 10-120C (cuya resistividad es la más alta, 2.80×10^6 Ohm-m, de todas películas con NV-CZnO que se utilizaron para esta serie de pruebas). Otros parámetros importantes del detector son el tiempo de respuesta y recuperación, para la detección de este gas tóxico, que se mantuvieron en el rango de 274 a 465 s respectivamente. En esta serie de pruebas realizadas a 34 °C, las respuestas de los detectores de ZnO fueron aceptables, confirmando que el ZnO es sensible a la detección de gas H₂S.

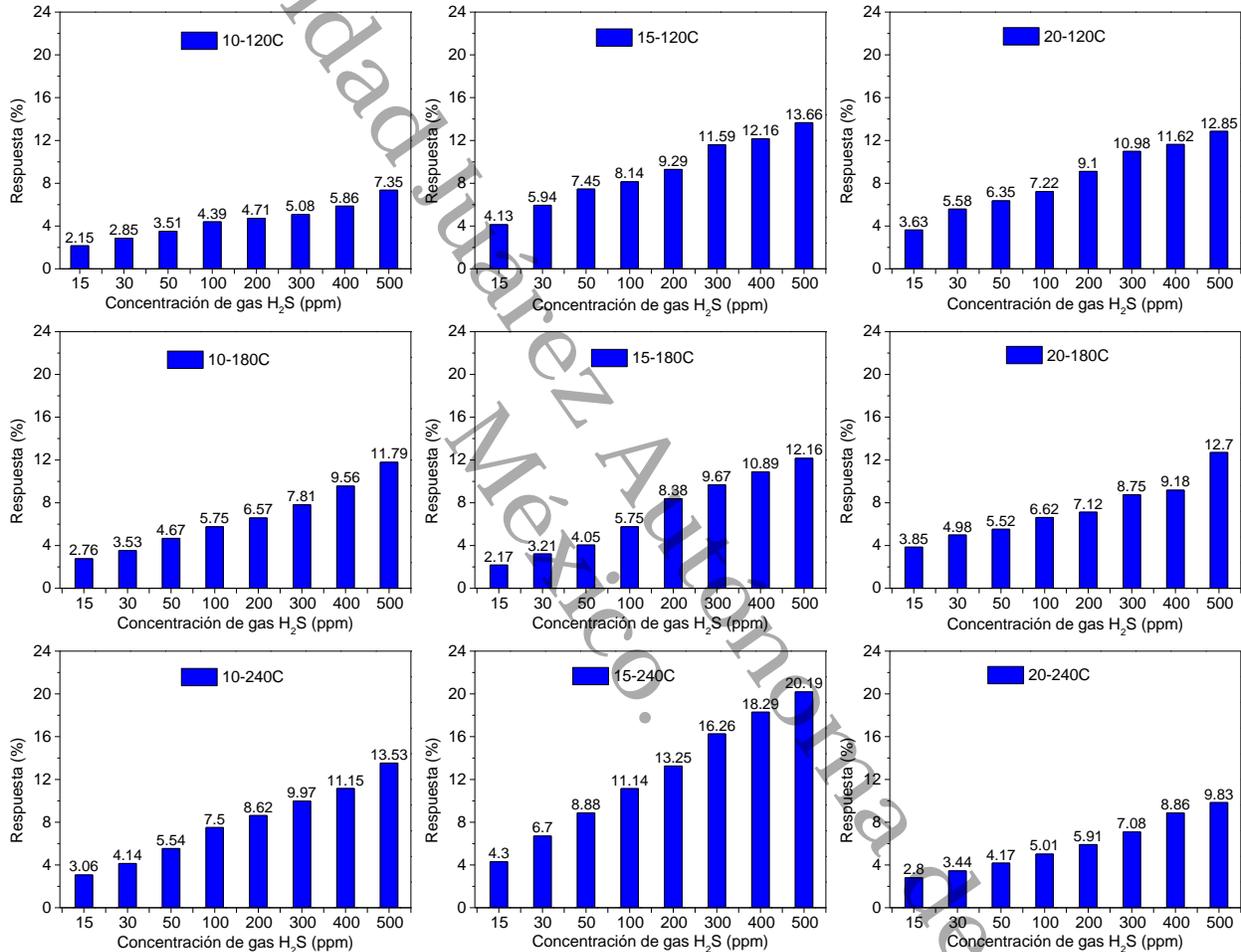
Las características que permitieron al detector 15-240C tener un mejor desempeño son:

- ❖ El tamaño promedio de cristal de 23.57 nm, relacionado con el rendimiento del detector. Deben tener tamaños entre los 20 y 30 nm para una mayor sensibilidad (Korotcenkov, 2020).
- ❖ La orientación preferencial de las NV-CZnO en el plano (002), perpendicular al sustrato, lo que mejora la difusión y detección de las moléculas de gas.
- ❖ Vacancias de oxígeno (de acuerdo a la espectroscopía Raman), las cuales actúan como sitios activos en el proceso de adsorción /desorción del gas.
- ❖ Morfología de nanovarillas, la cual proporciona mayor superficie-volumen.
- ❖ El diámetro promedio de las NV-CZnO de 145.6 nm, entre más delgadas sean, tendrán una mayor sensibilidad.
- ❖ Densidad de nanoestructuras, 20 nanovarillas/ μm^2 , proporcionan área superficial disponible para una mejor difusión del gas.
- ❖ La rugosidad, que para este detector es de 219 nm. A mayor rugosidad se tendrá mayor área superficial disponible para interactuar con las moléculas de gas.

- ❖ Resistividad promedio en el orden de 7.58×10^3 Ohm-m, menor que los demás detectores evaluados en estas pruebas.

Figura 23

Respuesta de las películas con NV-CZnO a diferentes concentraciones de gas H₂S a 34 °C y activado con luz UV de forma intermitente.



La diferencia del porcentaje de respuesta entre los detectores 15-240C y 20-240C, se debió principalmente a que el detector 20-240 posee un tamaño promedio de cristal mayor (24.12 nm), sus nanovarillas tienen un diámetro promedio 263.3 nm (80 % mayor que el detector 15-240C), con una densidad de 15 nanovarillas/ μm^2 (33 % menor), una rugosidad de 179 nm (22 % menor) y una resistividad similar de 5.30×10^3 Ohm-m.

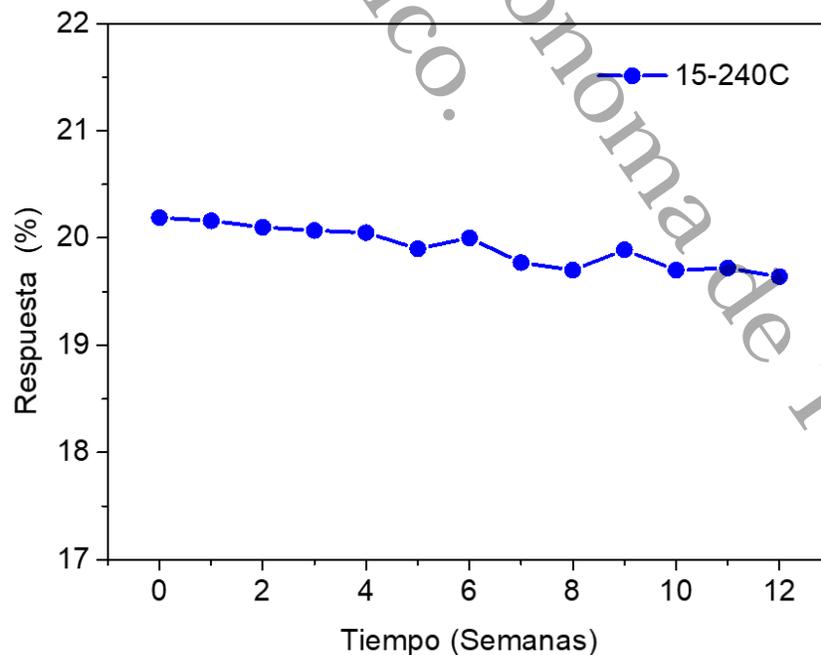
Por lo anterior, se asume que estas características estructurales, morfológicas y superficiales dieron como resultado una menor área superficial para la difusión del gas.

Se observó en las micrográficas que las nanovarillas (20-240C) están aglomeradas e interconectadas, proporcionando menos sitios activos, ya que dificulta a la molécula de gas llegar hasta el fondo. Además de que hay menor número de nanovarillas por unidad de área, afectando la sensibilidad en la detección del gas H₂S.

En la Figura 24, se presentan otras mediciones realizadas para el detector 15-240C, relacionadas con la estabilidad a largo plazo. Se realizó una prueba una vez por semana durante 12 semanas considerando las condiciones de pruebas a 34 °C con 500 ppm de gas H₂S y activación con luz UV en el proceso de recuperación del detector 15-240C, fabricado en este trabajo, exhibió una buena estabilidad después de 12 semanas, con una disminución del 2.7 % en la respuesta. Esto se debe a que la estructura cristalina de wurtzita hexagonal del ZnO es estable, la película mostró una fuerte adherencia al sustrato y que las pruebas de detección se desarrollaron a 34 °C, ayudó a mantener la estabilidad de las películas de ZnO.

Figura 24

Prueba de estabilidad a largo plazo del detector 15-240C.



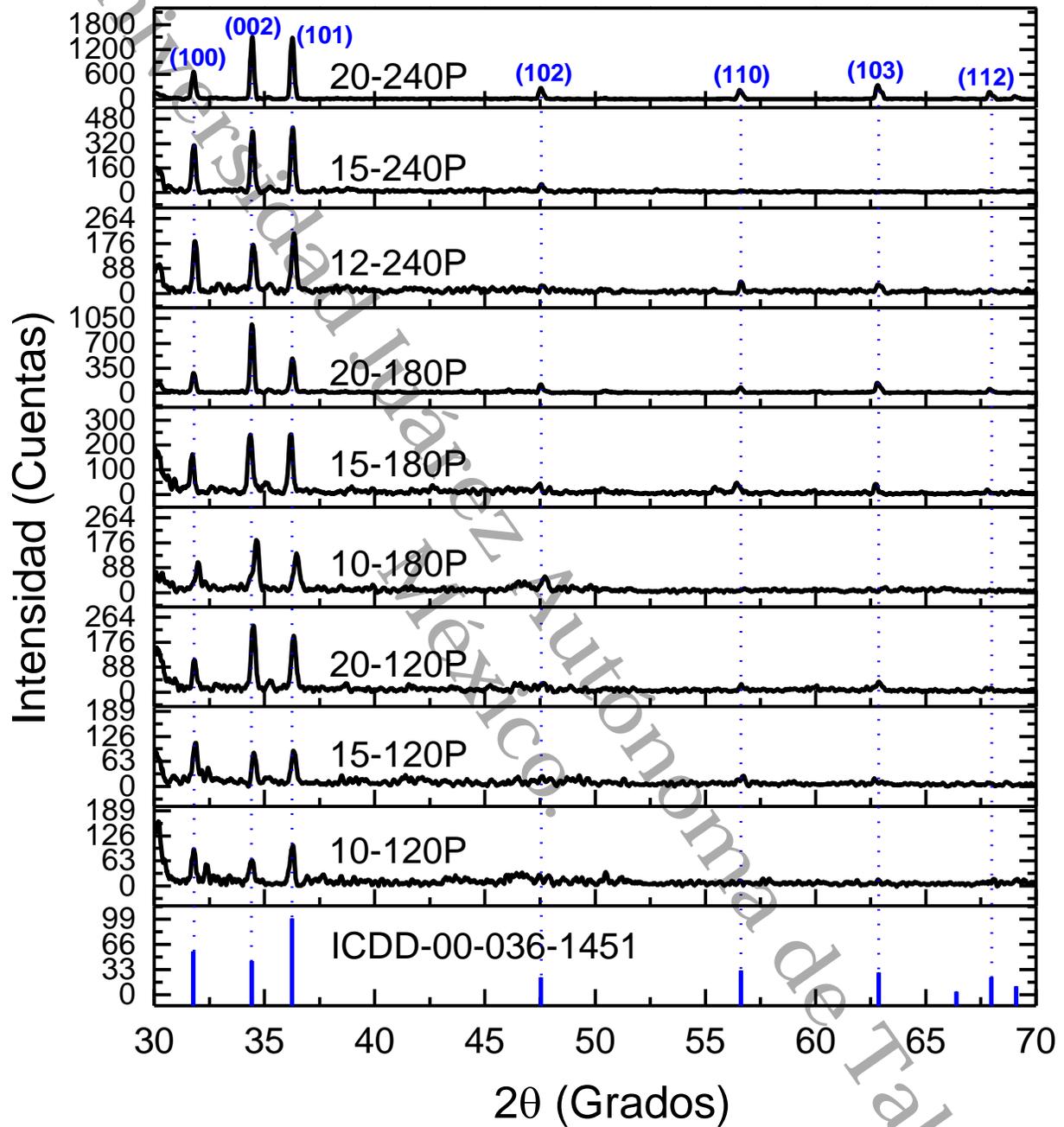
7.2. Nanovarillas, Nano y Microdiscos de ZnO Crecidos por Síntesis Hidrotérmica Sobre una Capa Semilla de ZnO Depositada por Serigrafiado (NV-MD-SZnO)

7.2.1. Determinación de la Calidad Cristalina de las NV-MD-SZnO

En la Figura 25 se muestran los patrones de difracción de las muestras 10-120P, 15-120P, 20-120P, 10-180P, 15-180P, 20-180P, 10-240P, 15-240P y 20-240C con NV-MD-ZnO y se incluyen las señales estándar. Todas las muestras presentan señales bien definidas, indicando que son policristalinas. Las señales más intensas en todas las muestras, se encuentran posicionadas en $\approx 31.75^\circ(2\theta)$, $34.49^\circ(2\theta)$ y $36.18^\circ(2\theta)$ y corresponden a los planos (100), (002) y (101). Estos picos de difracción corresponden a la estructura cristalina de ZnO en su fase wurtzita hexagonal. Estas señales de difracción son consistentes con la carta cristalográfica ICDD-00-036-1451 asociada al ZnO. Otras señales presentes en las muestras corresponden a los planos (102), (110), (103) y (112), cuyas posiciones están localizadas en $\approx 47.57^\circ(2\theta)$, $56.63^\circ(2\theta)$, $62.84^\circ(2\theta)$ y $67.97^\circ(2\theta)$ respectivamente. Los picos bien definidos del ZnO indican buena cristalinidad de las NV-MD-ZnO sintetizadas. Para el plano (002) que tiene la señal más intensa en todas las muestras, es una confirmación de la orientación preferencial a lo largo del eje *c* de las NV-MD-ZnO. La red cristalina de ZnO tiene planos polares característicos, por ejemplo, el plano (002) que termina con iones de zinc (Zn^{2+}) con carga positiva o el plano ($0\bar{0}2$) con iones de oxígeno (O_2^-) con carga negativa. Además, existen planos no polares, como el plano (100) y (110), que contienen el mismo tipo de iones y tienen una carga eléctricamente neutra. Los planos polares son metaestables y es más probable que participen en el proceso de crecimiento y en las reacciones químicas debido a su estado. Por lo tanto, el proceso más preferido energéticamente es el crecimiento vertical en una dirección perpendicular al plano (002), lo que también determina la forma más probable de las estructuras en forma de varilla (Gerbreders et al., 2020). Este crecimiento preferencial sobre el plano (002) del ZnO, se ha reportado al sintetizar nanovarillas por el método hidrotérmico con diferentes concentraciones de cloruro de zinc en la solución precursora, desde 0.005 hasta 0.1 M y con diferentes temperaturas, en el rango de 80 a 100 °C (Yi et al., 2016).

Figura 25

Patrones de difracción de las NV-MD-SZnO.

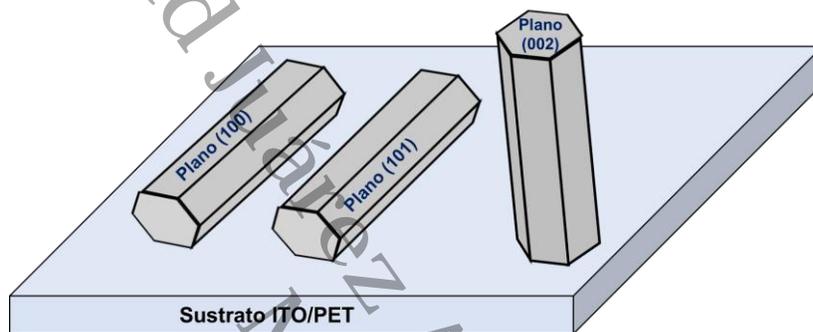


En estas muestras se observó que la intensidad de los difractogramas aumenta al incrementarse la concentración de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis. Esto indica la buena cristalinidad de las NV-MD-SZnO sintetizadas, y así lo denotan los picos de difracción bien definidos del ZnO. De acuerdo a las señales de

difracción, el crecimiento de las NV-MD-SZnO está dividido en dos orientaciones diferentes, el plano (002) y el plano (101), que son los picos más intensos en todas las muestras. En la Figura 26 se presentan esquemáticamente los principales planos cristalográficos de crecimiento de las nano y microestructuras hexagonales de ZnO en estos experimentos.

Figura 26

Esquema de planos cristalográficos de crecimiento de las NV-MD-SZnO.



En la Tabla 9 se presentan los valores calculados con la Ley de Bragg para los parámetros de red a , c y la relación c/a (Ecuación 23 y Ecuación 24, ver Anexo 1). El tamaño cristal (D) se calculó con la ecuación de Scherrer, así como la densidad de dislocación (δ), la cristalinidad (X_c), la longitud de enlace Zn-O (b_i) y el parámetro interno (u) (Ecuaciones 25, 26, 27, 28 y 29, ver Anexo 1).

Los parámetros de red a y c calculados, están dentro de los rangos reportados para la fase wurzita de ZnO en bulto, con valores del parámetro a en el rango de 3.2385 a 3.2477 Å y el parámetro c , en el rango de 5.1894 a 5.2031 Å. A partir de estos datos se calcula la relación c/a , cuyos valores están en el rango de 1.6019 a 1.6042, mostrando una desviación del valor ideal que es de 1.633. Esta desviación afecta al parámetro interno u , cuyo valor ideal es 0.375, ya que es inversamente proporcional a la relación c/a , y los valores calculados para el parámetro u fueron cercanos a 0,3800. Esta desviación del cristal de wurzita hexagonal ideal se debe a varios factores que modifican las constantes de la red de la wurzita como la estabilidad de la red, la ionicidad, los antisitios de zinc, las vacancias de oxígeno y las dislocaciones (Özgür et al., 2018). La deformación que experimenta la red del ZnO también afecta la longitud de los enlaces Zn-O, con valores

de 1.971 a 1.977 Å, que se alejan del valor ideal de 1.930 Å (Narayanan & Deepak, 2018).

Esta deformación de la red cristalina del ZnO está relacionada con el incremento en el grado de cristalinidad, cuyos valores van desde 0.5632 a 1.8427, a medida que aumenta la concentración en la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis. Esto representa una estructura cristalina más ordenada con cristales más grandes, que para las NV-MD-SZnO están en un rango de 28.61 a 42.47 nm e implica la disminución de los defectos, como se observa en la densidad de dislocación, cuyos valores descendieron de 1.22 a $0.54 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

Tabla 9

Parámetros de red y estructurales de las NV-MD-SZnO.

Experimento	a (Å)	c (Å)	c/a	D (nm)	δ ($\times 10^{15}$ m^{-2})	Xc	bi (Å)	u
10-120P	3.2471	5.2021	1.6021	28.61	1.22	0.5632	1.976	0.3799
15-120P	3.2385	5.1894	1.6024	32.63	0.94	0.8351	1.971	0.3798
20-120P	3.2437	5.1941	1.6013	33.91	0.87	0.9373	1.974	0.3800
10-180P	3.2396	5.1970	1.6042	32.11	0.97	0.7963	1.972	0.3795
15-180P	3.2385	5.1923	1.6033	35.52	0.79	1.0775	1.971	0.3797
20-180P	3.2477	5.2031	1.6021	39.48	0.64	1.4800	1.977	0.3799
10-240P	3.2405	5.1954	1.6033	33.58	0.87	0.9107	1.973	0.3797
15-240P	3.2451	5.1992	1.6022	38.60	0.67	1.3832	1.975	0.3799
20-240P	3.2464	5.2005	1.6019	42.47	0.54	1.8427	1.976	0.3799

Se evaluó la calidad de la orientación preferencial del eje c, con el coeficiente de textura relativo (TC_{hkl}) (Ecuación 30, ver Anexo 1), de las NV-MD-SZnO, el cual se presenta en la Tabla 10. Los valores más altos de TC corresponden al plano (002), para todas las muestras. Las nanoestructuras bien orientadas, son las más utilizadas en los detectores quimiresistivos de gas, debido a su gran relación superficie-volumen, ya que favorecen la continua transferencia de electrones mejorando la sensibilidad (A. Yu et al., 2021).

Tabla 10

Coeficiente de Textura, TC de las NV-MD-SZnO.

Experimento	Planos	TC _(hkl)				
		(100)	(002)	(101)	(102)	(103)
10-120P		0.2679	0.2480	0.1697	0.2121	0.1023
15-120P		0.2830	0.2840	0.1329	0.1844	0.1157
20-120P		0.1645	0.4381	0.1634	0.1226	0.1114
10-180P		0.2006	0.3833	0.1701	0.1376	0.1084
15-180P		0.1764	0.3929	0.1297	0.2352	0.0658
20-180P		0.1176	0.5226	0.1161	0.1250	0.1188
10-240P		0.2782	0.3349	0.1819	0.1095	0.0956
15-240P		0.2512	0.4211	0.1977	0.1162	0.0138
20-240P		0.0421	0.5218	0.0812	0.1596	0.1953

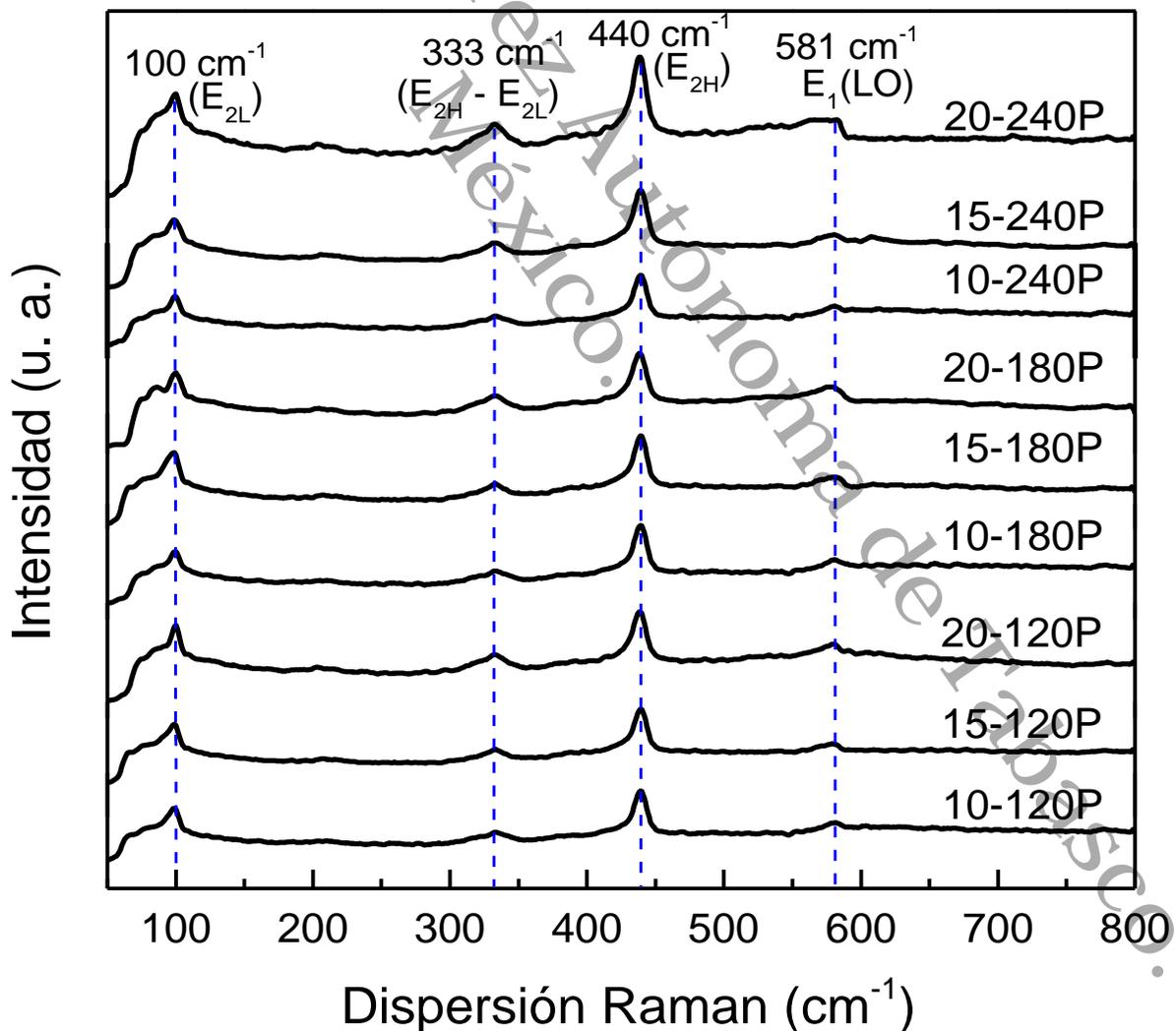
7.2.2. Identificación de los Modos Vibracionales de las NV-MD-SZnO

En la Figura 27 se presenta la dispersión Raman de las NV-MD-SZnO. Todas las muestras presentan señales bien definidas de los siguientes modos vibracionales de los fonones en 100 cm^{-1} , 333 cm^{-1} , 439 cm^{-1} y 580 cm^{-1} , a continuación, se detalla a que corresponde cada señal. El pico en 100 cm^{-1} pertenece al modo E_{2L} de baja frecuencia, asociado con la vibración de la subred de Zn (Bhardwaj et al., 2018). El pico localizado en 333 cm^{-1} es un modo vibracional $E_{2H} - E_{2L}$ de segundo orden que surge de los fonones de la zona límite de la wurtzita de ZnO (Srinivasulu et al., 2017). El modo E_{2H} de alta frecuencia corresponde al pico más intenso observado en 440 cm^{-1} , este modo de vibración es característico de la wurtzita de ZnO. El corrimiento en esta señal, se puede atribuir al estrés residual entre el sustrato y la película (G. S. Kumar et al., 2019). La diferencia de intensidades en el modo vibracional E_{2H} está asociada con la cristalinidad del ZnO (Horzum et al., 2019), la cual aumenta en las NV-MD-SZnO conforme se incrementó la concentración de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis, con una disminución en los defectos. En resultados similares, Zargar et al., (2015) preparó películas de ZnO a partir de pastas de ZnO y depósito por serigrafado, encontraron el modo E_{2H} en $\approx 439\text{ cm}^{-1}$, asociado a la estructura wurtzita de ZnO y la

intensidad de la señal se compara con el ZnO en bulto. Por otro lado, la síntesis de nanodiscos de ZnO realizados por J. X. Wang et al., (2016) con el método hidrotérmico sin capa semilla, identificaron el modo E_{2H} en $\approx 437 \text{ cm}^{-1}$, confirmando la presencia de la estructura wurzita de ZnO. Finalmente, la señal a 581 cm^{-1} es un modo $E_1(\text{LO})$ y es causada por defectos como las vacancia de oxígeno en el ZnO, huecos de zinc y sus complejos (X. Li et al., 2019). Esta señal aumenta al incrementar la concentración en la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis. La presencia de vacancias de oxígeno contribuyen a mejorar la sensibilidad del ZnO en la detección de gases (Agarwal et al., 2019).

Figura 27

Espectros Raman de las NV-MD-SZnO.

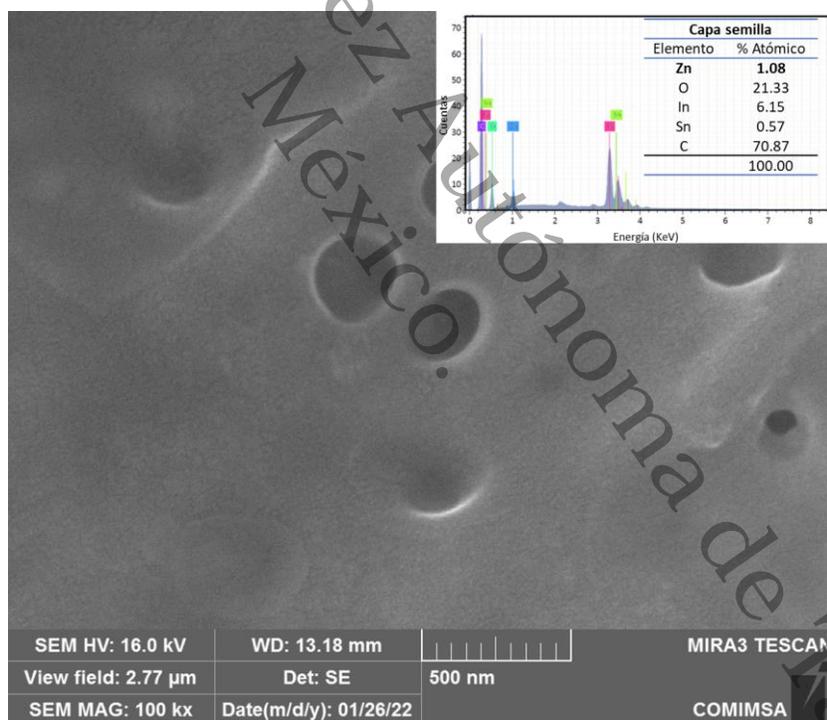


7.2.3. Identificación y Dimensionamiento de las NV-MD-SZnO

En la Figura 28, se presenta la micrografía de la capa semilla (3 capas) de ZnO, depositada por la técnica de serigrafado sobre el sustrato de ITO/PET, la cual se observa de manera uniforme sobre el sustrato. En el inserto, se observa el mapeo químico elemental, donde se aprecia la señal de Zn (1.08 % atómico). Esta micrografía y el análisis elemental revelan que la capa semilla de ZnO depositada, no enmascara al sustrato ITO/PET, pero la detección del Zn, permite concluir que la capa semilla esta lista para el siguiente paso que es el crecimiento hidrotérmico, ya que requiere sitios de nucleación para el crecimiento de las nanoestructuras.

Figura 28

Capa semilla de ZnO depositada por serigrafado. Inserto mapeo químico elemental.



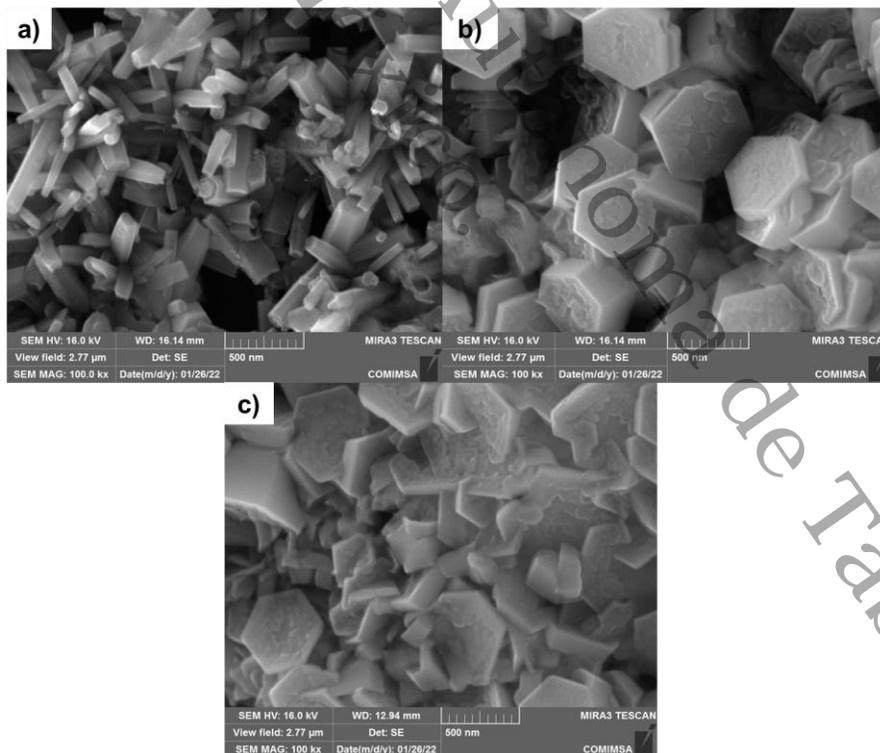
La capa semilla es la responsable del crecimiento alineado, denso y homogéneo de nanoestructuras en un recubrimiento. El efecto que tuvo esta capa semilla más gruesa (2938 nm de espesor) que la depositada por centrifugado (500 nm de espesor), fue crear puntos de nucleación más grandes que generaron estructuras que rondan el tamaño micrométrico y tamaños de cristal más grandes. También disminuye el número de

estructuras por área en las NV-MD-SZnO, ya que en las micrografías de las NV-CZnO se observan una mayor densidad de nanoestructuras.

En la Figura 29 se presentan las micrografías de las películas 10-120P, 15-120P y 20-120P, las cuales tuvieron 120 min de síntesis y una concentración de la solución precursora hidrotérmica de 10 mM, 15 mM y 20 mM respectivamente. Las estructuras que se observan están bien definidas, con formas de nanovarillas y nanodiscos hexagonales. Las micrografías fueron procesadas con ImageJ™ 1.53e, software dedicado al análisis de imágenes científicas (Schneider et al., 2012), para estimar los diámetros y la densidad de nanovarillas por unidad de superficie. El comportamiento es similar a las NV-CZnO, ya que, al incrementar la concentración de la solución precursora hidrotérmica, el diámetro de las NV-MD-SZnO aumenta de 128.7 a 492.3 nm.

Figura 29

Micrografías SEM de las NV-MD-SZnO con tiempo de síntesis de 120 min. a) 10-120P; b) 15-120P; c) 20-120P.



Este tipo de fenómeno de crecimiento se observó al aumentar el espesor de la capa semilla de 100 nm a 200 nm, donde las nanovarillas de ZnO duplicaron sus dimensiones

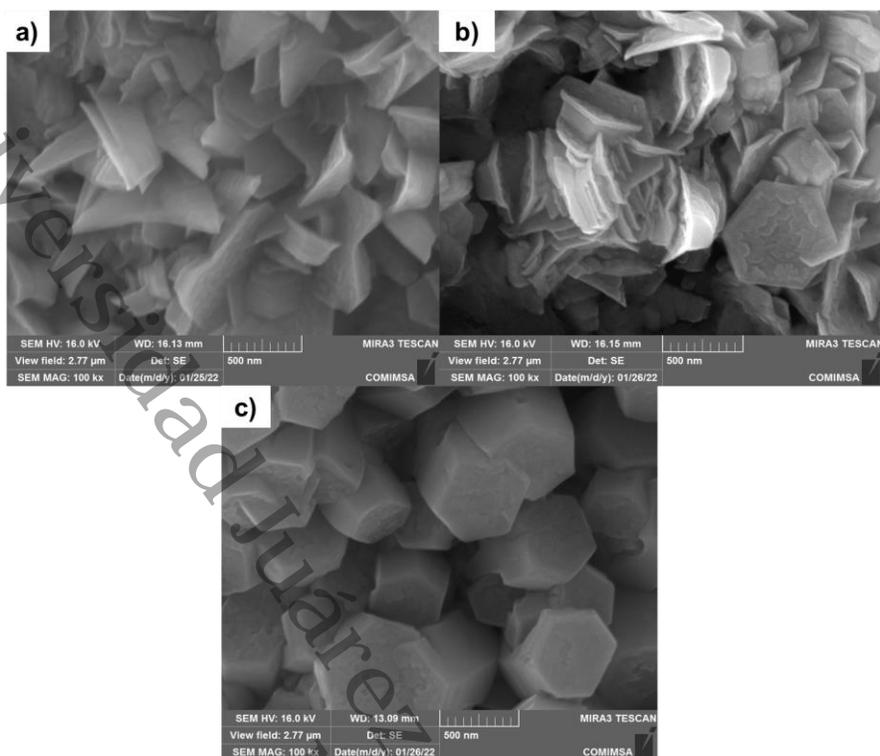
de 48.7 a 90.9 nm, esto debido a que al incrementar el tamaño de cristal promueve el crecimiento de nanovarillas de mayor tamaño, ya que experimentan una nucleación más rápida. También disminuye la densidad de nanovarillas de 113 a 24 nanovarillas/ μm^2 (Rosli et al., 2020). La densidad de nanovarillas y nanodiscos por unidad de superficie, fue de 24, 21 y 17 nanovarillas/ μm^2 para los detectores 10-120P, 15-120P y 20-120P respectivamente.

Las películas con 180 min de síntesis, 10-180P, 15-180P y 20-180P se presentan en la Figura 30. Las concentraciones en la solución precursora hidrotérmica son idénticas a las anteriores. En estas películas de ZnO también se observó la morfología de nanovarillas y nanodiscos hexagonales. Las NV-MD-SZnO presentan un crecimiento en varias direcciones, aunque sus señales de difracción y el cálculo de $\text{TC}_{(hkl)}$ indicaron que tiene un crecimiento preferencial sobre el plano (002). Estas NV-MD-SZnO tuvieron diámetros en el rango de 475.6 a 555.6 nm, el cual aumento con respecto a la concentración de la solución precursora hidrotérmica. Con respecto al tiempo de síntesis, los diámetros crecieron en promedio un 90 % más que las NV-MD-SZnO crecidas a 120 min. La densidad de nanovarillas también disminuyó, en el rango de 18 a 12 nanovarillas/ μm^2 .

Este comportamiento del incremento del diámetro y la disminución de la densidad de nanovarillas, lo observó Angub et al., (2018), ya que fabricó nanovarillas de ZnO por medio de la síntesis hidrotérmica, utilizando capas semillas de ZnO. En su estudio utilizó diferentes concentraciones de HMTA y de acetato de zinc para la síntesis hidrotérmica. Obtuvo nanovarillas con diámetros en el rango de 50 a 114 nm y la densidad de nanovarillas disminuyó 17 a 7 nanovarillas/ μm^2 . Esto se debió a que, en la concentración de la solución precursora hidrotérmica, fue disminuyendo la cantidad de HMTA, dando como resultado nanovarillas más cortas y anchas. Con anchos mayores o superficies basales más grandes, la cantidad de nanovarillas que ocupan una superficie determinada del sustrato disminuye, lo que da lugar a una densidad menor.

Figura 30

Micrografías SEM de las NV-MD-SZnO con tiempo de síntesis de 180 min. a) 10-180P; b) 15-180P; c) 20-180P.



La Figura 31 presenta las películas 10-240P, 15-240P, 20-240P, con 240 min de síntesis y la concentración de precursores es igual a las anteriores. En estas películas de ZnO se observaron nanovarillas, nano y microdiscos hexagonales. Los diámetros de estas NV-MD-SZnO crecieron en el rango de 186.3 a 1100.8 nm. El comportamiento del diámetro es similar a las pruebas anteriores, aumento al incrementarse la concentración de precursores y el tiempo de síntesis. Los diámetros crecieron en promedio un 15 % más que las NV-MD-SZnO crecidas a 180 min y 94 % más que las sintetizadas a 120 min. La densidad de nanovarillas decreció en el rango de 14 a 6 nanovarillas/ μm^2 .

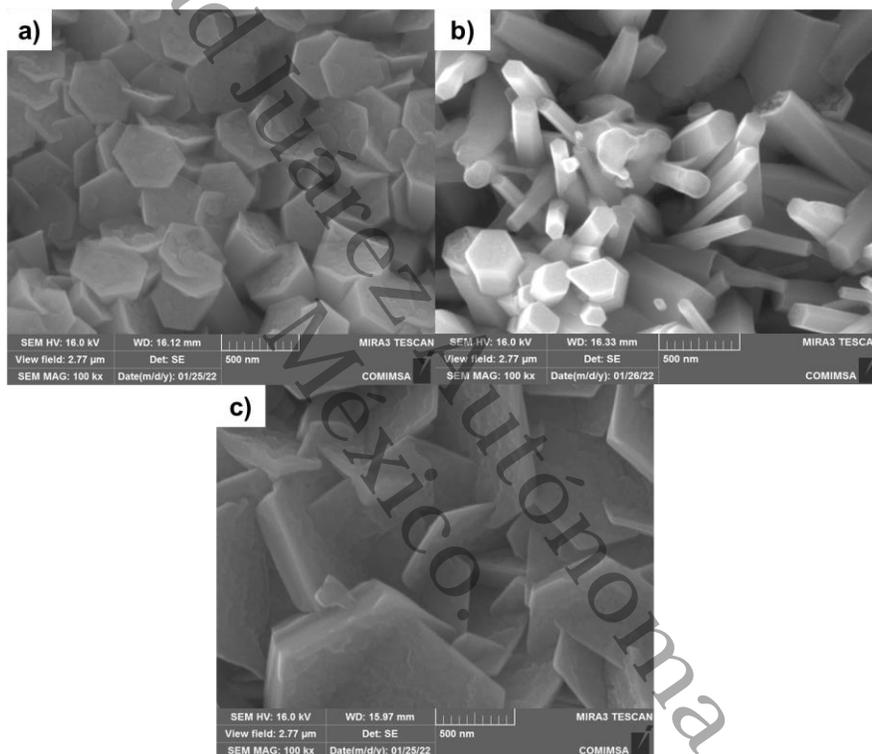
En resultados similares, Tsai et al., (2015) reportó el crecimiento de microvarillas de ZnO por el método hidrotérmico, empleando nitrato de zinc y HMTA, con diferentes temperaturas de síntesis, desde 70 hasta 190 °C durante 12 h. Las microvarillas de ZnO sintetizadas a 90 °C presentaron diámetros entre los 500 y 900 nm y tuvieron una dirección de crecimiento específica sobre el plano (002).

Este crecimiento se explica con la maduración de Ostwald (Ostwald ripening), donde ocurre un mecanismo de disolución-recrecimiento. Primero, las partículas más pequeñas del sistema se disuelven al calentarse, lo que da lugar a un sistema con menos núcleos.

Segundo, al enfriarse, la cantidad de material disuelto vuelve a crecer en los núcleos restantes, lo que da lugar a partículas más grandes. Este fenómeno ocurre porque las partículas más pequeñas tienen una energía superficial mayor y, por lo tanto, son menos estables que las más grandes (Rayathulhan et al., 2017), (van Westen & Groot, 2018).

Figura 31

Micrografías SEM de las NV-MD-SZnO con tiempo de síntesis de 240 min. a) 10-240P; b) 15-240P; c) 20-240P.



En la Tabla 11, se muestra el mapeo elemental de las NV-MD-SZnO. El análisis EDS confirma la presencia de Zn y O en todas las muestras, sin embargo, también se encuentra presente el carbono, el cual aumenta con la concentración y tiempo de síntesis.

Este porcentaje atómico elevado del carbono, se atribuye a la presencia de los residuos orgánicos remanentes del proceso de depósito de la capa semilla de ZnO, ya que el aglutinante (etilcelulosa) no se degradó por completo en el tratamiento de secado a 100 °C (Wen et al., 2017).

Se resalta que los porcentajes asociados al In y el Sn, ya se consideran muy bajos, lo que indica que la película de ZnO está recubriendo al sustrato.

Tabla 11

Análisis EDS de las NV-MD-SZnO.

Experimento	Elementos (% atómico)				
	Zn	O	In	Sn	C
10-120P	14.15	22.95	0.61	0.10	62.20
15-120P	30.55	38.94	0.73	0.07	29.31
20-120P	21.64	30.87	0.00	0.00	47.49
10-180P	32.66	24.27	0.80	0.00	42.27
15-180P	23.28	30.16	0.41	0.03	46.11
20-180P	25.61	31.25	2.16	0.18	40.80
10-240P	18.30	26.52	2.72	0.55	51.92
15-240P	37.09	39.20	0.37	0.00	23.34
20-240P	50.72	49.28	0.00	0.00	0.00

7.2.4. Análisis de la Rugosidad Superficial de las NV-MD-SZnO

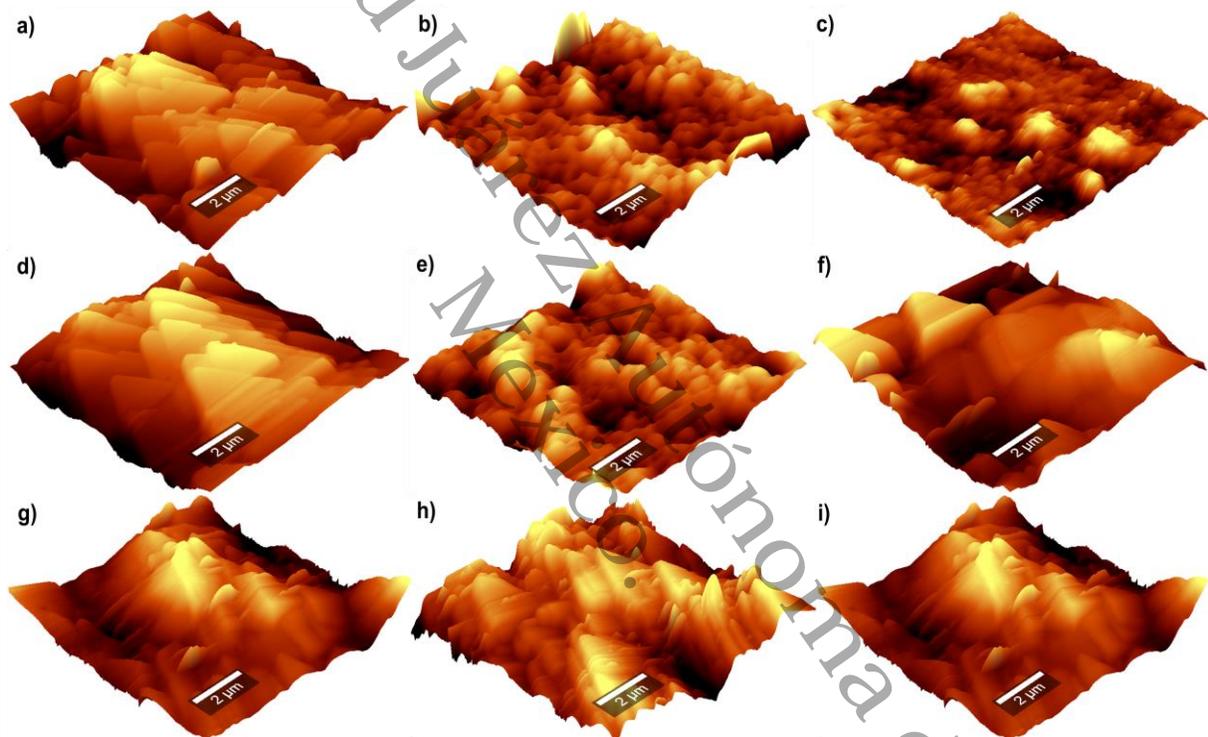
Las imágenes 3D de AFM fueron procesadas con Gwyddion™ 2.64, software dedicado al análisis y visualización de datos de microscopía (Kaźmierczak-Bałata et al., 2020). La Figura 32 (a-i) muestra las imágenes 3D de la topografía superficial de las películas con NV-MD-SZnO. La influencia de la capa semilla en conjunto con la concentración de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis, se observa en las imágenes 3D, las cuales confirman que la superficie de las películas NV-MD-SZnO contienen estructuras de gran tamaño, como se observó en las micrografías de SEM.

Algunos factores que afectan la rugosidad de una película de ZnO pueden ser el tamaño de cristal, la morfología de las nanoestructuras, el tratamiento del sustrato y la película, las condiciones de depósito de la película y las reacciones químicas en las soluciones precursoras (Amakali et al., 2020). En el caso de un detector de gas, contar con una superficie más rugosa incrementa el valor de la rugosidad cuadrática media (RMS),

mejorando la adsorción superficial, debido a que hay más sitios para interactuar con el gas objetivo (Prakash et al., 2022). Los valores de la RMS pueden variar entre 2 y 475 nm en nanovarillas de ZnO, cuyos diámetros oscilan en el rango de 100 a 700 nm (Dehghan-Nayeri et al., 2014), (Gawali et al., 2017).

Figura 32

Micrografías 3D del AFM de las NV-MD-SZnO. a) 10-120P; b) 15-120P; c) 20-120P; d) 10-180P; e) 15-180P; f) 20-180P; g) 10-240P; h) 15-240P; i) 20-240P.



La Tabla 12 presenta los resultados de la rugosidad cuadrática media (RMS) promedio. Los valores de la RMS de las películas de ZnO está en un rango de 188 a 216 nm. La película que tiene el valor más alto de rugosidad es la 15-240P. La tendencia de los valores de la rugosidad se presenta casi constante y esto se atribuye a las grandes dimensiones de las estructuras de ZnO sintetizadas. Los valores de RMS promedio de las NV-MD-SZnO, indica que no tienen el mismo tamaño y forma y sugiere que esta variación de la superficie de las NV-MD-SZnO, será útil como sitios de adsorción adicional (Prakash et al., 2022). Otros resultados similares, fueron los obtenidos por Gawali et al., (2017), quienes sintetizaron nanovarillas de ZnO con la técnica sol-gel-

depósito por inmersión-depósito por baño químico, con diámetros entre 260 y 700 nm, y estimaron una RMS en el rango entre 252 y 475 nm. En este caso, al aumentar el diámetro, aumento la rugosidad superficial de las nanovarillas de ZnO. El estudio reveló que la rugosidad estuvo influenciada por el pH de la solución precursora hidrotérmica

Tabla 12

Rugosidad cuadrática media (RMS) promedio de las películas con NV-MD-SZnO.

Experimento	RMS promedio (nm)
10-120P	196
15-120P	188
20-120P	194
10-180P	189
15-180P	191
20-180P	194
10-240P	206
15-240P	216
20-240P	193

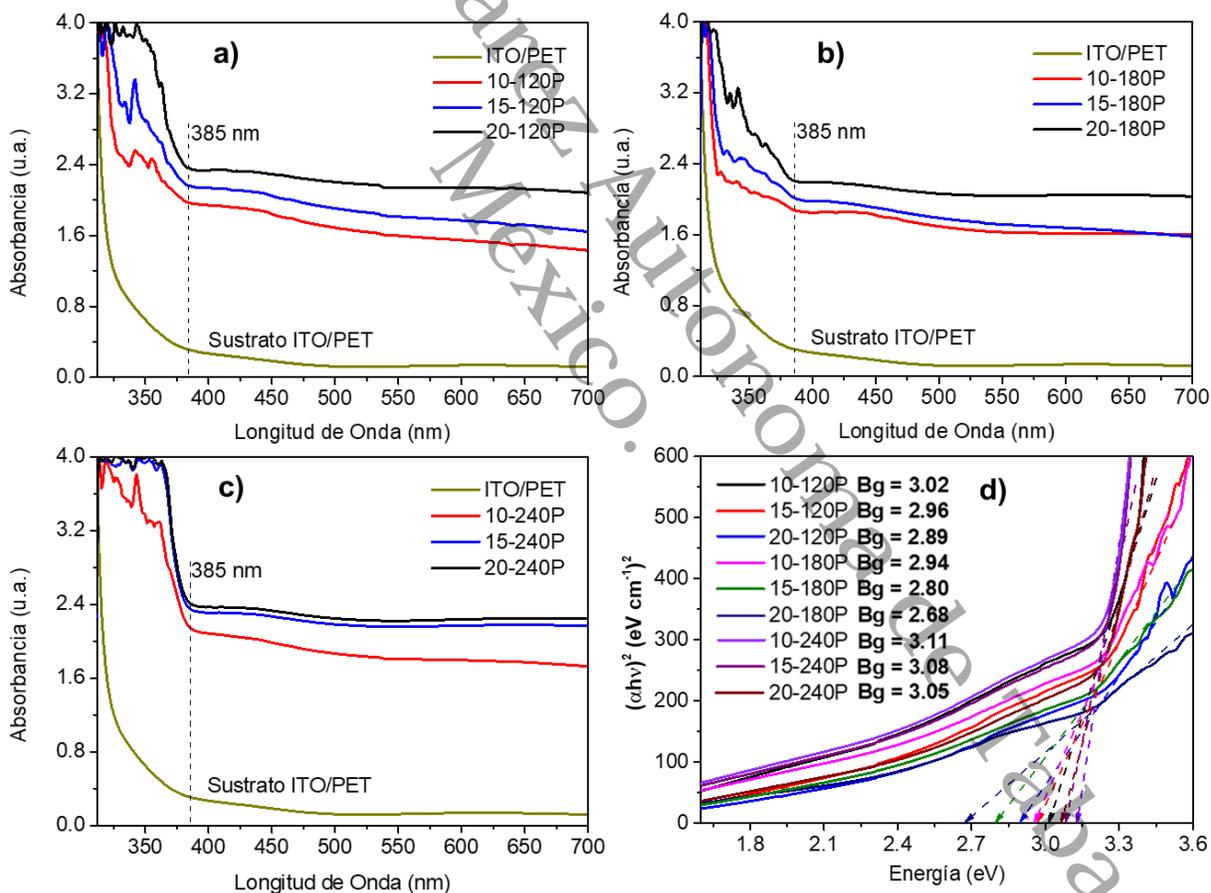
7.2.5. Evaluación Óptica de las NV-MD-SZnO

En la Figura 33 (a-c), se presentan los espectros de absorbancia de las películas 10-10P, 15-120P, 20-120P, 10-180P, 15-180P, 20-180P, 10-240P, 15-240P, 20-240P y del sustrato de ITO/PET. Se observa que las NV-MD-SZnO tienen una banda de absorción en la región ultravioleta ≈ 385 nm, atribuido a la banda de energía prohibida del ZnO en bulto (N. Kumar & Srivastava, 2018). Las NV-MD-SZnO presentan mayor absorción que las NV-CZnO, esto puede atribuirse al efecto de confinamiento óptico por las dimensiones de las nano y micro estructuras (Musa et al., 2017). Este aumento en la intensidad de absorción se debe a que todas las nano y micro estructuras de ZnO tienen cristales con crecimiento preferencial en el plano (002), lo que promueve una mayor absorción en la región UV (Roza et al., 2019). La banda de energía prohibida se calculó utilizando la ecuación Tauc (Ecuación 31, ver Anexo 2). Para el cálculo de la banda de

energía prohibida, se realizó un ajuste lineal en la porción recta de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$. En la Figura 33 d) se presenta el gráfico de cálculo de la banda de energía por el método de Tauc, con $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón $(h\nu)$. Los valores de la banda de energía prohibida oscilan desde 2.68 a 3.11 eV, con un estrechamiento de la banda prohibida al aumentar la concentración de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis, con un desplazamiento hacia el rojo. La presencia de vacancias de oxígeno puede estrechar la banda de energía prohibida y provocar la reducción de la energía necesaria para la transición de electrones (Šetka et al., 2021).

Figura 33

Espectros de absorción de las NV-MD-SZnO.



Se ha reportado que en la obtención de nanoconos por el método hidrotérmico con diferentes concentraciones ocurre también una reducción en la banda de energía prohibida, debido al tamaño de las nanoestructuras y al confinamiento óptico (Fathima et

al., 2019). El desplazamiento hacia el rojo de estas NV-CZnO, se atribuye al efecto de confinamiento óptico debido a las dimensiones de las NV-CZnO, las cuales aumentan sus diámetros al incrementar las concentraciones de la solución precursora hidrotérmica y el tiempo de síntesis (Musa et al., 2017). El corrimiento hacia el rojo aumenta cuando se incrementa el espesor de las películas (Soudi et al., 2021). Este efecto del corrimiento hacia el rojo, también se observa con el aumento del tamaño de los cristales, lo que causa una reducción de la banda de energía prohibida, provocando que tenga valores menores que el ZnO en bulto (Davis et al., 2019).

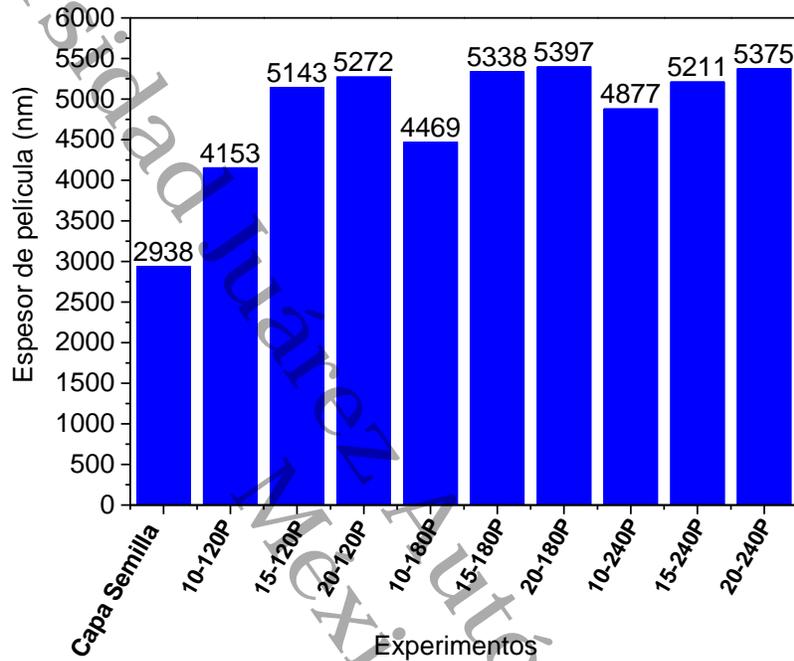
7.2.6. Determinación del Espesor de las Películas con NV-MD-SZnO

En el caso de las películas con NV-MD-SZnO, se midió el espesor utilizando un escalón en las películas, el cual es un área del sustrato de ITO/PET que quedó sin recubrimiento, y se toma como referencia 0 del eje vertical y a partir de ahí se hace el barrido con el estilote del perfilómetro con el que identifica el cambio de nivel al recorrer la película. Las películas con NV-MD-SZnO, presentaron un espesor promedio de la capa semilla de ZnO de ≈ 2938 nm (3 capas) y el espesor de las películas con nano y micro estructuras (incluye capa semilla y nano y microestructuras), los valores promedio están en el rango de 4153 a 5397 nm, como se observa en la Figura 34. Estas películas NV-MD-SZnO resultaron más gruesas que las películas con NV-CZnO, debido a que las nano y micro estructuras están compactadas y forman aglomerados, que se vuelven más gruesos, aumentando el espesor conforme la concentración de la solución hidrotérmica y el tiempo de síntesis fueron incrementando. Esto se asocia con que, a mayor tiempo de síntesis, se incrementa la longitud de las nano y micro estructuras, las cuales crecen sobre los puntos de nucleación creados por la capa semilla. Estos valores de espesor son comparables con otras investigaciones en las cuales se fabricaron nanovarillas de ZnO mediante depósito de baño químico y alcanzaron un espesor de 2700 nm (N. Shahzad et al., 2019). Otros resultados similares, relacionados con la obtención de películas de ZnO por la técnica de depósito por serigrafado, se han fabricado celdas solares sensibilizadas con colorante, donde las películas de ZnO son gruesas y alcanzan los espesores de 2000 a 29000 nm (Sarkar et al., 2015), (Lizama-Tzec et al., 2016), Como material de interfaz térmica en los LED, con espesores de 15000 nm (Wen et al., 2017),

y detectores de gas que tienen espesores entre 13000 y 18000 nm (Manjunath et al., 2020).

Figura 34

Espesor promedio de las películas con NV-MD-SZnO.

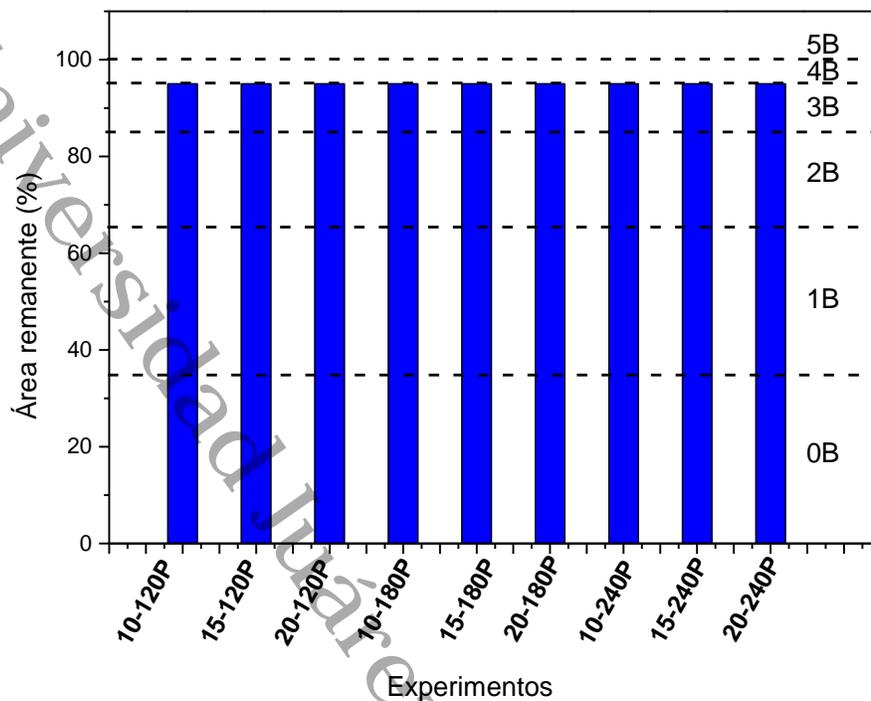


7.2.7. Pruebas de Adherencia de las Películas con NV-MD-SZnO

La prueba mencionada en la norma internacional ASTM D3359-22, 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 el estándar ASTM, prueba de medición por adhesión de cinta (ASTM, 2022). Para esta prueba se utilizó el método B descrito en dicha norma. En la Figura 35, se muestra la clasificación de adherencia de la ASTM D3359-22. Donde cada número con la letra B se refiere a un porcentaje de desprendimiento de la película. Por lo que para 5B = 0 %; 4B = 5 %; 3B = 5-15 %; 2B = 15-35 %; 1B = 35-65 %; 0B = > 65 % (ASTM, 2022).

Figura 35

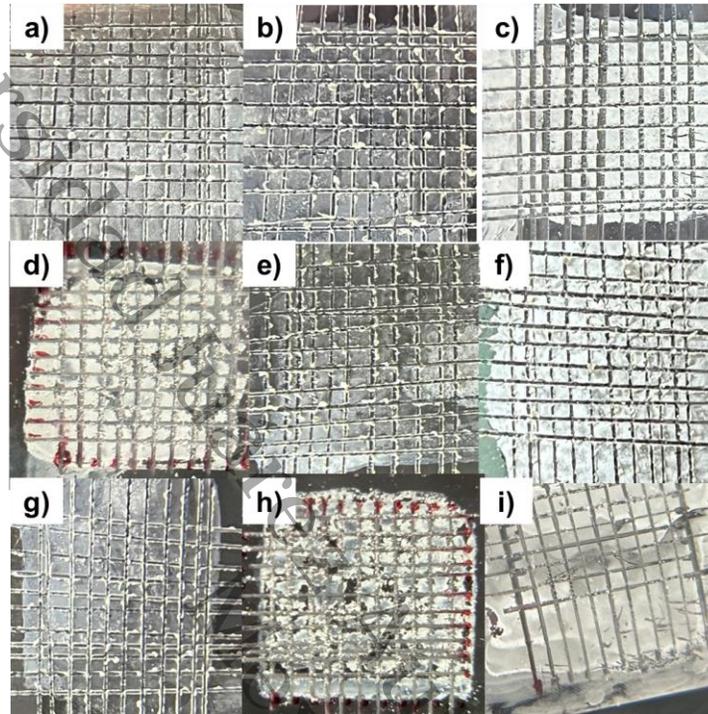
Clasificación de la adherencia con base en la ASTM D3359-22 para NV-MD-SZnO.



En la Figura 36 (a-i), se presentan las imágenes de la superficie del área de corte transversal de las películas con NV-MD-SZnO, después de la prueba de adherencia. Se observó un desprendimiento menor al 5% para todas las películas con NV-MD-SZnO, obteniendo una clasificación 4B de acuerdo a la ASTM D3359-22. Este resultado de la adherencia está relacionado con el proceso de fabricación de las películas con NV-MD-SZnO. Se realizó un proceso de limpieza al sustrato en un baño ultrasónico, un tratamiento con luz UV y un secado. Esto con la finalidad de limpiar la superficie de contaminantes orgánicos y la humedad ambiental (Ko et al., 2019). Otra etapa de secado se realizó durante los ciclos de depósito de la capa semilla y el crecimiento hidrotérmico de las NV-MD-SZnO (temperatura y duración), mejorando la adherencia de las películas sobre los sustratos (Shewale et al., 2019). En resultados similares, Manjunath et al., (2020) fabricó películas de ZnO depositadas por serigrafado para la aplicación de detectores de gas, y el resultado de la prueba de adherencia fue 4B de acuerdo con la clasificación ASTM D 3359.

Figura 36

Área de corte transversal de las películas con NV-MD-SZnO. a) 10-120P; b) 15-120P; c) 20-120P; d) 10-180P; e) 15-180P; f) 20-180P; g) 10-240P; h) 15-240P; i) 20-240P.



7.2.8. Propiedades Eléctricas de las NV-MD-SZnO por la Técnica de Cuatro Puntas

Las propiedades eléctricas de las películas con NV-MD-SZnO se estudiaron utilizando la técnica de la sonda de cuatro puntos con un equipo Keithley Sourcemeter modelo 2420 y el sistema de adquisición de datos Sciencetech™ SOLAR Photo IV Measurement System. Las mediciones se desarrollaron a temperatura ambiente y con luz visible. Los resultados de los valores de la resistividad promedio obtenidos para las NV-MD-SZnO se enlistan en la Tabla 13. Los valores de resistividad de las NV-MD-SZnO oscilo entre 1.37×10^4 Ohm-m y 6.73×10^7 Ohm-m, cuyos valores se encuentran dentro del rango reportado para el ZnO (Zhou et al., 2019), pero son mayores que los de las NV-CZnO. Estos resultados son comprables con los obtenidos por Khan et al., (2017), al fabricar películas de ZnO con 1, 3 y 5 capas, utilizando las técnicas de sol-gel y depósito por centrifugado, donde la resistividad de las películas de ZnO estuvo en el rango de 1.43×10^4 Ohm-m a 7.91×10^5 Ohm-m. En otros estudios, Zhou et al., (2019), obtuvo películas de ZnO para detectores fotoconductivos con la técnica de pulverizado RF, las cuales

tuvieron una resistividad 1×10^7 Ohm-m. También se ha reportado, que utilizando la técnica de evaporación por haz de electrones, las películas de ZnO sintetizadas han alcanzado resistividades en el rango de 1.0×10^6 Ohm-m a 1.0×10^{16} Ohm-m (Morales et al., 2021). La resistividad promedio disminuyó desde millones hasta decenas de miles de Ohm-m en las muestras, al aumentar la concentración de ZnO en la solución hidrotérmica y el tiempo de síntesis, incrementando la conductividad.

Tabla 13

Resistividad promedio de las NV-MD-SZnO.

Experimento	Resistividad promedio, Ohm-m
10-120P	6.73×10^7
15-120P	1.45×10^6
20-120P	1.30×10^6
10-180P	6.60×10^6
15-180P	7.50×10^6
20-180P	3.52×10^7
10-240P	1.19×10^4
15-240P	7.53×10^4
20-240P	1.37×10^4

7.2.9. Pruebas de Detección de Gas H₂S con las NV-MD-ZnO Activadas con Luz UV

El procedimiento y las condiciones de las pruebas de detección de gas H₂S con las NV-MD-SZnO fue el mismo que se utilizó con las NV-CZnO, para mayor referencia ver el apartado 7.1.9. Al iniciar el ciclo de detección, la superficie del ZnO tiene moléculas de oxígeno adheridas ya que en el proceso de estabilización está expuesto al aire del ambiente. Al inyectar el gas H₂S a la cámara de gases, inicia la reacción de reducción donde el gas H₂S intercambia electrones con el oxígeno adherido a la superficie del ZnO, liberando electrones hacia la capa de agotamiento de electrones lo que hace que haya una variación en la resistencia eléctrica del ZnO y esta a su vez sea medida. Aunque a temperatura ambiente se tiene baja energía térmica, ocasionando que la adsorción de

O₂ del ambiente sea lenta y la formación de especies de O₂ muy limitada. Solo los iones O₂⁻, que son térmicamente estables y difíciles de eliminar de la superficie del ZnO, ya que tienen una gran energía de adsorción, lo que resulta en una respuesta baja del detector y los tiempos de respuesta y recuperación se incrementan.

Posterior a la inyección del gas viene el periodo de recuperación, donde se abre la cámara de gases y se libera el gas H₂S y se deja la película de ZnO en presencia del aire del ambiente y con activación de luz UV (3.2 eV) a 34 °C. Esto es con la finalidad de limpiar la superficie de ZnO, y regresar al detector a su línea base de resistencia eléctrica y se reinicie con cada ciclo de detección. En esta etapa, los electrones en la banda de valencia del ZnO absorben energía de la luz UV para saltar a la banda de conducción. El band gap de las películas de ZnO está en el rango de 2.68 a 3.11 eV y el LED UV utilizado 3.2 eV (390 nm), lo que ayuda a que estas transiciones ocurran. Esto es debido a que la energía fotónica de la luz UV genera electrones y huecos (fotoinducidos), los cuales aceleran el proceso de adsorción/desorción del oxígeno. Debido a que las moléculas de oxígeno son ionizadas ($O_2 + e^-(h\nu) \rightarrow O_2^-$) por los electrones fotoinducidos y así se adhieren en la superficie del ZnO, dejando los huecos fotoinducidos en la capa de agotamiento de electrones. Sin embargo, los huecos fotoinducidos reaccionan con las especies de oxígeno presentes en la superficie de ZnO y se logra la desorción de O₂ molecular. Este proceso deja un exceso de electrones en la banda de conducción, disminuyendo la energía de la capa de agotamiento de electrones, lo cual conduce a una disminución en la resistividad del ZnO.

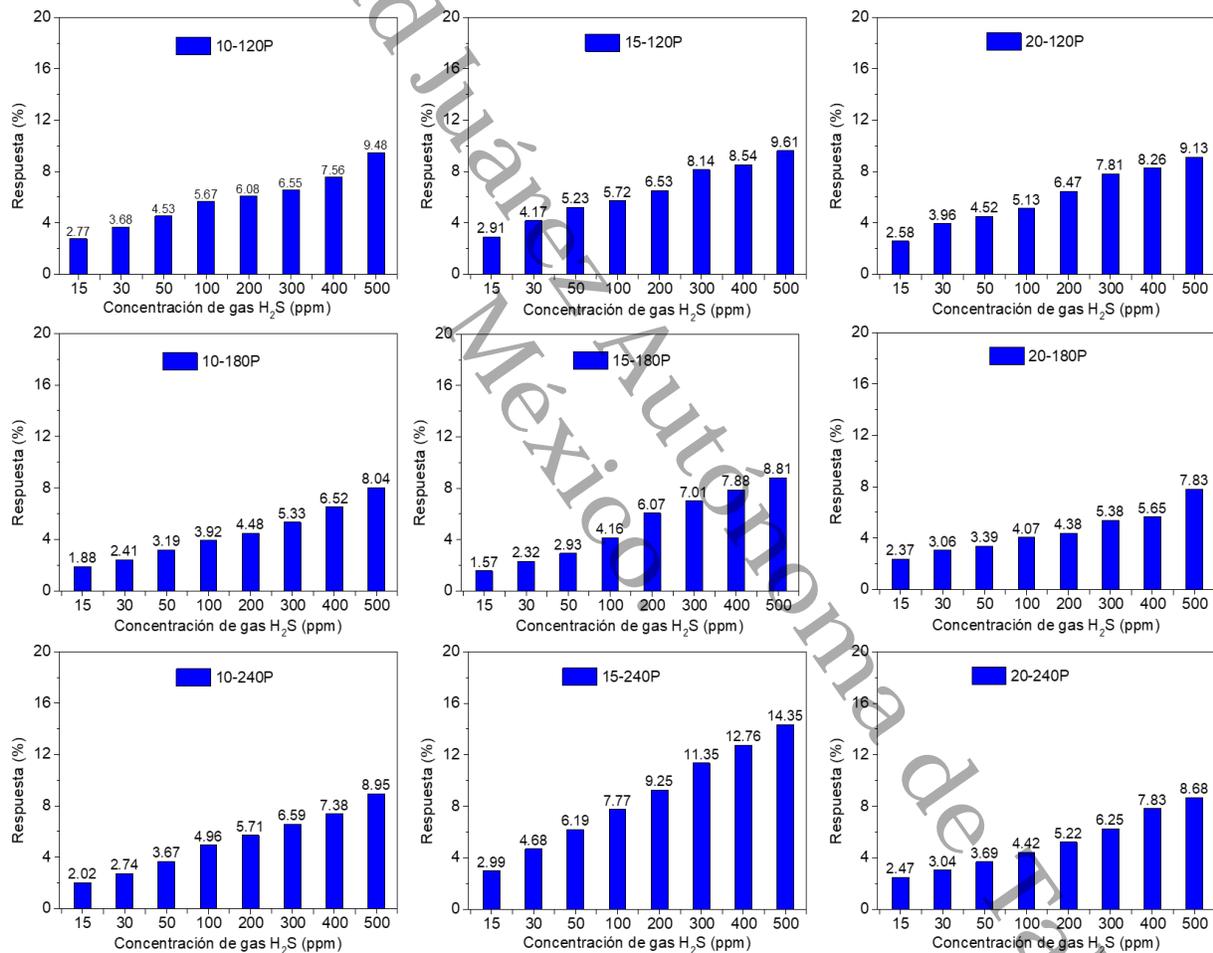
Durante la detección del gas, las vacancias de oxígeno contribuyen con la generación de portadores de carga y actúan como sitios activos para la adsorción de moléculas del gas H₂S mejorando de la sensibilidad. La interacción del gas H₂S con las vacancias de oxígeno en la superficie del ZnO reduce la concentración de especies oxidadas en la superficie, y los electrones adicionales proporcionados por el gas y por la excitación con luz UV ayudan a limpiar la superficie durante el proceso de recuperación del detector.

En la Figura 37, se presenta la variación de la respuesta de las películas con NV-MD-ZnO, a la exposición de 15, 30, 50, 100, 200, 300, 400, y 500 ppm de gas H₂S a 34 °C y limpieza con luz UV durante el periodo de recuperación. La sensibilidad de detección fue directamente proporcional desde 1.57 % hasta 14.35 %, y el detector que tuvo el mejor

desempeño fue el 15-240P. El detector que tuvo los valores de respuesta más bajos fue el 10-180P (cuya resistividad es de 6.60×10^6 Ohm-m). Otros parámetros importantes del detector son el tiempo de respuesta y recuperación, para la detección de este gas tóxico, que se mantuvieron en el rango de 285 a 435 s y 296 a 429 s respectivamente.

Figura 37

Respuesta de las películas con NV-MD-SZnO a diferentes concentraciones de gas H₂S a 34 °C y activado con luz UV de forma intermitente.



Las características que permitieron al detector 15-240P tener un mejor desempeño son:

- ❖ El tamaño promedio de cristal de 38.60 nm, el cual está asociado con el rendimiento del detector, en este caso no está por debajo de los 30 nm, lo cual impacta en su desempeño.

- ❖ La orientación preferencial de las NV-MD-ZnO en el plano (002), perpendicular al sustrato, lo que mejora la difusión y detección de las moléculas de gas.
- ❖ Vacancias de oxígeno (de acuerdo a la espectroscopía Raman), las cuales actúan como sitios activos en el proceso de adsorción /desorción del gas
- ❖ Morfología: la cual proporciona mayor superficie-volumen.
- ❖ El diámetro promedio de las NV-MD-ZnO, con 186.3 nm, entre más delgadas sean, tendrán una mayor sensibilidad.
- ❖ Densidad de nanoestructuras, 14 nanovarillas/ μm^2 , proporcionan área superficial disponible para una mejor difusión del gas.
- ❖ La rugosidad, que para este detector es de 216 nm, el valor más alto entre estos detectores. A mayor rugosidad se tendrá un área superficial más grande en contacto con las moléculas de gas.
- ❖ Resistividad promedio en el orden de 7.53×10^4 Ohm-m, menor que los demás detectores evaluados en este grupo de pruebas.

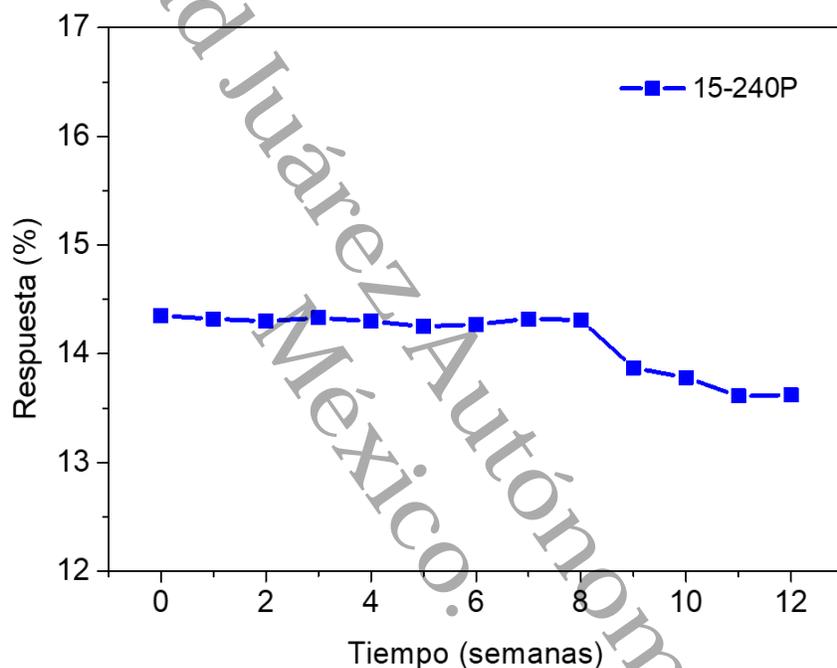
La diferencia del porcentaje de respuesta entre los detectores 15-240P y 20-240P, se debió principalmente a que el detector 20-240P tiene un tamaño promedio de cristal mayor (42.47 nm), sus nanovarillas tienen un diámetro promedio 1100.8 nm (490 % mayor que el detector 15-240P), con una densidad de 6 microdiscos/ μm^2 (133 % menor), una rugosidad de 193 nm (12 % menor) y una resistividad menor de 1.37×10^3 Ohm-m. Por lo anterior, se asume que estas características estructurales, morfológicas y superficiales dieron como resultado una menor área superficial para la difusión del gas. Se observó en las micrografías que los microdiscos (20-240C) están aglomerados e interconectados, proporcionando menos sitios activos. Además de que hay menor número de microdiscos por unidad de área, afectando la sensibilidad en la detección del gas H_2S . Estas películas con NV-MD-ZnO mostraron sensibilidad al gas H_2S ; sin embargo, su desempeño fue menor que las NV-CZnO en un 29 %.

En la Figura 38, se presentan otras mediciones realizadas para el detector 15-240P, relacionadas con la estabilidad a largo plazo. Se realizó una prueba una vez por semana durante 12 semanas considerando las condiciones de pruebas a 34°C con 500 ppm de gas H_2S y activación con luz UV en el proceso de recuperación del detector 15-240P,

fabricado en este trabajo, exhibió una buena estabilidad después de 8 semanas, después tuvo una disminución del 5.36 % en la respuesta. Esto se debe a que la estructura cristalina de wurtzita hexagonal del ZnO es estable, la película mostró una fuerte adherencia al sustrato y que las pruebas de detección se desarrollaron a 34 °C, lo que ayuda a mantener la estabilidad de las películas de ZnO.

Figura 38

Prueba de estabilidad a largo plazo del detector 15-240P.



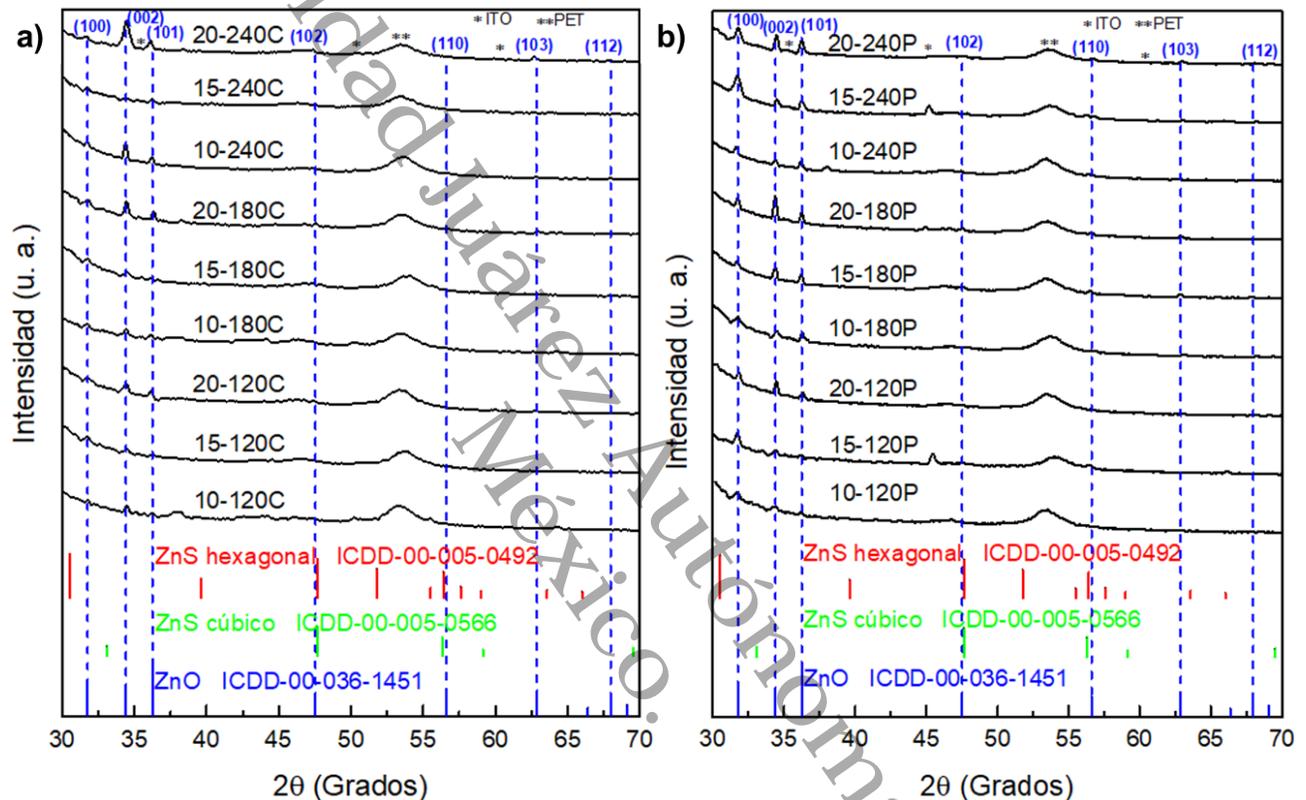
7.3. Análisis Estructural de las NV-CZnO y NV-MD-SZnO utilizadas en las Pruebas de Detección de Gas H₂S

Para la caracterización estructural se midieron 9 muestras con NV-CZnO y 9 muestras con NV-MD-SZnO, usando un difractómetro Bruker D2 Phaser, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Este análisis en las muestras de NV-CZnO y NV-MD-SZnO, se realizó para identificar la presencia de ZnS por efecto de la contaminación a la exposición al gas H₂S, durante las pruebas de detección. La Figura 39 corresponde a los patrones de difracción de las muestras NV-CZnO a) y las NV-MD-SZnO b) utilizadas en la detección de gas H₂S. Como se observa en la Figura, los picos de difracción más intensos en todas las muestras fueron para los planos (100), (002) y (101) consistentes con la carta

cristalográfica ICDD 00-036-1451, relacionada con la estructura cristalina wurzita hexagonal del ZnO.

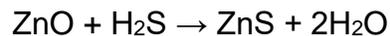
Figura 39

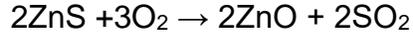
Patrones de difracción de las NV-CZnO y las NV-MD-SZnO después de las pruebas de detección de gas H₂S.



Por otro lado, no se encontró ningún pico de difracción relacionado con el ZnS, ya que al comparar los patrones de difracción con las cartas cristalográficas ICDD 00-005-0492 para la wurzita hexagonal del ZnS e incluso con la carta cristalográficas ICDD 00-005-0566 para la esfalerita cúbica del ZnS, no hubo ninguna coincidencia. Dado que la medición no se realizó con el método de haz rasante para evaluar las películas, la señal del sustrato PET, aparece con gran intensidad en 53.75° (2θ).

Un mecanismo alternativo al proceso de oxidación-reducción durante la detección de gas H₂S es el proceso de sulfuración-desulfuración, en el cual se llevan a cabo las siguientes reacciones (Hsu et al., 2021):



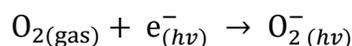


El ZnS tiene una función de trabajo de ≈ 7.5 eV y el ZnO de ≈ 5.9 eV (Ali et al., 2020), lo cual genera una barrera de potencial en el límite de cada grano de ZnO, que afecta el flujo de portadores de carga y resulta en una menor sensibilidad del detector (Shaik et al., 2022). Las reacciones de sulfuración-desulfuración son espontáneas, de las cuales la sulfuración tiene una mayor energía libre de Gibbs. Estas reacciones son rápidas a temperaturas mayores a 150 °C, lentas a temperatura menores de 150 °C y a temperatura ambiente generan un tiempo de recuperación más largo para el detector de ZnO, ya que la reacción de conversión del ZnS al ZnO es muy lenta a esa temperatura (Dang et al., 2021).

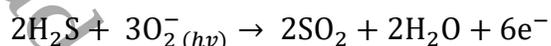
La activación con luz UV-LED (3.2 eV) del detector de ZnO en la etapa de recuperación, durante las pruebas de detección de gas H_2S realizadas en este trabajo doctoral, ayudaron a acelerar los procesos de oxidación-reducción y sulfuración-desulfuración, por la generación del par electrón-hueco a temperatura ambiente, donde los huecos interactúan con los iones de oxígeno en la superficie del ZnO, logrando la desorción de moléculas de oxígeno, además de la presencia de oxígeno del aire ambiental, las cuales reaccionan con el ZnS formando otra vez ZnO. Por esta razón, no se encontró coincidencia con la presencia de picos de ZnS en el análisis estructural de las 19 muestras de ZnO, aunque todas fueron expuestas a 8 ciclos de detección con diferentes concentraciones de gas H_2S .

7.4. Mecanismo de Detección de Gas Propuesto para las Nano y Microestructuras de ZnO Sintetizadas

El mecanismo de detección planteado, se presenta en la Figura 38, donde el cambio en la resistencia eléctrica de las NE-ZnO se atribuye al oxígeno ionosorbido en la superficie del ZnO, el O_2^- a temperatura ambiente (RT), bajo exposición al aire. Eso se muestra en la siguiente reacción:

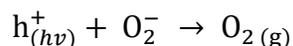


Estas reacciones se presentan en la Figura 40, donde se observa que una vez que se inyecta el gas H₂S a la cámara de gases, inicia la reacción de reducción donde el gas H₂S intercambia electrones con el oxígeno quimisorbido en la superficie del ZnO, liberando electrones hacia la capa de agotamiento de electrones lo que hace que haya una variación medible en la resistencia eléctrica del ZnO, sin embargo, como la energía de activación es baja a 34 °C, la respuesta del detector de ZnO también es baja. Y para ello se ilustra con la siguiente reacción:



Con la finalidad de limpiar la superficie y reestablecer la resistencia eléctrica del ZnO, durante el periodo de recuperación, se deja la película de ZnO en presencia del aire del ambiente y con activación de luz UV (3.2 eV) a 34 °C. Durante este proceso, la energía fotónica de la luz UV genera electrones y huecos (fotogenerados), los cuales aceleran el proceso de adsorción/desorción del oxígeno.

Debido a que las moléculas de oxígeno son ionizadas por los electrones fotoinducidos resultando que estos quedan adheridos en la superficie del ZnO, dejando los huecos fotoinducidos en la capa de agotamiento de electrones. Sin embargo, los huecos fotoinducidos reaccionan con las especies de oxígeno presentes en la superficie de ZnO y se logra la desorción de O₂ molecular. Como se observa en la siguiente ecuación:



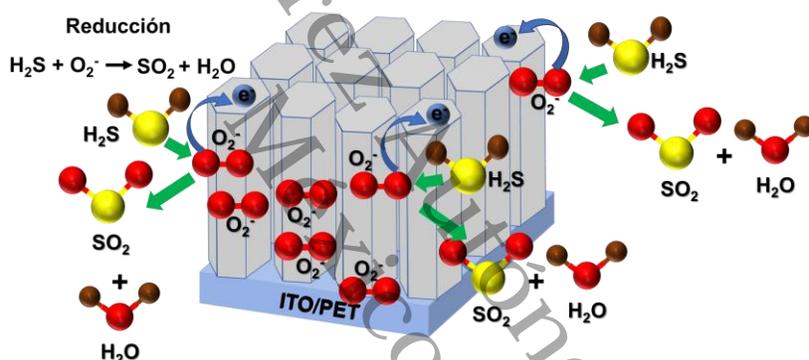
Este proceso deja un exceso de electrones en la banda de conducción, disminuyendo la energía de la capa de agotamiento de electrones, lo cual conduce a una disminución en la resistividad del ZnO, lo que permitió a los detectores de ZnO regresar a su línea base de resistencia eléctrica durante los 8 ciclos de detección. Por lo tanto, se forma una capa de agotamiento de electrones (EDL), aumentando el potencial superficial. Cuando la película de ZnO se expone al H₂S, la capa de agotamiento adelgaza, generándose una disminución en el potencial de superficie causado por las reacciones químicas entre el oxígeno ionosorbido y las moléculas de H₂S (Galstyan et al., 2019). Durante la

interacción del H₂S con el ZnO, también puede ocurrir de manera espontánea la formación de sulfuro de zinc (ZnS), ≈ 25-30 °C, el cual es conductor y mejoraría la respuesta de la película de ZnO. La reacción de ZnS en el proceso de detección y la transformación de nuevo en ZnO, afecta el proceso de respuesta y recuperación, volviéndolo muy lento a ≈ 25-30 °C y es posible que los detectores no se recuperen por completo (Z. Li et al., 2019).

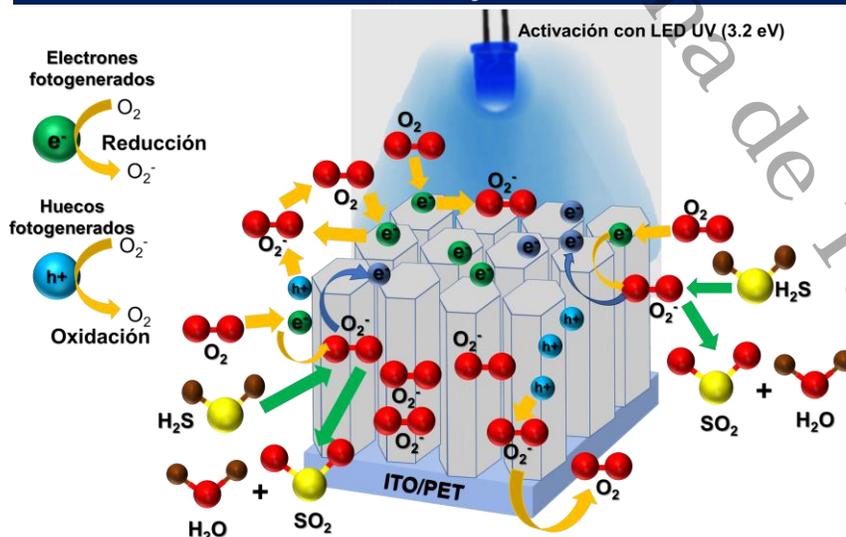
Figura 40

Mecanismo de detección de gas de las nano y microestructuras de ZnO (ciclo de detección y recuperación).

Nano y micro estructuras de ZnO a 34 °C en presencia de gas H₂S



Nano y micro estructuras de ZnO a 34 °C en presencia de aire ambiental y LED UV



7.5. Comparación del Desempeño en la Detección de Gas H₂S con las NV-CZnO y las NV-MD-SZnO

Con respecto a las pruebas de detección de gas H₂S para las concentraciones de 15, 30, 50, 100, 200, 300, 400, y 500 ppm de gas H₂S a 34 °C y activación con luz UV durante el periodo de recuperación, las NV-CZnO, presentaron un mejor desempeño que las NV-MD-SZnO. Las películas con NV-CZnO tuvieron una sensibilidad (respuesta) en el rango de 2.15% a 20.56%, siendo el detector 15-240C el que tuvo mayor sensibilidad.

La respuesta de las películas con NV-CZnO estuvieron un 29 % arriba de las respuestas de las películas con NV-MD-SZnO, las cuales obtuvieron valores de sensibilidad en el rango de 1.57% a 14.35% y el mejor detector fue el 15-240P. Estas diferencias en el desempeño de las películas de ZnO, se debe a una serie de características que presentan las nanoestructuras y las cuales pueden ser moduladas a través de las condiciones de síntesis y de las técnicas de depósito.

Una de estas características es la morfología, las más empleada es la 1D y esta incluye las nanovarillas y nanoalambres para las aplicaciones de detectores de gas, ya que tienen una mayor relación superficie/volumen. Otras características son la orientación preferencial de crecimiento de la nanoestructura, la cual si esta alineada al eje c favorece la sensibilidad del material.

El tamaño promedio de cristal, para tener una mayor respuesta debe estar en un rango de 10 a 30 nm. El diámetro de las nanoestructuras, entre más esbeltas sean tendrán una mayor relación superficie/volumen para entrar en contacto con el gas objetivo.

La resistividad debe estar en el rango 1×10^{-6} a 1×10^6 Ohm-m, entre menor sea este valor, facilitara el flujo de electrones en la superficie del ZnO. Otro parámetro es la rugosidad, que entre mayor sea este valor el detector tendrá una mejor respuesta.

En la Tabla 14 se enlistan los valores que presentan los detectores de ZnO para las características antes mencionadas y que les permiten tener un mejor desempeño en la detección de gas H₂S.

Tabla 14

Características que impactan la sensibilidad de los detectores de ZnO.

Característica	Detector 15-240C	Detector 15-240P	Impacto de las características en la sensibilidad
Tamaño promedio de cristal, nm	23.57	38.60	Más pequeño, aumenta la sensibilidad
Orientación preferencial	Plano (002)	Plano (002)	Orientación axial, mejora la difusión del gas
Vacancias de oxígeno	Modo E ₁ (LO)	Modo E ₁ (LO)	Crean sitios activos, mejora la sensibilidad
Morfología	Nanovarillas	Nanovarillas	Proporciona mayor superficie-volumen
Diámetro promedio de las nanoestructuras, nm	145.6	186.3	Más delgadas, aumenta la sensibilidad
Densidad de nanovarillas/ μm^2	20	14	Mayor densidad, aumenta el área superficial
Rugosidad (RMS) promedio, nm	219	216	Mayor rugosidad, aumenta el área superficial
Resistividad promedio, Ohm-m	7.58×10^3	7.53×10^4	Menor resistividad, aumenta el flujo de portadores de carga

En la Tabla 15 se presenta una comparación de los valores de respuesta en la detección de gas H₂S del detector de ZnO 15-240C con otros detectores de ZnO fabricados con métodos de síntesis diferentes y morfologías similares, publicados en los últimos años. De los trabajos publicados se observó que detectan concentraciones de gas H₂S entre 5 y 450 ppm y operan a temperaturas en el rango de 20 a 250 °C. Estas condiciones de prueba son similares a las cuales fue probado el detector 15-240C.

En el caso de la detección de 50 ppm de gas H_2S , la respuesta del detector 15-240C, a base de nanovarillas de ZnO, fue 12 % más sensible, que las películas de ZnO obtenidas por P. S. Shewale et al., (2013). El detector 15-240C se probó a 34 °C mientras que las películas a 250 °C. Además, las películas presentaron una rugosidad promedio (RMS) de 60 nm y las nanovarillas de 219 nm.

Con respecto a las nanofibras de ZnO fabricadas por Fan et al., (2019), el detector 15-240C fue 7 % más sensible. Las nanofibras tuvieron diámetros de ≈ 210 nm y se probaron a 180 °C, en comparación con las nanovarillas con diámetro promedio de 145.6 y probadas a 34 °C.

Finalmente, comparando las películas de ZnO sintetizadas por Manjunath et al., (2020), el detector 15-240C estuvo 2 % más sensible. Estas películas contienen partículas con tamaños en el rango de 1 a 7 μm y se probaron a 50 °C.

Comparando el detector 15-240C con otros materiales, G. S. Kumar et al., (2019) fabricó películas de ZnO impurificado con Oro, por medio de pulverizado RF, cuya respuesta fue de 18.12 % para 1000 ppm de gas H_2S a 250 °C. En contraste, el detector 15-240C tuvo una respuesta de 20.26 % para 500 ppm de gas H_2S a 34 °C, la cual se considera 12 % mejor que la película de Oro-ZnO.

Por otro lado, D. Li et al., (2018), sintetizó por baño químico nanovarillas de ZnO/CuO, con las cuales obtuvo una respuesta de 8.10 % para 50 ppm de gas H_2S a 95 °C, mientras que la respuesta del detector 15-240C fue 10 % mejor a 34 °C.

Lo anterior, confirma que el detector de ZnO fabricado en este trabajo es sensible al gas H_2S . La metodología sol-gel/centrifugado/hidrotérmico es eficiente. Además, el control de las condiciones de la síntesis hidrotérmica moduló las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas que lograron la detección de diferentes concentraciones de gas H_2S a 34 °C.

El detector 15-240C no requirió una temperatura de operación mayor, ni impurificación. En general, los resultados son satisfactorios para los materiales sintetizados y evaluados en este trabajo.

Tabla 15

Comparación de la respuesta de detectores de ZnO en la detección de gas H₂S.

Material detector	Método de Síntesis	Concentración de gas (ppm)	Temperatura de operación (°C)	Respuesta del detector (%)	Ref.
ZnO	Serigrafiado/ películas	450	150	15.25	(Onkar et al., 2020)
ZnO	Precipitación/ nanovarillas	100	70	6.55	(M. Wang et al., 2019)
ZnO	Evaporación térmica/ nanoclavos	50	25	9.22	(Lin et al., 2017)
ZnO	Electrohilado/ nanofibras	50	180	8.30	(Fan et al., 2019)
ZnO	Serigrafiado/ películas	50	50	8.70	(Manjunath et al., 2020)
ZnO	Rociado pirolítico/ películas	50	250	7.95	(Shewale et al., 2013)
ZnO	Transformación termal/ nanohojas	5	25	10.24	(J. Wang et al., 2021)
ZnO		15	34	4.30	Este trabajo
ZnO	Hidrotérmico/ nanovarillas	50	34	8.90	Este trabajo
ZnO		100	34	11.14	Este trabajo
ZnO		500	34	20.26	Este trabajo

Capítulo VIII

Conclusiones y Recomendaciones

En este trabajo de investigación se logró la fabricación de un detector de gas a base de películas con nanoestructuras de ZnO sobre un sustrato de ITO/PET, sensibles al gas H₂S a 34 °C. La síntesis de las nanoestructuras de ZnO se realizó a través de un proceso secuencial, simple y sencillo, combinando los métodos de síntesis sol-gel e hidrotérmico y los métodos de depósito por centrifugado y serigrafiado (para la capa semilla).

Los materiales sintetizados con los métodos sol-gel/centrifugado/hidrotérmico, fueron nanovarillas de ZnO (NV-CZnO). Por otro lado, con los métodos sol-gel/serigrafiado/hidrotérmico, se obtuvieron nanovarillas, nano y microdiscos de ZnO (NV-MD-SZnO). Las propiedades de estos materiales sintetizados con el método hidrotérmico, están influenciadas por la concentración de precursores y por el tiempo de síntesis. También se observó que la capa semilla y el crecimiento hidrotérmico influyen en el crecimiento preferencial axial de las nanoestructuras de ZnO.

La adición de diferentes concentraciones de ZnO en la solución precursora y el aumento del tiempo en la síntesis hidrotérmica, tuvieron efectos a nivel estructural, morfológico, óptico y eléctrico sobre los nanomateriales de ZnO. Entre ellos, se observó un aumento en el grado de cristalinidad y del tamaño promedio de cristal (de 22.29 a 42.47 nm, con crecimiento preferencial en el plano (002)). Con relación a la morfología, el diámetro promedio de las varillas y discos hexagonales de ZnO creció de 68.3 hasta 1100.8 nm. Causado por la unión de más átomos de Zn a los núcleos, provocando con el tiempo el crecimiento radial de las nanoestructuras. Otro efecto notable de la variación de las condiciones de síntesis hidrotérmica, fue la reducción de la banda de energía prohibida, de 3.23 a 2.68 eV, desplazándose hacia el rojo. Debido al confinamiento óptico por las dimensiones de las nano y microestructuras. Por último, en las pruebas eléctricas de las películas de ZnO, la resistividad disminuyó de 6.73×10^7 hasta 5.30×10^3 Ohm-m, esto se asoció con el aumento del espesor de las películas. Esta condición mejoró el flujo de portadores de carga libres.

Las pruebas de detección revelaron que las películas nanoestructuradas de ZnO son sensibles y eficientes en la detección del gas H₂S. Las películas con NV-CZnO tuvieron una respuesta 29 % más sensible que las películas con NV-MD-SZnO. El detector 15-240C, tuvo el mejor desempeño en la detección de concentraciones de gas H₂S a 34 °C, desde 15 hasta 500 ppm. La respuesta fue directamente proporcional a la concentración de gas, alcanzando una respuesta máxima de 20.56 % para 500 ppm de gas H₂S. El detector de ZnO no requirió una temperatura de operación mayor a 200 °C como los detectores convencionales. Propiedades como el tamaño de cristal pequeño (24.12 nm) con orientación preferencial en el plano (002), un diámetro nanométrico (145.6 nm) de las nanovarillas, mayor rugosidad (219 nm), así como menor resistividad en la película (7.58×10^3 Ohm-m), mejoraron la sensibilidad del detector al estar expuesto al gas H₂S a 34 °C.

Los trabajos futuros que ayudaran a la consolidación de esta investigación son:

- Evaluar el efecto de otras concentraciones de ZnO en la capa semilla.
- Evaluar otros métodos de depósito de películas para la capa semilla como depósito atómico por capas o pulverizado RF.
- Modificar las concentraciones de ZnO en la solución precursora de la síntesis hidrotérmica y evaluar el efecto en el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.
- Modificar el tiempo de la síntesis hidrotérmica y evaluar el efecto en el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO.
- Modificar la matriz de ZnO mediante la impurificación con metales nobles y evaluar su efecto en la sensibilidad y tiempo de respuesta a 34 °C.
- Evaluar la formación de nanocompuestos entre el ZnO y polímeros conductores, o biopolímeros o compuestos de carbono y evaluar su efecto en la sensibilidad y tiempo de respuesta a 34 °C.
- Evaluar el desempeño de los materiales de ZnO en otras aplicaciones como detector de glucosa, detector de biomarcadores gaseosos o como nanogenerador piezoeléctrico.

Referencias

- Abdulrahman, A. F., Ahmed, S. M., Hamad, S. M., & Barzinjy, A. A. (2021). Effect of Growth Temperature on Morphological, Structural, and Optical Properties of ZnO Nanorods Using Modified Chemical Bath Deposition Method. *Journal of Electronic Materials*, 50(3), 1482–1495. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08705-7>
- Agarwal, S., Rai, P., Gatell, E. N., Llobet, E., Güell, F., Kumar, M., & Awasthi, K. (2019). Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 292, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.083>
- Ahmadpour, G., Nilforoushan, M. R., Shayegh Boroujeny, B., Tayebi, M., & Jesmani, S. M. (2022). Effect of substrate surface treatment on the hydrothermal synthesis of zinc oxide nanostructures. *Ceramics International*, 48(2), 2323–2329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.011>
- Ait Abdelouhab, Z., Djouadi, D., Chelouche, A., Hammiche, L., & Touam, T. (2019). Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method. *Solid State Sciences*, 89, 93–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.001>
- Al-Asedy, H. J., Bidin, N., Al-khafaji, S. A., & Bakhtiar, H. (2018). Sol-gel grown aluminum/gallium co-doped ZnO nanostructures: Hydrogen gas sensing attributes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 77, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.01.011>
- Alamdari, S., Sasani Ghamsari, M., Lee, C., Han, W., Park, H.-H., Tafreshi, M. J., Afarideh, H., Hosein, M., & Ara, M. (2020). Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of Sambucus ebulus. *Applied Sciences*, 10, 3620. <https://doi.org/10.3390/app10103620>
- Alev, O., Sarıca, N., Özdemir, O., Arslan, L. Ç., Büyükköse, S., & Öztürk, Z. Z. (2020). Cu-doped ZnO nanorods based QCM sensor for hazardous gases. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154177>
- Ali, S., Saleem, S., Salman, M., & Khan, M. (2020). Synthesis, structural and optical properties of ZnS–ZnO nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122900. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122900>

- Alrammouz, R., Podlecki, J., Abboud, P., Sorli, B., & Habchi, R. (2018). A review on flexible gas sensors: From materials to devices. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 284, 209–231. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.036>
- Amakali, T., Daniel, L. S., Uahengo, V., Dzade, N. Y., & de Leeuw, N. H. (2020). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol–gel methods. *Crystals*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/cryst10020132>
- Angub, M. C. M., Vergara, C. J. T., Husay, H. A. F., Salvador, A. A., Empizo, M. J. F., Kawano, K., Minami, Y., Shimizu, T., Sarukura, N., & Somintac, A. S. (2018). Hydrothermal growth of vertically aligned ZnO nanorods as potential scintillator materials for radiation detectors. *Journal of Luminescence*, 203, 427–435. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.062>
- ASTM. (2022). ASTM D3359-22. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape. *American Society for Testing and Materials*.
- Bârsan, N., Huebner, M., & Weimar, U. (2020). Chapter Two - Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: impact on transduction. In R. Jaaniso & O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas sensors* (2nd Ed, pp. 39–69). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102559-8.00002-1>
- Basinova, N., Cernohorsky, O., Grym, J., Kucerova, S., Faitova, H., Yatskiv, R., Vanis, J., Vesely, J., & Maixner, J. (2019). Highly Textured Seed Layers for the Growth of Vertically Oriented ZnO Nanorods. *Crystals Article*, 9, 566. <https://doi.org/10.3390/cryst9110566>
- Basnet, P., & Chatterjee, S. (2020). Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis— A systematic review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 22, 100426. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2020.100426>
- Benelmekki, M., & Erbe, A. (2019). Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century. In *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 14, pp. 1–34). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5>
- Bhardwaj, R., Bharti, A., Singh, J. P., Chae, K. H., Goyal, N., & Gautam, S. (2018). Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under

- different environments. *Heliyon*, 4(4), e00594.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>
- Bhati, V. S., Hojamberdiev, M., & Kumar, M. (2020). Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. In *Energy Reports* (Vol. 6, pp. 46–62). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.08.070>
- Boubenia, S., Dahiya, A. S., Poulin-Vittrant, G., Morini, F., Nadaud, K., & Alquier, D. (2017). A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations. *Scientific Reports Nature*, 7, 15187. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15447-w>
- Cervantes-López, J. L., Rangel, R., Cedeño, V. J., Alvarado-Gil, J. J., Quintana, P., Contreras, O., & Espino, J. (2019). Controlling the aspect ratio of Zn(1-x)Eu(x)O nanostructures obtained by a statistical experimental design involving atomic layer deposition and microwave-assisted hydrothermal methods. *Applied Physics A*, 125(1), 41. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2362-2>
- Çolak, H., Karaköse, E., & Kartopu, G. (2018). Effect of consumption of the sol–gel deposited ZnO seed layer on the growth and properties of high quality ZnO nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(14), 11964–11971. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9298-3>
- Costa, J. C., Spina, F., Lugoda, P., Garcia-Garcia, L., Roggen, D., & Münzenrieder, N. (2019). Flexible Sensors—From Materials to Applications. In *Technologies* (Vol. 7, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/technologies7020035>
- Crispi, S., & Neri, G. (2022). Development of a Conductometric Sensor Based on Al,Ca-Doped ZnO for the Detection of Formaldehyde. *Sensors*, 22(19). <https://doi.org/10.3390/s22197465>
- Dadkhah, M., & Tulliani, J. M. (2022). Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications. *Sensors*, 22(13), 4669. <https://doi.org/10.3390/s22134669>
- Dang, T. K., Son, N. T., Lanh, N. T., Phuoc, P. H., Viet, N. N., Thong, L. V., Hung, C. M., Duy, N. Van, Hoa, N. D., & Hieu, N. Van. (2021). Extraordinary H₂S gas sensing performance of ZnO/rGO external and internal heterojunctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 879, 160457.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160457>
- Dash, P., Manna, A., Mishra, N. C., & Varma, S. (2019). Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 107, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.007>
- Davis, K., Yarbrough, R., Froeschle, M., White, J., & Rathnayake, H. (2019). Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth †. *RSC Advances*, 9, 14638. <https://doi.org/10.1039/c9ra02091h>
- Dehghan-Nayeri, F., Narimani, K., Kolahtouz, M., Asl-Soleimani, E., & Salehi, F. (2014). Surface structure optimization for cost effective field emission of zinc oxide nanorods on glass substrate. *Thin Solid Films*, 571, 154–160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.036>
- Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Roussel, H., Rapenne, L., Gélard, I., Jimenez, C., Stambouli, V., & Langlet, M. (2016). New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 95, 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.03.017>
- Diao, K., Zhou, M., Zhang, J., Tang, Y., Wang, S., & Cui, X. (2015). High response to H₂S gas with facile synthesized hierarchical ZnO microstructures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 219, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.116>
- Duc, C., Boukhenane, M.-L., Wojkiewicz, J.-L., & Redon, N. (2020). Hydrogen Sulfide Detection by Sensors Based on Conductive Polymers: A Review. *Frontiers in Materials*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00215>
- El-Shaheny, R., Belal, F., El-Shabrawy, Y., & El-Maghrabey, M. (2021). Nanostructures-based sensing strategies for hydrogen sulfide. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 31, e00133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00133>
- Espid, E., & Taghipour, F. (2017). UV-LED Photo-activated Chemical Gas Sensors: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(5), 416–432. <https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1226161>
- Fan, C., Sun, F., Wang, X., Huang, Z., Keshvardoostchokami, M., Kumar, P., & Liu, B. (2019). Synthesis of ZnO hierarchical structures and their gas sensing properties.

- Nanomaterials*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/nano9091277>
- Fathima, N., Pradeep, N., Uma, V., & Balakrishnan, J. (2019). Growth and characterization of ZnO nanocones on flexible substrate by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 9, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.156>
- Fazio, E., Spadaro, S., Corsaro, C., Neri, G., Leonardi, S. G., Neri, F., Lavanya, N., Sekar, C., Donato, N., & Neri, G. (2021). Metal-oxide based nanomaterials: Synthesis, characterization and their applications in electrical and electrochemical sensors. *Sensors*, 21(7), 2494. <https://doi.org/10.3390/s21072494>
- Franco, M. A., Conti, P. P., Andre, R. S., & Correa, D. S. (2022). A review on chemiresistive ZnO gas sensors. *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100100. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100100>
- Galstyan, V., Poli, N., & Comini, E. (2019). Highly Sensitive and Selective H₂S Chemical Sensor Based on ZnO Nanomaterial. *Applied Sciences*, 9, 1167. <https://doi.org/10.3390/app9061167>
- Gawali, S. A., Mahadik, S. A., Pedraza, F., Bhosale, C. H., Pathan, H. M., & Jadkar, S. R. (2017). Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 788–794. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.228>
- Georgiadis, A. G., Charisiou, N. D., & Goula, M. A. (2020). Removal of Hydrogen Sulfide From Various Industrial Gases: A Review of The Most Promising Adsorbing Materials. *Catalysts*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/catal10050521>
- Gerbreders, V., Krasovska, M., Sledevskis, E., Gerbreders, A., Mihailova, I., Tamanis, E., & Ogurcovs, A. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. *CrystEngComm*, 22(8), 1346–1358. <https://doi.org/10.1039/C9CE01556F>
- Ghayour, H., Rezaie, H. R., Mirdamadi, S., & Nourbakhsh, A. A. (2011). The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods. *Vacuum*, 86(1), 101–105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.025>
- Gong, L., Xiang, L., Zhang, J., Chen, J., & Zeng, H. (2019). Fundamentals and Advances

- in the Adhesion of Polymer Surfaces and Thin Films. *Langmuir*, 35(48), 15914–15936. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02123>
- Guillemin, S., Appert, E., Roussel, H., Doisneau, B., Parize, R., Boudou, T., Bremond, G., & Consonni, V. (2015). Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(37), 21694–21703. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06180>
- Gurav, K. V., Gang, M. G., Shin, S. W., Patil, U. M., Deshmukh, P. R., Agawane, G. L., Suryawanshi, M. P., Pawar, S. M., Patil, P. S., Lokhande, C. D., & Kim, J. H. (2014). Gas sensing properties of hydrothermally grown ZnO nanorods with different aspect ratios. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 439–445. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2013.08.069>
- Habibi, A., Vatandoust, L., Aref, S. M., & Naghshara, H. (2020). Formation of high performance nanostructured ZnO thin films as a function of annealing temperature: structural and optical properties. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100723. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100723>
- Hieu, N. M., Lam, D. Van, Hien, T. T., Chinh, N. D., Quang, N. D., Hung, N. M., Van Phuoc, C., Lee, S. M., Jeong, J. R., Kim, C., & Kim, D. (2020). ZnTe-coated ZnO nanorods: Hydrogen sulfide nano-sensor purely controlled by pn junction. *Materials and Design*, 191, 108628. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108628>
- Horzum, S., Iyikanat, F., Senger, R. T., Çelebi, C., Sbeta, M., Yildiz, A., & Serin, T. (2019). Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 505–511. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.064>
- Hsu, K. C., Fang, T. H., Hsiao, Y. J., & Li, Z. J. (2021). Rapid detection of low concentrations of H₂S using CuO-doped ZnO nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 852, 157014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157014>
- Islam, M. R., Rahman, M., Farhad, S. F. U., & Podder, J. (2019). Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 16, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007>
- Jagadale, S. B., Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, P. S., & Deshmukh, H. P. (2018).

- Preparation, characterization of 1D ZnO nanorods and their gas sensing properties. *Ceramics International*, 44(3), 3333–3340. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.116>
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. In *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (Vol. 53, p. 101174). Editions de Sante. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Jin, S.-E., & Jin, H.-E. (2019). Synthesis, Characterization, and Three-Dimensional Structure Generation of Zinc Oxide-Based Nanomedicine for Biomedical Applications. *Pharmaceutics*, 11(575). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110575>
- Kafle, B. P. (2020a). Chapter 7 - Infrared (IR) spectroscopy. In B. P. Kafle (Ed.), *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (pp. 199–243). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00007-5>
- Kafle, B. P. (2020b). Chapter 8 - Raman spectroscopy. In B. P. B. T.-C. A. and M. C. by S. Kafle (Ed.), *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (pp. 245–268). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00008-7>
- Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Chapter 17 - Nanomaterials characterization. In R. Narain (Ed.), *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 401–433). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>
- Kamalianfar, A., Naseri, M. G., & Jahromi, S. P. (2019). Preparation and gas-sensing performances of Cr₂O₃-decorated ZnO nanostructures grown in a boundary layer of non-uniform thickness for low-working temperature H₂S detection. *Chemical Physics Letters*, 732, 136648. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136648>
- Kamruzzaman, M., & Zapien, J. A. (2018). Effect of Temperature, Time, Concentration, Annealing, and Substrates on ZnO Nanorod Arrays Growth by Hydrothermal Process on Hot Plate. *Crystallography Reports*, 63(3), 456–471. <https://doi.org/10.1134/S1063774518030112>
- Kang, Y., Yu, F., Zhang, L., Wang, W., Chen, L., & Li, Y. (2021). Review of ZnO-based

- nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics*, 360, 115544. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>
- Kaur, N., Singh, M., & Comini, E. (2020). One-Dimensional Nanostructured Oxide Chemoresistive Sensors. *Langmuir*, 36(23), 6326–6344. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00701>
- Kaya, S., Ozturk, O., & Arda, L. (2020). Roughness and bearing analysis of ZnO nanorods. *Ceramics International*, 46(10), 15183–15196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.055>
- Kaźmierczak-Bałała, A., Bodzenta, J., & Guziewicz, M. (2020). Microscopic investigations of morphology and thermal properties of ZnO thin films grown by atomic layer deposition method. *Ultramicroscopy*, 210, 112923. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.112923>
- Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, 7, 651–655. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029>
- Kim, S. J., Anwar, M. S., Heo, S.-N., & Koo, B. H. (2016). Effect of Zinc Nitrate Concentration on the Optical and Morphological Properties of ZnO Nanorods for Photovoltaic Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(6), 6119–6123. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12133>
- Ko, K. B., Ryu, B. D., Han, M., Hong, C. H., Dinh, D. A., & Cuong, T. V. (2019). Multidimensional graphene and ZnO-based heterostructure for flexible transparent ultraviolet photodetector. *Applied Surface Science*, 481, 524–530. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.03.163>
- Korotcenkov, G. (2020). Current trends in nanomaterials for metal oxide-based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. part 1: 1D and 2D nanostructures. *Nanomaterials*, 10(7), 1–62. <https://doi.org/10.3390/nano10071392>
- Kumar, G. S., Xuejin, L., Du, Y., Geng, Y., & Hong, X. (2019). UV-light enhanced high sensitive hydrogen (H₂) sensor based on spherical Au nanoparticles on ZnO nanostructured thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.227>
- Kumar, N., & Srivastava, A. (2018). Green photoluminescence and photoconductivity

- from screen-printed Mg doped ZnO films. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 312–318. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.024>
- Li, D., Qin, L., Zhao, P., Zhang, Y., Liu, D., Liu, F., Kang, B., Wang, Y., Song, H., Zhang, T., & Lu, G. (2018). Preparation and gas-sensing performances of ZnO/CuO rough nanotubular arrays for low-working temperature H₂S detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 254, 834–841. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.110>
- Li, T., Yin, W., Gao, S., Sun, Y., Xu, P., Wu, S., Kong, H., Yang, G., & Wei, G. (2022). The Combination of Two-Dimensional Nanomaterials with Metal Oxide Nanoparticles for Gas Sensors: A Review. *Nanomaterials*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/nano12060982>
- Li, X., Chen, X., Yi, Z., Zhou, Z., Tang, Y., & Yi, Y. (2019). Fabrication of ZnO Nanorods with Strong UV Absorption and Different Hydrophobicity on Foamed Nickel under Different Hydrothermal Conditions. *Micromachines*, 10, 164. <https://doi.org/10.3390/mi10030164>
- Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., Hu, P., Yang, C., Grundmann, M., Liu, X., & Fu, Y. (2019). Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. In *Mater. Horiz* (Vol. 6, pp. 470–506). <https://doi.org/10.1039/c8mh01365a>
- Lim, J. H., Lee, S. M., Kim, H. S., Kim, H. Y., Park, J., Jung, S. B., Park, G. C., Kim, J., & Joo, J. (2017). Synergistic effect of Indium and Gallium co-doping on growth behavior and physical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods. *Scientific Reports Nature*, 7, 41992. <https://doi.org/10.1038/srep41992>
- Lin, J. Y., Chen, Z. X., He, X. L., & Xie, W. M. (2017). Detection of H₂S at Room Temperature Using ZnO Sensors Based on Hall Effect. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(7), 6465–6476. <https://doi.org/https://doi.org/10.20964/2017.07.27>
- Lizama-Tzec, F. I., García-Rodríguez, R., Rodríguez-Gattorno, G., Canto-Aguilar, E. J., Vega-Poot, A. G., Heredia-Cervera, B. E., Villanueva-Cab, J., Morales-Flores, N., Pal, U., & Oskam, G. (2016). Influence of morphology on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 6(44), 37424–37433. <https://doi.org/10.1039/C5RA25618F>

- Mahajan, S., & Jagtap, S. (2021). Nanomaterials-Based Resistive Sensors for Detection of Environmentally Hazardous H₂S Gas. *Journal of Electronic Materials*, 50(5), 2531–2555. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08761-7>
- Maia, A., Ochoa, M., Portugal, A., & Durães, L. (2015). Nanocrystalline ZnO Thin Films – Influence of Sol-gel Conditions on the Underlying Chemistry and Film Microstructure and Transparency. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 49–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.007>
- Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S., & Kim, T. W. (2021). Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review. *Nano Energy*, 79, 105369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105369>
- Malone, R. S. L., Pearc, L. L., & Peterson, J. (2017). Environmental toxicology of hydrogen sulfide. *Nitric Oxide*, 1(71), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.niox.2017.09.011>
- Manjunath, G., Pujari, S., Patil, D. R., & Mandal, S. (2020). A scalable screen-printed high performance ZnO-UV and Gas Sensor: Effect of solution combustion. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104828. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104828>
- Marin, O., Tirado, M., Budini, N., Mosquera, E., Figueroa, C., & Comedi, D. (2016). Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.007>
- Mbam, S. O., Nwonu, S. E., Orelaja, O. A., Nwigwe, U. S., & Gou, X.-F. (2019). Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review. *Materials Research Express*, 6(12), 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab52cd>
- Miao, J., & Liu, B. (2015). 1 - II–VI semiconductor nanowires: ZnO. In J. Arbiol & Q. Xiong (Eds.), *Semiconductor Nanowires* (pp. 3–28). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–

1276. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Morales, C., Leinen, D., del Campo, A., Ares, J. R., Sánchez, C., Flege, J. I., Gutiérrez, A., Prieto, P., & Soriano, L. (2021). Growth and characterization of ZnO thin films at low temperatures: from room temperature to - 120 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, *884*, 161056. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161056>
- Musa, I., Qamhieh, N., & Mahmoud, S. T. (2017). Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. *Results in Physics*, *7*, 3552–3556. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.035>
- Nagarjuna, Y., Lin, J.-C., Wang, S.-C., Hsiao, W.-T., & Hsiao, Y.-J. (2021). AZO-Based ZnO Nanosheet MEMS Sensor with Different Al Concentrations for Enhanced H₂S Gas Sensing. In *Nanomaterials* (Vol. 11, Issue 12). <https://doi.org/10.3390/nano11123377>
- Narayanan, N., & Deepak, N. K. (2018). Impact of N doping on the physical properties of ZnO thin films. *Surface Review and Letters*, *25*(01), 1850035. <https://doi.org/10.1142/S0218625X1850035X>
- Nikolic, M. V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z. Z., & Stamenkovic, Z. (2020). Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application. *Sensors (Switzerland)*, *20*(22), 1–31. <https://doi.org/10.3390/s20226694>
- Nunes, D., Pimentel, A., Gonçalves, A., Pereira, S., Branquinho, R., Barquinha, P., Fortunato, E., & Martins, R. (2019). Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semiconductor Science and Technology*, *34*(4), 43001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab011e>
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019a). Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures. In G. Korotcenkov (Ed.), *Metal Oxide Nanostructures* (pp. 59–102). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811512-1.00003-5>
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019b). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. In *Metal Oxide Nanostructures* (pp. 21–57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3>

- Ohara, S., & Adschiri, T. (2018). Chapter 5 - Characterization Methods for Nanostructure of Materials. In M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, & K. B. T.-N. T. H. (Third E. Nogi (Eds.), *Nanoparticle Technology Handbook* (pp. 255–300). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64110-6.00005-6>
- Ohring, M. (2002). Chapter 10 - Characterization of Thin Films and Surfaces. In M. Ohring (Ed.), *Materials Science of Thin Films* (Second Edi, pp. 559–640). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50013-6>
- Onkar, S. G., Nagdeote, S. B., Wadatkar, A. S., & Kharat, P. B. (2020). Gas sensing behavior of ZnO thick film sensor towards H₂S, NH₃, LPG and CO₂. *Journal of Physics: Conference Series*, 1644(1), 12060. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012060>
- OSHA. (2021). *Sulfuro de hidrógeno*. Administración de Seguridad y Salud Ocupacional. <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide/hazards>
- Özgür, Ü., Avrutin, V., & Morkoç, H. (2018). Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In M. Henini (Ed.), *Molecular Beam Epitaxy* (Second Edi, pp. 343–375). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812136-8.00016-5>
- Patil, Y., Pedhekar, R. B., Patil, S., & Raghuvanshi, F. C. (2020). Thick film gas sensors made from Mn doped zinc oxide nanorods for H₂S gas. *Materials Today: Proceedings*, 28, 1865–1871. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.293>
- Platonov, V., Malinin, N., Vasiliev, R., & Rumyantseva, M. (2023). Room Temperature UV-Activated NO₂ and NO Detection by ZnO/rGO Composites. *Chemosensors*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040227>
- Polsongkram, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S., & Schulte, A. (2008). Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B: Condensed Matter*, 403(19), 3713–3717. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.020>
- Prakash, C., Chaurasiya, R., Kale, A. J., & Dixit, A. (2022). Low-Temperature Highly Robust Hydrogen Sensor Using Pristine ZnO Nanorods with Enhanced Response and Selectivity. *ACS Omega*, 7(32), 28206–28216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02510>
- Pramanik, S., Mondal, S., Mandal, A. C., Mukherjee, S., Das, S., Ghosh, T., Nath, R.,

- Ghosh, M., & Kuri, P. K. (2020). Role of oxygen vacancies on the green photoluminescence of microwave-assisted grown ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 849, 156684. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156684>
- Qi, B., Wang, X., Wang, X., Cheng, J., & Shang, Y. (2022). Synthesis and H₂S-Sensing Properties of MOF-Derived Cu-Doped ZnO Nanocages. *Nanomaterials*, 12(15). <https://doi.org/10.3390/nano12152579>
- Que, M., Lin, C., Sun, J., Chen, L., Sun, X., & Sun, Y. (2021). Progress in ZnO Nanosensors. In *Sensors* (Vol. 21, Issue 16). <https://doi.org/10.3390/s21165502>
- Raha, S., & Ahmaruzzaman, M. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Adv.*, 4(8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>
- Rajamanickam, S., Mohammad, S. M., & Hassan, Z. (2020). Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method. *Colloids and Interface Science Communications*, 38, 100312. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100312>
- Raskar, N. D., Dake, D. V., Mane, V. A., Stathatos, E., Deshpande, U., & Dole, B. (2019). One step synthesis of vertically grown Mn-doped ZnO nanorods for photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(11), 10886–10899. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01433-7>
- Rayathulhan, R., Sodipo, B. K., & Aziz, A. A. (2017). Nucleation and growth of zinc oxide nanorods directly on metal wire by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.002>
- Ridha, N. J., Alosfur, F. K. M., Jumali, M. H. H., & Radiman, S. (2018). Dimensional effect of ZnO nanorods on gas-sensing performance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(43), 435101. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aadecb>
- Rosli, N., Halim, M. M., Hashim, M. R., Maryam, W., Rusdi, M. F. M., & Muhammad, A. R. (2020). Effect of the Seeding Thickness on the Growth of ZnO Nanorods prepared by CBD. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 854(1), 12074. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/854/1/012074>
- Roy, S., Banerjee, N., Sarkar, C. K., & Bhattacharyya, P. (2013). Development of an

- ethanol sensor based on CBD grown ZnO nanorods. *Solid-State Electronics*, 87, 43–50. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sse.2013.05.003>
- Roza, L., Fauzia, V., & Rahman, M. Y. A. (2019). Tailoring the active surface sites of ZnO nanorods on the glass substrate for photocatalytic activity enhancement. *Surfaces and Interfaces*, 15, 117–124. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2019.02.009>
- Saha, J. K., Bukke, R. N., Mude, N. N., & Jang, J. (2020). Significant improvement of spray pyrolyzed ZnO thin film by precursor optimization for high mobility thin film transistors. *Scientific Reports*, 10(1), 8999. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65938-6>
- Sambasevam, K. P., Sateria, S. F., Baharin, S. N. A., Azman, N. J., Ahmad Wakid, S., & Shahabuddin, S. (2023). An optimization of fungal chitin grafted polyaniline for ammonia gas detection via Box Behnken design. *International Journal of Biological Macromolecules*, 238, 124079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124079>
- Sankapal, B. R., Gupta, R. B., Ennaoui, A., & Lokhande, C. D. (2023). *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition* (B. R. Sankapal, R. B. Gupta, A. Ennaoui, & C. D. Lokhande (eds.)). Springer.
- Sarkar, K., Braden, E. V, Bonke, S. A., Bach, U., & Müller-Buschbaum, P. (2015). Screen-Printing of ZnO Nanostructures from Sol–Gel Solutions for Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 8(16), 2696–2704. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201500450>
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- Šetka, M., Claros, M., Chmela, O., & Vallejos, S. (2021). Photoactivated materials and sensors for NO₂ monitoring. *J. Mater. Chem. C*, 9(47), 16804–16827. <https://doi.org/10.1039/D1TC04247E>
- Sha, R., Basak, A., Maity, P. C., & Badhulika, S. (2022). ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications. *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100098. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100098>
- Shahzad, N., Shah, Z., Shahzad, M. I., Ahmad, K., & Pugliese, D. (2019). Effect of seed

- layer on the performance of {ZnO} nanorods-based photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Research Express*, 6(10), 105523. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3a61>
- Shahzad, S., Javed, S., & Usman, M. (2021). A Review on Synthesis and Optoelectronic Applications of Nanostructured ZnO. *Frontiers in Materials*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.613825>
- Shaik, R., Kampara, R. K., Kumar, A., Sharma, C. S., & Kumar, M. (2022). Metal oxide nanofibers based chemiresistive H₂S gas sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 471, 214752. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214752>
- Shao, S., Chen, X., Chen, Y., Zhang, L., Kim, H. W., & Kim, S. S. (2020). ZnO Nanosheets Modified with Graphene Quantum Dots and SnO₂ Quantum Nanoparticles for Room-Temperature H₂S Sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 3(6), 5220–5230. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00642>
- Sharma, A., Eadi, S. B., Noothalapati, H., Otyepka, M., Lee, H.-D., & Jayaramulu, K. (2024). Porous materials as effective chemiresistive gas sensors. *Chem. Soc. Rev.*, 53(5), 2530–2577. <https://doi.org/10.1039/D2CS00761D>
- Shaziman, S., Ismail@rosdi, A. S., Mamat, M. H., & Zoolfakar, A. S. (2015). Influence of Growth Time and Temperature on the Morphology of ZnO Nanorods via Hydrothermal. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 99(1), 12016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/99/1/012016>
- Shewale, P. S., Kamble, B. N., Moholkar, A. V., Kim, J. H., & Uplane, M. D. (2013). Influence of Substrate Temperature on H₂S Gas Sensing Properties of Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Films Prepared by Advanced Spray Pyrolysis. *IEEE Sensors Journal*, 13(5), 1992–1998. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2246760>
- Shewale, P. S., Lee, S. H., & Yu, Y. S. (2019). Effects of annealing temperature of spin-coated ZnO seed-layer on UV photo-sensing properties of PLD grown ZnO: Mg thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.294>
- Shewale, P. S., & Yun, K. S. (2020). Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H₂S gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 837, 155527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155527>

- Singh, J., Sharma, S., Soni, S., Sharma, S., & Chand Singh, R. (2019). Influence of different milling media on structural, morphological and optical properties of the ZnO nanoparticles synthesized by ball milling process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 98, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.03.026>
- Solomatin, M. A., Glukhova, O. E., Fedorov, F. S., Sommer, M., Shunaev, V. V., Varezchnikov, A. S., Nasibulin, A. G., Ushakov, N. M., & Sysoev, V. V. (2021). The UV Effect on the Chemiresistive Response of ZnO Nanostructures to Isopropanol and Benzene at PPM Concentrations in Mixture with Dry and Wet Air. *Chemosensors*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/chemosensors9070181>
- Song, Y., Zhang, S., Zhang, C., Yang, Y., & Lv, K. (2019). Raman Spectra and Microstructure of Zinc Oxide irradiated with Swift Heavy Ion. *Crystals*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/cryst9080395>
- Sopiha, K. V., Kim, J. H., Kim, S. S., & Wu, P. (2018). Gas sensing properties of standard soda-lime glass. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 266, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.107>
- Soudi, J., Sandeep, K. M., Sarojini, B. K., Patil, P. S., Maidur, S. R., & Balakrishna, K. M. (2021). Thermo-optic effects mediated self focusing mechanism and optical power limiting studies of ZnO thin films deposited on ITO coated PET substrates by RF magnetron sputtering under continuous wave laser regime. *Optik*, 225, 165835. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165835>
- Speaks, D. T. (2020). Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 15(2). <https://doi.org/10.1186/s40712-019-0113-6>
- Srinivasulu, T., Saritha, K., & Reddy, K. T. R. (2017). Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. *Modern Electronic Materials*, 3(2), 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>
- STPS. (2014). NOM-010-STPS-2014-Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control. *Diario Oficial de La Federación*.
- Sultana, J., Paul, S., Saha, R., Sikdar, S., Karmakar, A., & Chattopadhyay, S. (2020). Optical and electronic properties of chemical bath deposited p-CuO and n-ZnO nanowires on silicon substrates: p-CuO/n-ZnO nanowires solar cells with high open-

- circuit voltage and short-circuit current. *Thin Solid Films*, 699, 137861. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137861>
- Sun, M., Yu, H., Dong, X., Xia, L., & Yang, Y. (2020). Sedum linear flower-like ordered mesoporous In₂O₃/ZnO gas sensing materials with high sensitive response to H₂S at room temperature prepared by self-assembled of 2D nanosheets. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156170>
- Sun, Z., Liao, T., & Kou, L. (2017). Strategies for designing metal oxide nanostructures. *Sci China Mater.*, 60(1), 1–24. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5117-0>
- Sutradhar, S., Bandyopadhyay, A., Debnath, T., Chakraborty, T., Majumdar, S., Chakraborty, S., & Das, S. (2020). Effect of hydrothermal synthesis on physical property modulation and biological activity of ZnO nanorods. *Materials Research Express*, 6(12), 1250f7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4dd0>
- Swart, H. C., & Motaung, D. E. (2023). LED-based gas sensors: A review. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 36, 100506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coesh.2023.100506>
- Toe, M. Z., Jusoh, N. A. H. N., Pung, S. Y., Yaacob, K. A., Matsuda, A., Tan, W. K., & Han, S. S. (2019). Effect of ZnO seed layer on the growth of ZnO nanorods on silicon substrate. *Materials Today: Proceedings*, 17, 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.334>
- Tsai, J.-K., Meen, T.-H., Wu, T.-C., Lai, Y.-D., & He, Y.-K. (2015). Morphology and optical properties of ZnO microrods grown by high-temperature hydrothermal method. *Microelectronic Engineering*, 148, 55–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.08.006>
- Tudose, I. V., Vrinceanu, N., Pachiu, C., Bucur, S., Pascariu, P., Rusen, L., Koudoumas, E., & Sucheana, M. P. (2019). Chapter 11 - Nanostructured ZnO-based materials for biomedical and environmental applications. In V. Dinca & M. P. Sucheana (Eds.), *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications* (pp. 285–305). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814401-5.00011-6>
- van Westen, T., & Groot, R. D. (2018). Effect of Temperature Cycling on Ostwald Ripening. *Crystal Growth & Design*, 18(9), 4952–4962.

<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00267>

- Vaseghi, Z., & Nematollahzadeh, A. (2020). Nanomaterials. In P. K. M. and V. K. G. N. Srivastava, M. Srivastava (Ed.), *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications* (pp. 23–82). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119576785.ch2>
- Vijayakumar, Shivaraj, B. W., Manjunatha, C., Abhishek, B., Nagaraju, G., & Panda, P. K. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanotubes for CO gas sensing. *Sensors International*, 1, 100018. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100018>
- Viter, R., & Iatsunskiy, I. (2019). Metal Oxide Nanostructures in Sensing. In O. V. Zenkina (Ed.), *Nanomaterials Design for Sensing Applications* (pp. 41–91). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814505-0.00002-3>
- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V.-D. (2020). Chapter 2.1.1 - Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In V.-D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, & A. G. B. T.-C. of N. Shard (Eds.), *Characterization of Nanoparticles* (pp. 7–27). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X>
- Wang, C. N., Li, Y. L., Gong, F. L., Zhang, Y. H., Fang, S. M., & Zhang, H. L. (2020). Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor. *Chemical Record*, 20(12), 1553–1567. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000088>
- Wang, J., Hu, C., Xia, Y., & Zhang, B. (2021). Mesoporous ZnO nanosheets with rich surface oxygen vacancies for UV-activated methane gas sensing at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 333, 129547. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129547>
- Wang, J. X., Yang, Y., & Sun, X. W. (2016). ZnO disk-like structures and their application in dye sensitized solar cell. *Solid State Communications*, 240, 46–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.03.008>
- Wang, M., Luo, Q., Hussain, S., Liu, G., Qiao, G., & Kim, E. J. (2019). Sharply-precipitated spherical assembly of ZnO nanosheets for low temperature H₂S gas sensing performances. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.05.020>
- Wen, M. J., Subramani, S., Devarajan, M., & Sulaiman, F. (2017). Effect of ethyl cellulose on thermal resistivity of thixotropic ZnO nano-particle paste for thermal interface

- material in light emitting diode application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 58, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.11.003>
- Worasawat, S., Masuzawa, T., Hatanaka, Y., Neo, Y., Mimura, H., & Pecharapa, W. (2018). Synthesis and characterization of ZnO nanorods by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 10964–10969. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.01.010>
- Xu, L., Wang, X., Qian, L., Zhu, Y., Luo, X., Wang, W., Xu, X., & Xu, J. (2020). The dependence of the optical properties of ZnO nanorod arrays on their growth time. *Optik*, 202, 163634. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163634>
- Yamazoe, N., & Shimanoe, K. (2019). Fundamentals of semiconductor gas sensors. In R. Jaaniso & O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas Sensors* (pp. 3–38). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X>
- Yi, Z., Luo, J., Ye, X., Yi, Y., Huang, J., Yi, Y., Duan, T., Zhang, W., & Tang, Y. (2016). Effect of synthesis conditions on the growth of various ZnO nanostructures and corresponding morphology-dependent photocatalytic activities. *Superlattices and Microstructures*, 100, 907–917. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.049>
- Yoon, Y. C., Park, K. S., & Kim, S. D. (2015). Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods. *Thin Solid Films*, 597, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.040>
- Yoon, Y., Truong, P. L., Lee, D., & Ko, S. H. (2022). Metal-Oxide Nanomaterials Synthesis and Applications in Flexible and Wearable Sensors. *ACS Nanoscience Au*, 2(2), 64–92. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.1c00029>
- Yu, A., Li, Z., & Yi, J. (2021). Selective detection of parts-per-billion H₂S with Pt-decorated ZnO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 333, 129545. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.129545>
- Yu, Z., Gao, J., Xu, L., Liu, T., Liu, Y., Wang, X., Suo, H., & Zhao, C. (2020). Fabrication of Lettuce-Like ZnO Gas Sensor with Enhanced H₂S Gas Sensitivity. *Crystals*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/cryst10030145>
- Yu, Z., Li, H., Qiu, Y., Yang, X., Zhang, W., Xu, N., Sun, J., & Wu, J. (2017). Size-

- controllable growth of ZnO nanorods on Si substrate. *Superlattices and Microstructures*, 101, 469–479. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2016.12.005>
- Zargar, R. A., Arora, M., & Hafiz, A. K. (2015). Investigation of physical properties of screen printed nanosized ZnO films for optoelectronic applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 70(1), 10403. <https://doi.org/10.1051/epjap/2015150019>
- Zhang, D., Fan, X., Hao, X., & Dong, G. (2019). Facile Fabrication of Polyaniline Nanocapsule Modified Zinc Oxide Hexagonal Microdiscs for H₂S Gas Sensing Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(5), 1906–1913. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04869>
- Zhou, L., Huang, Z., Zhao, X., He, Y., Chen, L., Xu, M., Zhao, K., Zhang, S., & Ouyang, X. (2019). A High-Resistivity ZnO Film-Based Photoconductive X-Ray Detector. *IEEE Photonics Technology Letters*, 31(5), 365–368. <https://doi.org/10.1109/LPT.2019.2894296>
- Zhu, L., & Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. In *Sensors and Actuators, A: Physical* (Vol. 267, pp. 242–261). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021>
- Znaidi, L. (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1), 18–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>

Anexos

Anexo 1. Cálculo de parámetros estructurales

Ecuaciones para el cálculo de parámetros de red a , c , tamaño cristal (D), densidad de dislocación (δ), cristalinidad (X_c), longitud de enlace Zn-O (b_i), el parámetro interno (u) y coeficiente de textura relativo (TC_{hkl})

Parámetros de red de una celda hexagonal (a y c)

Los cálculos de los parámetros de red, fueron realizados con la Ley de Bragg (Ecuación 23 y Ecuación 24) (Abdulrahman et al., 2021).

$$a = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{\lambda}{\text{Sen}\theta}} \quad (23)$$

$$c = \frac{\lambda}{\text{Sen}\theta} \quad (24)$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de radiación Cu-K α , y θ es el ángulo del pico de difracción.

Tamaño de Cristal (D)

El tamaño promedio de cristal fue calculado con la ecuación de Scherrer (Ecuación 25) (Z. Yu et al., 2017).

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (25)$$

Donde k es una constante con un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación Cu-K α , β es la FWHM medida en radianes y θ es el ángulo del pico de difracción.

Densidad de dislocación (δ)

Cuantifica los defectos en las películas y se calcula con la siguiente fórmula (Ecuación 26) (Narayanan & Deepak, 2018).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (26)$$

Grado de cristalinidad (X_c)

Cuantifica la fracción del material que es cristalino, y se calcula con la siguiente fórmula (Ecuación 27) (Ait Abdelouhab et al., 2019).

$$X_c = \frac{0.24}{\beta_{002}} \quad (27)$$

Where β es la FWHM medida en radianes del plano (002).

Longitud de enlace Zn-O (b_i)

Calcula la longitud del enlace Zn-O en la estructura cristalina wurtzita hexagonal, con la siguiente fórmula (Ecuación 28) (Narayanan & Deepak, 2018).

$$b_i = cu \quad (28)$$

Parámetro interno (u)

Cuantifica la relajación interna en la estructura cristalina wurtzita hexagonal y se calcula con la siguiente fórmula (Ecuación 29) (Narayanan & Deepak, 2018).

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (29)$$

Coefficiente de textura relativo (TC_{hkl})

El coeficiente de textura relativo (TC_{hkl}), con el que se evalúa la calidad de la orientación de los planos del material sintetizado, se calculó utilizando la Ecuación 30 (Cervantes-López et al., 2019):

$$TC_{002} = \frac{\left(\frac{I_{002}}{I_{002}^0}\right)}{\left(\frac{I_{002}}{I_{002}^0} + \frac{I_{100}}{I_{100}^0} + \frac{I_{101}}{I_{101}^0} + \frac{I_{102}}{I_{102}^0} + \frac{I_{103}}{I_{103}^0}\right)} \quad (30)$$

Donde TC_{002} es el coeficiente de textura relativo del pico de difracción (002). I_{002} , I_{100} , I_{101} , I_{102} , I_{103} e I_{112} , son las intensidades medidas de los picos de difracción. Mientras que I_{002}^0 , I_{100}^0 , I_{101}^0 , I_{102}^0 , e I_{103}^0 , corresponden a las intensidades estándar de la carta cristalográfica ICDD 00-036-1451.

Anexo 2. Ecuación de Tauc para calcular la brecha de energía

Para calcular la banda de energía directa de semiconductores se utiliza la siguiente ecuación, Ecuación 31 (Speaks, 2020).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (31)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante, n se refiere al tipo de transición, para ZnO, que es un semiconductor de banda de energía directa, $n = 2$, y E_g es la banda de energía.

Anexo 3. Congresos y coloquios

Congresos y coloquios en los que se participó con el trabajo de investigación doctoral.

- Preparation of ZnO microrods by chemical synthesis at low-temperature for H₂S gas sensing. Agosto 2024. Presentación poster. Modalidad virtual - 32nd International Materials Research Congress.
- Low-temperature synthesis of ZnO nanorods and their performance as H₂S gas sensor. Marzo 2024. Ponencia oral. Virtual Event - 5th Edition of Advanced Chemistry World Congress.

- Detectores de H₂S fabricados con microvarillas de ZnO sintetizadas por síntesis química de baja temperatura. Septiembre de 2023. Ponencia oral. 15ª edición del Congreso Mesoamericano de Investigación UNACH. Universidad Autónoma de Chiapas.
- Estudios de las propiedades fisicoquímicas de polvos de ZnO y su efecto nanotoxicológico en cepas de *Acinetobacter baumannii* (Presentación de poster). Abril de 2023. 2º Congreso Estatal Queretano de Materiales 2023, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada CFATA-UNAM.
- Síntesis química a baja temperatura de nanodiscos hexagonales de ZnO utilizados como detectores de H₂S (Presentación oral). Octubre de 2022. Coloquio de Investigación Multidisciplinaria CIM-Orizaba-2022, Tecnológico Nacional de México (Instituto Tecnológico de Orizaba).
- Desarrollo de un prototipo medidor de gas H₂S (modalidad video). Septiembre de 2022. 2do. Coloquio Nacional Tendencias en el desarrollo de los materiales: Hacia los procesos sostenibles, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Low-temperature synthesis of ZnO nanostructures and their analysis as a detector of H₂S gas (Presentación oral). Octubre de 2021. XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A. C.
- Crecimiento de nanobarras de ZnO obtenidas a baja temperatura mediante síntesis hidrotérmica (Presentación oral). Noviembre de 2021. 6to. Congreso Nacional de Ingeniería Química UJAT 2021, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Tejiendo químicamente el Zinc con el Oxígeno (Entrevista de radio y podcast). Agosto de 2021. Programa de Difusión y Divulgación Científica de la UJAT, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Anexo 4. Artículos publicados

Dos artículos publicados como primer autor y un artículo aceptado para publicación como coautor en revistas JCR.

Las nanoestructuras de ZnO y sus aplicaciones como sensor de gas H₂S
The ZnO nanostructures and their applications as a H₂S gas sensor

Claudio Martínez-Pacheco, Ebelia Del-Ángel-Mera, Laura Lorena Díaz-Flores*

RESUMEN
Existe un interés global en la detección de gases tóxicos, para la protección del medio ambiente y los seres humanos. Se han desarrollado múltiples estudios enfocados en el uso de sensores de gases basados en óxidos metálicos, como es el óxido de zinc (ZnO), el cual presenta propiedades electrónicas específicas como sensor de gases por ser un semiconductor tipo n y bajo costo de producción. El objetivo de este trabajo fue analizar el uso de nanoestructuras de ZnO, para la fabricación de sensores del gas ácido sulfhídrico (H₂S), así como las técnicas de obtención más comunes de dichas estructuras. Las características de las nanoestructuras de óxido de zinc (NE's-ZnO) varían por efecto del método de obtención, generando diferentes morfologías y tamaño, que impactan en la capacidad de detección de gas (0.5 ppm a 600 ppm) y en el rango de temperatura que se requiere. Los avances en la generación de diversas NE's-ZnO facilitarán la posibilidad de generar sensores que puedan ser utilizados en detectores portátiles y operen a temperatura ambiente, lo cual es un reto actual.

PALABRAS CLAVE: detectores portátiles, sensor, gases tóxicos, nanoparticulas.

ABSTRACT
There is a global interest in the detection of toxic gases for the protection of the environment and human beings, using low-cost and easy-to-use sensors. Multiple studies have focused on the use of gas detectors based on metal oxides, such as zinc oxide (ZnO), which has specific electronic properties as a gas detector because it is an n-type semiconductor and it has a low production cost. The objective of this work was to analyze the use of ZnO nanostructures for the manufacturing of hydrogen sulfide (H₂S) gas sensors, as well as the most common techniques for obtaining these structures. The characteristics of zinc oxide nanostructures (NE's-ZnO) vary due to the effect of the obtaining method, generating different morphologies and sizes, which impacts gas detection performance (0.5 ppm up to 600 ppm) and in the temperature range that is required. Advances in the design of various NE's-ZnO will have the possibility of generating sensors that can be used in portable detectors and operate at room temperature, which is a current challenge.

KEYWORDS: portable detectors, sensor, toxic gases, nanoparticles.

*Correspondencia: laura.diaz@ujat.mx/Fecha de recepción: 5 de octubre de 2021/Fecha de aceptación: 14 de septiembre de 2022/Fecha de publicación: 11 de enero de 2023.
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, avenida Universidad s/n, Zona de la Cultura, colonia Magisteral, Villahermosa, Tabasco, México, C. P. 89000.

Check for updates

Citation: Martínez-Pacheco, C.; Cervantes-López, J.L.; López-Guemez, A.R.; López-Rodríguez, A.S.; Sifuentes-Gallardo, F.; Díaz-Guillen, J.C.; Díaz-Flores, L.L. Preparation of ZnO Thick Films Activated with UV-LED for Efficient H₂S Gas Sensing. *Coatings* 2024, 14, 603. <https://doi.org/10.3390/coatings14060603>

Academic Editor: Chang-Kwon Haengbo

Received: 26 April 2024
Revised: 20 May 2024
Accepted: 30 May 2024
Published: 11 June 2024

Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Coatings 2024, 14, 603. <https://doi.org/10.3390/coatings14060603> <https://www.mdpi.com/journal/coatings>

Dear Dr. Laura Lorena Díaz-Flores:

Gladly, I inform you that your revised version of the manuscript "**The Extremophile and biosurfactant properties of the bacterial strain *Acinetobacter* isolated from congenital water**" has been accepted for publication in **The Journal** of the Mexican Chemical Society.

In the coming days, the JMCS staff will contact you to discuss the final version of your manuscript.

Thank you for considering The Journal of the Mexican Chemical Society as a forum to publish your work.

I hope that we will soon have more submissions from you, your group, and your colleagues.

With my best regards

Prof. Alberto Vela

Editor-in-Chief

Journal of the Mexican Chemical Society

Anexo 5. Alojamiento de la tesis en el Repositorio Institucional

Alojamiento de la tesis en el Repositorio Institucional	
Título de la Tesis:	Fabricación de un Detector de H ₂ S Utilizando ZnO Nanoestructurado Sobre Sustrato de ITO/PET
Autores (ras) de la Tesis:	M.C. Claudio Martínez Pacheco Dra. Laura Lorena Díaz Flores
ORCID:	0000-0002-5311-7398 0000-0002-0415-3093
Resumen de la Tesis:	<p>En este trabajo de investigación se fabricó un detector a base de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato de ITO/PET, sensible al gas H₂S a 34 °C. La síntesis combinó las técnicas sol-gel, depósito por centrifugado y serigrafiado y la síntesis hidrotérmica (con la variación del contenido de ZnO y el tiempo). Los nanomateriales de ZnO fueron caracterizados, identificando el efecto de la síntesis hidrotérmica en las propiedades del ZnO. Se observó un aumento del tamaño promedio de cristal de 22.29 hasta 42.47 nm, con orientación preferencial axial. Los diámetros de los nanomateriales aumentaron de 68.3 a 1100.8 nm, causando la reducción de la banda de energía prohibida, de 3.23 a 2.68 eV. Otro efecto fue la disminución de la resistividad de 6.73×10^7 a 5.30×10^3 Ohm-m.</p> <p>La evaluación del detector de ZnO se realizó mediante pruebas estáticas de detección de gas H₂S a 34 °C, con concentraciones desde 15 hasta 500 ppm. Se usó un LED UV (390 nm) para limpiar la superficie del ZnO durante la recuperación. El detector de ZnO demostró una sensibilidad</p>

	<p>directamente proporcional a las concentraciones de gas H₂S con una respuesta desde 4.30 % hasta 20.46 %, sin utilizar una temperatura de operación mayor a los 200 °C como los detectores convencionales. Propiedades como el tamaño de cristal menor a 30 nm, orientación preferencial axial, diámetro nanométrico (145.6 nm) y menor resistividad en la película (7.58 x 10³ Ohm-m), mejoraron la sensibilidad del detector de ZnO a 34 °C.</p>
<p>Palabras claves de la Tesis:</p>	<p>Nanovarillas de ZnO, Sol-gel/centrifugado/hidrotermal, Detección de gas H₂S, Wurzita hexagonal.</p>
<p>Referencias Citadas:</p> <p>Abdulrahman, A. F., Ahmed, S. M., Hamad, S. M., & Barzinjy, A. A. (2021). Effect of Growth Temperature on Morphological, Structural, and Optical Properties of ZnO Nanorods Using Modified Chemical Bath Deposition Method. <i>Journal of Electronic Materials</i>, 50(3), 1482–1495. https://doi.org/10.1007/s11664-020-08705-7</p> <p>Agarwal, S., Rai, P., Gatell, E. N., Llobet, E., Güell, F., Kumar, M., & Awasthi, K. (2019). Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. <i>Sensors and Actuators, B: Chemical</i>, 292, 24–31. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.083</p> <p>Ahmadpour, G., Nilforoushan, M. R., Shayegh Boroujeny, B., Tayebi, M., & Jesmani, S. M. (2022). Effect of substrate surface treatment on the hydrothermal synthesis of zinc oxide nanostructures. <i>Ceramics International</i>, 48(2), 2323–2329. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.011</p> <p>Ait Abdelouhab, Z., Djouadi, D., Chelouche, A., Hammiche, L., & Touam, T. (2019). Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method. <i>Solid State Sciences</i>, 89, 93–99. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.001</p> <p>Al-Asedy, H. J., Bidin, N., Al-khafaji, S. A., & Bakhtiar, H. (2018). Sol-gel grown</p>	

- aluminum/gallium co-doped ZnO nanostructures: Hydrogen gas sensing attributes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 77, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.01.011>
- Alamdari, S., Sasani Ghamsari, M., Lee, C., Han, W., Park, H.-H., Tafreshi, M. J., Afarideh, H., Hosein, M., & Ara, M. (2020). Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of *Sambucus ebulus*. *Applied Sciences*, 10, 3620. <https://doi.org/10.3390/app10103620>
- Alev, O., Sarıca, N., Özdemir, O., Arslan, L. Ç., Büyükköse, S., & Öztürk, Z. Z. (2020). Cu-doped ZnO nanorods based QCM sensor for hazardous gases. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154177>
- Ali, S., Saleem, S., Salman, M., & Khan, M. (2020). Synthesis, structural and optical properties of ZnS–ZnO nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122900. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122900>
- Alrammouz, R., Podlecki, J., Abboud, P., Sorli, B., & Habchi, R. (2018). A review on flexible gas sensors: From materials to devices. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 284, 209–231. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.036>
- Amakali, T., Daniel, L. S., Uahengo, V., Dzade, N. Y., & de Leeuw, N. H. (2020). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by molecular precursor and sol–gel methods. *Crystals*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/cryst10020132>
- Angub, M. C. M., Vergara, C. J. T., Husay, H. A. F., Salvador, A. A., Empizo, M. J. F., Kawano, K., Minami, Y., Shimizu, T., Sarukura, N., & Somintac, A. S. (2018). Hydrothermal growth of vertically aligned ZnO nanorods as potential scintillator materials for radiation detectors. *Journal of Luminescence*, 203, 427–435. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.062>
- ASTM. (2022). ASTM D3359-22. Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape. *American Society for Testing and Materials*.
- Bârsan, N., Huebner, M., & Weimar, U. (2020). Chapter Two - Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: impact on transduction. In R. Jaaniso & O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas sensors* (2nd Ed, pp. 39–69). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102559-8.00002-1>

- Basinova, N., Cernohorsky, O., Grym, J., Kucerova, S., Faitova, H., Yatskiv, R., Vanis, J., Vesely, J., & Maixner, J. (2019). Highly Textured Seed Layers for the Growth of Vertically Oriented ZnO Nanorods. *Crystals Article*, 9, 566. <https://doi.org/10.3390/cryst9110566>
- Basnet, P., & Chatterjee, S. (2020). Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 22, 100426. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2020.100426>
- Benelmekki, M., & Erbe, A. (2019). Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century. In *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 14, pp. 1–34). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5>
- Bhardwaj, R., Bharti, A., Singh, J. P., Chae, K. H., Goyal, N., & Gautam, S. (2018). Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments. *Heliyon*, 4(4), e00594. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>
- Bhati, V. S., Hojamberdiev, M., & Kumar, M. (2020). Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. In *Energy Reports* (Vol. 6, pp. 46–62). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.08.070>
- Boubenia, S., Dahiya, A. S., Poulin-Vittrant, G., Morini, F., Nadaud, K., & Alquier, D. (2017). A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations. *Scientific Reports Nature*, 7, 15187. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15447-w>
- Cervantes-López, J. L., Rangel, R., Cedeño, V. J., Alvarado-Gil, J. J., Quintana, P., Contreras, O., & Espino, J. (2019). Controlling the aspect ratio of Zn(1-x)Eu(x)O nanostructures obtained by a statistical experimental design involving atomic layer deposition and microwave-assisted hydrothermal methods. *Applied Physics A*, 125(1), 41. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2362-2>
- Çolak, H., Karaköse, E., & Kartopu, G. (2018). Effect of consumption of the sol-gel deposited ZnO seed layer on the growth and properties of high quality ZnO nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(14), 11964–

11971. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9298-3>

Costa, J. C., Spina, F., Lugoda, P., Garcia-Garcia, L., Roggen, D., & Münzenrieder, N. (2019). Flexible Sensors—From Materials to Applications. In *Technologies* (Vol. 7, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/technologies7020035>

Crispi, S., & Neri, G. (2022). Development of a Conductometric Sensor Based on Al,Ca-Doped ZnO for the Detection of Formaldehyde. *Sensors*, 22(19). <https://doi.org/10.3390/s22197465>

Dadkhah, M., & Tulliani, J. M. (2022). Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications. *Sensors*, 22(13), 4669. <https://doi.org/10.3390/s22134669>

Dang, T. K., Son, N. T., Lanh, N. T., Phuoc, P. H., Viet, N. N., Thong, L. V., Hung, C. M., Duy, N. Van, Hoa, N. D., & Hieu, N. Van. (2021). Extraordinary H₂S gas sensing performance of ZnO/rGO external and internal heterojunctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 879, 160457. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160457>

Dash, P., Manna, A., Mishra, N. C., & Varma, S. (2019). Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 107, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.007>

Davis, K., Yarbrough, R., Froeschle, M., White, J., & Rathnayake, H. (2019). Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth †. *RSC Advances*, 9, 14638. <https://doi.org/10.1039/c9ra02091h>

Dehghan-Nayeri, F., Narimani, K., Kolahdouz, M., Asl-Soleimani, E., & Salehi, F. (2014). Surface structure optimization for cost effective field emission of zinc oxide nanorods on glass substrate. *Thin Solid Films*, 571, 154–160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.036>

Demes, T., Ternon, C., Riassetto, D., Roussel, H., Rapenne, L., Gélard, I., Jimenez, C., Stambouli, V., & Langlet, M. (2016). New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 95, 43–55.

<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2016.03.017>

- Diao, K., Zhou, M., Zhang, J., Tang, Y., Wang, S., & Cui, X. (2015). High response to H₂S gas with facile synthesized hierarchical ZnO microstructures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 219, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.116>
- Duc, C., Boukhenane, M.-L., Wojkiewicz, J.-L., & Redon, N. (2020). Hydrogen Sulfide Detection by Sensors Based on Conductive Polymers: A Review. *Frontiers in Materials*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00215>
- El-Shaheny, R., Belal, F., El-Shabrawy, Y., & El-Maghrabey, M. (2021). Nanostructures-based sensing strategies for hydrogen sulfide. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 31, e00133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00133>
- Espid, E., & Taghipour, F. (2017). UV-LED Photo-activated Chemical Gas Sensors: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(5), 416–432. <https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1226161>
- Fan, C., Sun, F., Wang, X., Huang, Z., Keshvardoostchokami, M., Kumar, P., & Liu, B. (2019). Synthesis of ZnO hierarchical structures and their gas sensing properties. *Nanomaterials*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/nano9091277>
- Fathima, N., Pradeep, N., Uma, V., & Balakrishnan, J. (2019). Growth and characterization of ZnO nanocones on flexible substrate by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 9, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.156>
- Fazio, E., Spadaro, S., Corsaro, C., Neri, G., Leonardi, S. G., Neri, F., Lavanya, N., Sekar, C., Donato, N., & Neri, G. (2021). Metal-oxide based nanomaterials: Synthesis, characterization and their applications in electrical and electrochemical sensors. *Sensors*, 21(7), 2494. <https://doi.org/10.3390/s21072494>
- Franco, M. A., Conti, P. P., Andre, R. S., & Correa, D. S. (2022). A review on chemiresistive ZnO gas sensors. *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100100. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100100>
- Galstyan, V., Poli, N., & Comini, E. (2019). Highly Sensitive and Selective H₂S Chemical Sensor Based on ZnO Nanomaterial. *Applied Sciences*, 9, 1167. <https://doi.org/10.3390/app9061167>

- Gawali, S. A., Mahadik, S. A., Pedraza, F., Bhosale, C. H., Pathan, H. M., & Jadkar, S. R. (2017). Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 704, 788–794. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.228>
- Georgiadis, A. G., Charisiou, N. D., & Goula, M. A. (2020). Removal of Hydrogen Sulfide From Various Industrial Gases: A Review of The Most Promising Adsorbing Materials. *Catalysts*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/catal10050521>
- Gerbreders, V., Krasovska, M., Sledevskis, E., Gerbreders, A., Mihailova, I., Tamanis, E., & Ogurcovs, A. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. *CrystEngComm*, 22(8), 1346–1358. <https://doi.org/10.1039/C9CE01556F>
- Ghayour, H., Rezaie, H. R., Mirdamadi, S., & Nourbakhsh, A. A. (2011). The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods. *Vacuum*, 86(1), 101–105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.025>
- Gong, L., Xiang, L., Zhang, J., Chen, J., & Zeng, H. (2019). Fundamentals and Advances in the Adhesion of Polymer Surfaces and Thin Films. *Langmuir*, 35(48), 15914–15936. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02123>
- Guillemin, S., Appert, E., Roussel, H., Doisneau, B., Parize, R., Boudou, T., Bremond, G., & Consonni, V. (2015). Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(37), 21694–21703. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06180>
- Gurav, K. V., Gang, M. G., Shin, S. W., Patil, U. M., Deshmukh, P. R., Agawane, G. L., Suryawanshi, M. P., Pawar, S. M., Patil, P. S., Lokhande, C. D., & Kim, J. H. (2014). Gas sensing properties of hydrothermally grown ZnO nanorods with different aspect ratios. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 439–445. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2013.08.069>
- Habibi, A., Vatandoust, L., Aref, S. M., & Naghshara, H. (2020). Formation of high performance nanostructured ZnO thin films as a function of annealing temperature: structural and optical properties. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100723.

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100723>

- Hieu, N. M., Lam, D. Van, Hien, T. T., Chinh, N. D., Quang, N. D., Hung, N. M., Van Phuoc, C., Lee, S. M., Jeong, J. R., Kim, C., & Kim, D. (2020). ZnTe-coated ZnO nanorods: Hydrogen sulfide nano-sensor purely controlled by pn junction. *Materials and Design*, 191, 108628. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108628>
- Horzum, S., Iyikanat, F., Senger, R. T., Çelebi, C., Sbeta, M., Yildiz, A., & Serin, T. (2019). Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.064>
- Hsu, K. C., Fang, T. H., Hsiao, Y. J., & Li, Z. J. (2021). Rapid detection of low concentrations of H₂S using CuO-doped ZnO nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 852, 157014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157014>
- Islam, M. R., Rahman, M., Farhad, S. F. U., & Podder, J. (2019). Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces*, 16, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.05.007>
- Jagadale, S. B., Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, P. S., & Deshmukh, H. P. (2018). Preparation, characterization of 1D ZnO nanorods and their gas sensing properties. *Ceramics International*, 44(3), 3333–3340. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.116>
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. In *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (Vol. 53, p. 101174). Editions de Sante. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Jin, S.-E., & Jin, H.-E. (2019). Synthesis, Characterization, and Three-Dimensional Structure Generation of Zinc Oxide-Based Nanomedicine for Biomedical Applications. *Pharmaceutics*, 11(575). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110575>
- Kafle, B. P. (2020a). Chapter 7 - Infrared (IR) spectroscopy. In B. P. Kafle (Ed.), *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (pp. 199–243). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00007->

- Kafle, B. P. (2020b). Chapter 8 - Raman spectroscopy. In B. P. B. T.-C. A. and M. C. by S. Kafle (Ed.), *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* (pp. 245–268). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00008-7>
- Kaliva, M., & Vamvakaki, M. (2020). Chapter 17 - Nanomaterials characterization. In R. Narain (Ed.), *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 401–433). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>
- Kamalianfar, A., Naseri, M. G., & Jahromi, S. P. (2019). Preparation and gas-sensing performances of Cr₂O₃-decorated ZnO nanostructures grown in a boundary layer of non-uniform thickness for low-working temperature H₂S detection. *Chemical Physics Letters*, 732, 136648. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136648>
- Kamruzzaman, M., & Zapien, J. A. (2018). Effect of Temperature, Time, Concentration, Annealing, and Substrates on ZnO Nanorod Arrays Growth by Hydrothermal Process on Hot Plate. *Crystallography Reports*, 63(3), 456–471. <https://doi.org/10.1134/S1063774518030112>
- Kang, Y., Yu, F., Zhang, L., Wang, W., Chen, L., & Li, Y. (2021). Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics*, 360, 115544. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115544>
- Kaur, N., Singh, M., & Comini, E. (2020). One-Dimensional Nanostructured Oxide Chemoresistive Sensors. *Langmuir*, 36(23), 6326–6344. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00701>
- Kaya, S., Ozturk, O., & Arda, L. (2020). Roughness and bearing analysis of ZnO nanorods. *Ceramics International*, 46(10), 15183–15196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.055>
- Kaźmierczak-Bałata, A., Bodzenta, J., & Guzewicz, M. (2020). Microscopic investigations of morphology and thermal properties of ZnO thin films grown by atomic layer deposition method. *Ultramicroscopy*, 210, 112923. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.112923>
- Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating

- technique. *Results in Physics*, 7, 651–655.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.12.029>
- Kim, S. J., Anwar, M. S., Heo, S.-N., & Koo, B. H. (2016). Effect of Zinc Nitrate Concentration on the Optical and Morphological Properties of ZnO Nanorods for Photovoltaic Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(6), 6119–6123. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12133>
- Ko, K. B., Ryu, B. D., Han, M., Hong, C. H., Dinh, D. A., & Cuong, T. V. (2019). Multidimensional graphene and ZnO-based heterostructure for flexible transparent ultraviolet photodetector. *Applied Surface Science*, 481, 524–530. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.03.163>
- Korotcenkov, G. (2020). Current trends in nanomaterials for metal oxide-based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. part 1: 1D and 2D nanostructures. *Nanomaterials*, 10(7), 1–62. <https://doi.org/10.3390/nano10071392>
- Kumar, G. S., Xuejin, L., Du, Y., Geng, Y., & Hong, X. (2019). UV-light enhanced high sensitive hydrogen (H₂) sensor based on spherical Au nanoparticles on ZnO nanostructured thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.227>
- Kumar, N., & Srivastava, A. (2018). Green photoluminescence and photoconductivity from screen-printed Mg doped ZnO films. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 312–318. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.024>
- Li, D., Qin, L., Zhao, P., Zhang, Y., Liu, D., Liu, F., Kang, B., Wang, Y., Song, H., Zhang, T., & Lu, G. (2018). Preparation and gas-sensing performances of ZnO/CuO rough nanotubular arrays for low-working temperature H₂S detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 254, 834–841. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.110>
- Li, T., Yin, W., Gao, S., Sun, Y., Xu, P., Wu, S., Kong, H., Yang, G., & Wei, G. (2022). The Combination of Two-Dimensional Nanomaterials with Metal Oxide Nanoparticles for Gas Sensors: A Review. *Nanomaterials*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/nano12060982>
- Li, X., Chen, X., Yi, Z., Zhou, Z., Tang, Y., & Yi, Y. (2019). Fabrication of ZnO Nanorods with Strong UV Absorption and Different Hydrophobicity on Foamed Nickel under

- Different Hydrothermal Conditions. *Micromachines*, 10, 164. <https://doi.org/10.3390/mi10030164>
- Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., Hu, P., Yang, C., Grundmann, M., Liu, X., & Fu, Y. (2019). Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature. In *Mater. Horiz* (Vol. 6, pp. 470–506). <https://doi.org/10.1039/c8mh01365a>
- Lim, J. H., Lee, S. M., Kim, H. S., Kim, H. Y., Park, J., Jung, S. B., Park, G. C., Kim, J., & Joo, J. (2017). Synergistic effect of Indium and Gallium co-doping on growth behavior and physical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods. *Scientific Reports Nature*, 7, 41992. <https://doi.org/10.1038/srep41992>
- Lin, J. Y., Chen, Z. X., He, X. L., & Xie, W. M. (2017). Detection of H₂S at Room Temperature Using ZnO Sensors Based on Hall Effect. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(7), 6465–6476. <https://doi.org/https://doi.org/10.20964/2017.07.27>
- Lizama-Tzec, F. I., García-Rodríguez, R., Rodríguez-Gattorno, G., Canto-Aguilar, E. J., Vega-Poot, A. G., Heredia-Cervera, B. E., Villanueva-Cab, J., Morales-Flores, N., Pal, U., & Oskam, G. (2016). Influence of morphology on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 6(44), 37424–37433. <https://doi.org/10.1039/C5RA25618F>
- Mahajan, S., & Jagtap, S. (2021). Nanomaterials-Based Resistive Sensors for Detection of Environmentally Hazardous H₂S Gas. *Journal of Electronic Materials*, 50(5), 2531–2555. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08761-7>
- Maia, A., Ochoa, M., Portugal, A., & Durães, L. (2015). Nanocrystalline ZnO Thin Films – Influence of Sol-gel Conditions on the Underlying Chemistry and Film Microstructure and Transparency. *Materials Today: Proceedings*, 2(1), 49–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.007>
- Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S., & Kim, T. W. (2021). Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review. *Nano Energy*, 79, 105369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105369>
- Malone, R. S. L., Pearc, L. L., & Peterson, J. (2017). Environmental toxicology of

hydrogen sulfide. *Nitric Oxide*, 1(71), 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.niox.2017.09.011>

Manjunath, G., Pujari, S., Patil, D. R., & Mandal, S. (2020). A scalable screen-printed high performance ZnO-UV and Gas Sensor: Effect of solution combustion. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104828.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104828>

Marin, O., Tirado, M., Budini, N., Mosquera, E., Figueroa, C., & Comedi, D. (2016). Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.007>

Mbam, S. O., Nwonu, S. E., Orelaja, O. A., Nwigwe, U. S., & Gou, X.-F. (2019). Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review. *Materials Research Express*, 6(12), 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab52cd>

Miao, J., & Liu, B. (2015). 1 - II–VI semiconductor nanowires: ZnO. In J. Arbiol & Q. Xiong (Eds.), *Semiconductor Nanowires* (pp. 3–28). Woodhead Publishing.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00001-3>

Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

Morales, C., Leinen, D., del Campo, A., Ares, J. R., Sánchez, C., Flege, J. I., Gutiérrez, A., Prieto, P., & Soriano, L. (2021). Growth and characterization of ZnO thin films at low temperatures: from room temperature to – 120 °C. *Journal of Alloys and Compounds*, 884, 161056.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161056>

Musa, I., Qamhie, N., & Mahmoud, S. T. (2017). Synthesis and length-dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. *Results in Physics*, 7, 3552–3556. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.035>

Nagarjuna, Y., Lin, J.-C., Wang, S.-C., Hsiao, W.-T., & Hsiao, Y.-J. (2021). AZO-Based ZnO Nanosheet MEMS Sensor with Different Al Concentrations for Enhanced H₂S

- Gas Sensing. In *Nanomaterials* (Vol. 11, Issue 12). <https://doi.org/10.3390/nano11123377>
- Narayanan, N., & Deepak, N. K. (2018). Impact of N doping on the physical properties of ZnO thin films. *Surface Review and Letters*, 25(01), 1850035. <https://doi.org/10.1142/S0218625X1850035X>
- Nikolic, M. V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z. Z., & Stamenkovic, Z. (2020). Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application. *Sensors (Switzerland)*, 20(22), 1–31. <https://doi.org/10.3390/s20226694>
- Nunes, D., Pimentel, A., Gonçalves, A., Pereira, S., Branquinho, R., Barquinha, P., Fortunato, E., & Martins, R. (2019). Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semiconductor Science and Technology*, 34(4), 43001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab011e>
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019a). Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures. In G. Korotcenkov (Ed.), *Metal Oxide Nanostructures* (pp. 59–102). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811512-1.00003-5>
- Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019b). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. In *Metal Oxide Nanostructures* (pp. 21–57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3>
- Ohara, S., & Adschiri, T. (2018). Chapter 5 - Characterization Methods for Nanostructure of Materials. In M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, & K. B. T.-N. T. H. (Third E. Nogi (Eds.), *Nanoparticle Technology Handbook* (pp. 255–300). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64110-6.00005-6>
- Ohring, M. (2002). Chapter 10 - Characterization of Thin Films and Surfaces. In M. Ohring (Ed.), *Materials Science of Thin Films* (Second Edi, pp. 559–640). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12524975-1/50013-6>
- Onkar, S. G., Nagdeote, S. B., Wadatkar, A. S., & Kharat, P. B. (2020). Gas sensing behavior of ZnO thick film sensor towards H₂S, NH₃, LPG and CO₂. *Journal of Physics: Conference Series*, 1644(1), 12060. <https://doi.org/10.1088/1742->

6596/1644/1/012060

- OSHA. (2021). *Sulfuro de hidrógeno*. Administración de Seguridad y Salud Ocupacional. <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide/hazards>
- Özgür, Ü., Avrutin, V., & Morkoç, H. (2018). Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In M. Henini (Ed.), *Molecular Beam Epitaxy* (Second Edi, pp. 343–375). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812136-8.00016-5>
- Patil, Y., Pedhekar, R. B., Patil, S., & Raghuvanshi, F. C. (2020). Thick film gas sensors made from Mn doped zinc oxide nanorods for H₂S gas. *Materials Today: Proceedings*, 28, 1865–1871. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.293>
- Platonov, V., Malinin, N., Vasiliev, R., & Rummyantseva, M. (2023). Room Temperature UV-Activated NO₂ and NO Detection by ZnO/rGO Composites. *Chemosensors*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040227>
- Polsongkram, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S., & Schulte, A. (2008). Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B: Condensed Matter*, 403(19), 3713–3717. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.020>
- Prakash, C., Chaurasiya, R., Kale, A. J., & Dixit, A. (2022). Low-Temperature Highly Robust Hydrogen Sensor Using Pristine ZnO Nanorods with Enhanced Response and Selectivity. *ACS Omega*, 7(32), 28206–28216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02510>
- Pramanik, S., Mondal, S., Mandal, A. C., Mukherjee, S., Das, S., Ghosh, T., Nath, R., Ghosh, M., & Kuir, P. K. (2020). Role of oxygen vacancies on the green photoluminescence of microwave-assisted grown ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 849, 156684. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156684>
- Qi, B., Wang, X., Wang, X., Cheng, J., & Shang, Y. (2022). Synthesis and H₂S-Sensing Properties of MOF-Derived Cu-Doped ZnO Nanocages. *Nanomaterials*, 12(15). <https://doi.org/10.3390/nano12152579>
- Que, M., Lin, C., Sun, J., Chen, L., Sun, X., & Sun, Y. (2021). Progress in ZnO Nanosensors. In *Sensors* (Vol. 21, Issue 16). <https://doi.org/10.3390/s21165502>
- Raha, S., & Ahmaruzzaman, M. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Adv.*,

4(8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>

- Rajamanickam, S., Mohammad, S. M., & Hassan, Z. (2020). Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method. *Colloids and Interface Science Communications*, 38, 100312. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100312>
- Raskar, N. D., Dake, D. V., Mane, V. A., Stathatos, E., Deshpande, U., & Dole, B. (2019). One step synthesis of vertically grown Mn-doped ZnO nanorods for photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(11), 10886–10899. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01433-7>
- Rayathulhan, R., Sodipo, B. K., & Aziz, A. A. (2017). Nucleation and growth of zinc oxide nanorods directly on metal wire by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.002>
- Ridha, N. J., Alosfur, F. K. M., Jumali, M. H. H., & Radiman, S. (2018). Dimensional effect of {ZnO} nanorods on gas-sensing performance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(43), 435101. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aadeeb>
- Rosli, N., Halim, M. M., Hashim, M. R., Maryam, W., Rusdi, M. F. M., & Muhammad, A. R. (2020). Effect of the Seeding Thickness on the Growth of ZnO Nanorods prepared by CBD. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 854(1), 12074. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/854/1/012074>
- Roy, S., Banerjee, N., Sarkar, C. K., & Bhattacharyya, P. (2013). Development of an ethanol sensor based on CBD grown ZnO nanorods. *Solid-State Electronics*, 87, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2013.05.003>
- Roza, L., Fauzia, V., & Rahman, M. Y. A. (2019). Tailoring the active surface sites of ZnO nanorods on the glass substrate for photocatalytic activity enhancement. *Surfaces and Interfaces*, 15, 117–124. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2019.02.009>
- Saha, J. K., Bukke, R. N., Mude, N. N., & Jang, J. (2020). Significant improvement of spray pyrolyzed ZnO thin film by precursor optimization for high mobility thin film transistors. *Scientific Reports*, 10(1), 8999. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65938-6>

- Sambasevam, K. P., Sateria, S. F., Baharin, S. N. A., Azman, N. J., Ahmad Wakid, S., & Shahabuddin, S. (2023). An optimization of fungal chitin grafted polyaniline for ammonia gas detection via Box Behnken design. *International Journal of Biological Macromolecules*, 238, 124079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124079>
- Sankapal, B. R., Gupta, R. B., Ennaoui, A., & Lokhande, C. D. (2023). *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition* (B. R. Sankapal, R. B. Gupta, A. Ennaoui, & C. D. Lokhande (eds.)). Springer.
- Sarkar, K., Braden, E. V., Bonke, S. A., Bach, U., & Müller-Buschbaum, P. (2015). Screen-Printing of ZnO Nanostructures from Sol–Gel Solutions for Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 8(16), 2696–2704. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201500450>
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- Šetka, M., Claros, M., Chmela, O., & Vallejos, S. (2021). Photoactivated materials and sensors for NO₂ monitoring. *J. Mater. Chem. C*, 9(47), 16804–16827. <https://doi.org/10.1039/D1TC04247E>
- Sha, R., Basak, A., Maity, P. C., & Badhulika, S. (2022). ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications. *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100098. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100098>
- Shahzad, N., Shah, Z., Shahzad, M. I., Ahmad, K., & Pugliese, D. (2019). Effect of seed layer on the performance of {ZnO} nanorods-based photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Research Express*, 6(10), 105523. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3a61>
- Shahzad, S., Javed, S., & Usman, M. (2021). A Review on Synthesis and Optoelectronic Applications of Nanostructured ZnO. *Frontiers in Materials*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.613825>
- Shaik, R., Kampara, R. K., Kumar, A., Sharma, C. S., & Kumar, M. (2022). Metal oxide nanofibers based chemiresistive H₂S gas sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 471, 214752. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214752>

- Shao, S., Chen, X., Chen, Y., Zhang, L., Kim, H. W., & Kim, S. S. (2020). ZnO Nanosheets Modified with Graphene Quantum Dots and SnO₂ Quantum Nanoparticles for Room-Temperature H₂S Sensing. *ACS Applied Nano Materials*, 3(6), 5220–5230. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00642>
- Sharma, A., Eadi, S. B., Noothalapati, H., Otyepka, M., Lee, H.-D., & Jayaramulu, K. (2024). Porous materials as effective chemiresistive gas sensors. *Chem. Soc. Rev.*, 53(5), 2530–2577. <https://doi.org/10.1039/D2CS00761D>
- Shaziman, S., Ismail@rosdi, A. S., Mamat, M. H., & Zoolfakar, A. S. (2015). Influence of Growth Time and Temperature on the Morphology of ZnO Nanorods via Hydrothermal. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 99(1), 12016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/99/1/012016>
- Shewale, P. S., Kamble, B. N., Moholkar, A. V., Kim, J. H., & Uplane, M. D. (2013). Influence of Substrate Temperature on H₂S Gas Sensing Properties of Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Films Prepared by Advanced Spray Pyrolysis. *IEEE Sensors Journal*, 13(5), 1992–1998. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2246760>
- Shewale, P. S., Lee, S. H., & Yu, Y. S. (2019). Effects of annealing temperature of spin-coated ZnO seed-layer on UV photo-sensing properties of PLD grown ZnO: Mg thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.294>
- Shewale, P. S., & Yun, K. S. (2020). Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H₂S gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 837, 155527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155527>
- Singh, J., Sharma, S., Soni, S., Sharma, S., & Chand Singh, R. (2019). Influence of different milling media on structural, morphological and optical properties of the ZnO nanoparticles synthesized by ball milling process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 98, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.03.026>
- Solomatina, M. A., Glukhova, O. E., Fedorov, F. S., Sommer, M., Shunaev, V. V., Varezchnikov, A. S., Nasibulin, A. G., Ushakov, N. M., & Sysoev, V. V. (2021). The

- UV Effect on the Chemiresistive Response of ZnO Nanostructures to Isopropanol and Benzene at PPM Concentrations in Mixture with Dry and Wet Air. *Chemosensors*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/chemosensors9070181>
- Song, Y., Zhang, S., Zhang, C., Yang, Y., & Lv, K. (2019). Raman Spectra and Microstructure of Zinc Oxide irradiated with Swift Heavy Ion. *Crystals*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/cryst9080395>
- Sopiha, K. V., Kim, J. H., Kim, S. S., & Wu, P. (2018). Gas sensing properties of standard soda-lime glass. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 266, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.107>
- Soudi, J., Sandeep, K. M., Sarojini, B. K., Patil, P. S., Maidur, S. R., & Balakrishna, K. M. (2021). Thermo-optic effects mediated self focusing mechanism and optical power limiting studies of ZnO thin films deposited on ITO coated PET substrates by RF magnetron sputtering under continuous wave laser regime. *Optik*, 225, 165835. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165835>
- Speaks, D. T. (2020). Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 15(2). <https://doi.org/10.1186/s40712-019-0113-6>
- Srinivasulu, T., Saritha, K., & Reddy, K. T. R. (2017). Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. *Modern Electronic Materials*, 3(2), 76–85. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>
- STPS. (2014). NOM-010-STPS-2014-Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control. *Diario Oficial de La Federación*.
- Sultana, J., Paul, S., Saha, R., Sikdar, S., Karmakar, A., & Chattopadhyay, S. (2020). Optical and electronic properties of chemical bath deposited p-CuO and n-ZnO nanowires on silicon substrates: p-CuO/n-ZnO nanowires solar cells with high open-circuit voltage and short-circuit current. *Thin Solid Films*, 699, 137861. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137861>
- Sun, M., Yu, H., Dong, X., Xia, L., & Yang, Y. (2020). Sedum lineare flower-like ordered mesoporous In₂O₃/ZnO gas sensing materials with high sensitive response to H₂S at room temperature prepared by self-assembled of 2D nanosheets. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156170.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156170>

Sun, Z., Liao, T., & Kou, L. (2017). Strategies for designing metal oxide nanostructures. *Sci China Mater.*, 60(1), 1–24. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5117-0>

Sutradhar, S., Bandyopadhyay, A., Debnath, T., Chakraborty, T., Majumdar, S., Chakraborty, S., & Das, S. (2020). Effect of hydrothermal synthesis on physical property modulation and biological activity of ZnO nanorods. *Materials Research Express*, 6(12), 1250f7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4dd0>

Swart, H. C., & Motaung, D. E. (2023). LED-based gas sensors: A review. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 36, 100506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coesh.2023.100506>

Toe, M. Z., Jusoh, N. A. H. N., Pung, S. Y., Yaacob, K. A., Matsuda, A., Tan, W. K., & Han, S. S. (2019). Effect of ZnO seed layer on the growth of ZnO nanorods on silicon substrate. *Materials Today: Proceedings*, 17, 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.334>

Tsai, J.-K., Meen, T.-H., Wu, T.-C., Lai, Y.-D., & He, Y.-K. (2015). Morphology and optical properties of ZnO microrods grown by high-temperature hydrothermal method. *Microelectronic Engineering*, 148, 55–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.08.006>

Tudose, I. V., Vranceanu, N., Pachiu, C., Bucur, S., Pascariu, P., Rusen, L., Koudoumas, E., & Sucheai, M. P. (2019). Chapter 11 - Nanostructured ZnO-based materials for biomedical and environmental applications. In V. Dinca & M. P. Sucheai (Eds.), *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications* (pp. 285–305). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814401-5.00011-6>

van Westen, T., & Groot, R. D. (2018). Effect of Temperature Cycling on Ostwald Ripening. *Crystal Growth & Design*, 18(9), 4952–4962. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00267>

Vaseghi, Z., & Nematollahzadeh, A. (2020). Nanomaterials. In P. K. M. and V. K. G. N. Srivastava, M. Srivastava (Ed.), *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications* (pp. 23–82). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119576785.ch2>

- Vijayakumar, Shivaraj, B. W., Manjunatha, C., Abhishek, B., Nagaraju, G., & Panda, P. K. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanotubes for CO gas sensing. *Sensors International*, 1, 100018. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100018>
- Viter, R., & Iatsunskyi, I. (2019). Metal Oxide Nanostructures in Sensing. In O. V. Zenkina (Ed.), *Nanomaterials Design for Sensing Applications* (pp. 41–91). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814505-0.00002-3>
- Vladár, A. E., & Hodoroaba, V.-D. (2020). Chapter 2.1.1 - Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In V.-D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, & A. G. B. T.-C. of N. Shard (Eds.), *Characterization of Nanoparticles* (pp. 7–27). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X>
- Wang, C. N., Li, Y. L., Gong, F. L., Zhang, Y. H., Fang, S. M., & Zhang, H. L. (2020). Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor. *Chemical Record*, 20(12), 1553–1567. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000088>
- Wang, J., Hu, C., Xia, Y., & Zhang, B. (2021). Mesoporous ZnO nanosheets with rich surface oxygen vacancies for UV-activated methane gas sensing at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 333, 129547. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129547>
- Wang, J. X., Yang, Y., & Sun, X. W. (2016). ZnO disk-like structures and their application in dye sensitized solar cell. *Solid State Communications*, 240, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.03.008>
- Wang, M., Luo, Q., Hussain, S., Liu, G., Qiao, G., & Kim, E. J. (2019). Sharply-precipitated spherical assembly of ZnO nanosheets for low temperature H₂S gas sensing performances. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.05.020>
- Wen, M. J., Subramani, S., Devarajan, M., & Sulaiman, F. (2017). Effect of ethyl cellulose on thermal resistivity of thixotropic ZnO nano-particle paste for thermal interface material in light emitting diode application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 58, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.11.003>
- Worasawat, S., Masuzawa, T., Hatanaka, Y., Neo, Y., Mimura, H., & Pecharapa, W.

- (2018). Synthesis and characterization of ZnO nanorods by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 10964–10969. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.01.010>
- Xu, L., Wang, X., Qian, L., Zhu, Y., Luo, X., Wang, W., Xu, X., & Xu, J. (2020). The dependence of the optical properties of ZnO nanorod arrays on their growth time. *Optik*, 202, 163634. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163634>
- Yamazoe, N., & Shimano, K. (2019). Fundamentals of semiconductor gas sensors. In R. Jaaniso & O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas Sensors* (pp. 3–38). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X>
- Yi, Z., Luo, J., Ye, X., Yi, Y., Huang, J., Yi, Y., Duan, T., Zhang, W., & Tang, Y. (2016). Effect of synthesis conditions on the growth of various ZnO nanostructures and corresponding morphology-dependent photocatalytic activities. *Superlattices and Microstructures*, 100, 907–917. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.049>
- Yoon, Y. C., Park, K. S., & Kim, S. D. (2015). Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods. *Thin Solid Films*, 597, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.040>
- Yoon, Y., Truong, P. L., Lee, D., & Ko, S. H. (2022). Metal-Oxide Nanomaterials Synthesis and Applications in Flexible and Wearable Sensors. *ACS Nanoscience Au*, 2(2), 64–92. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.1c00029>
- Yu, A., Li, Z., & Yi, J. (2021). Selective detection of parts-per-billion H₂S with Pt-decorated ZnO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 333, 129545. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.129545>
- Yu, Z., Gao, J., Xu, L., Liu, T., Liu, Y., Wang, X., Suo, H., & Zhao, C. (2020). Fabrication of Lettuce-Like ZnO Gas Sensor with Enhanced H₂S Gas Sensitivity. *Crystals*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/cryst10030145>
- Yu, Z., Li, H., Qiu, Y., Yang, X., Zhang, W., Xu, N., Sun, J., & Wu, J. (2017). Size-controllable growth of ZnO nanorods on Si substrate. *Superlattices and Microstructures*, 101, 469–479. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2016.12.005>
- Zargar, R. A., Arora, M., & Hafiz, A. K. (2015). Investigation of physical properties of

- screen printed nanosized ZnO films for optoelectronic applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 70(1), 10403. <https://doi.org/10.1051/epjap/2015150019>
- Zhang, D., Fan, X., Hao, X., & Dong, G. (2019). Facile Fabrication of Polyaniline Nanocapsule Modified Zinc Oxide Hexagonal Microdiscs for H₂S Gas Sensing Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(5), 1906–1913. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04869>
- Zhou, L., Huang, Z., Zhao, X., He, Y., Chen, L., Xu, M., Zhao, K., Zhang, S., & Ouyang, X. (2019). A High-Resistivity ZnO Film-Based Photoconductive X-Ray Detector. *IEEE Photonics Technology Letters*, 31(5), 365–368. <https://doi.org/10.1109/LPT.2019.2894296>
- Zhu, L., & Zeng, W. (2017). Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. In *Sensors and Actuators, A: Physical* (Vol. 267, pp. 242–261). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021>
- Znaidi, L. (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1), 18–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>