

# DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE FERRITAS SENSIBLES A GAS LICUADO DE PETRÓLEO

Por

**Efraín Gómez Méndez**

Una tesis presentada en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar por el título de  
Master en Física Aplicada

Director:

**Juan Manuel Jaramillo Ocampo**

Doctor en Ingeniería Eléctrica, Profesor adscrito al Departamento de Ciencias  
Físicas

Escuela de Ciencias, Maestría en Física Aplicada, Universidad EAFIT

Medellín-Colombia

2019

*Dedicado a mis padres...*

# **AGRADECIMIENTOS**

Al profesor Juan Manuel Jaramillo por formarme como un investigador capaz de afrontar cualquier reto personal o profesional que decida afrontar, sin sus valiosas enseñanzas, apoyo, paciencia y dedicación, esta tesis nunca se hubiera podido realizar.

A mis Padres, por todo el apoyo y educación que me han dado, el orgullo que ustedes sienten me motiva a seguir trabajando.

A la universidad EAFIT por darme la oportunidad de realizar los estudios de maestría bajo la modalidad de beca de investigación y por permitirme el acceso a su Centro de Laboratorios.

Al Research Triangle Nanotechnology Network (RTNN) y su proyecto “Kickstarter Program” por facilitar el uso de sus laboratorios.

A Daniela, Guillermo y Luis, por su amistad y apoyo.

# RESUMEN

En esta investigación se propuso la síntesis de películas delgadas del sistema  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  por Sol-Gel y Spin-Coating, para evaluar su desempeño en la detección de Gas Licuado de Petróleo (GLP). Se realizó un diseño de experimentos tipo factorial completo  $3 \times 2^4$ , con 4 puntos centrales. A partir del diseño de experimentos se evaluaron los efectos e interacciones de las variables de interés. Además, se desarrolló la instrumentación necesaria para llevar a cabo este trabajo, que consta de un sistema mecánico de Spin-Coating de baja vibración y un montaje para evaluar la respuesta de detección de películas delgadas frente a un gas objetivo, manteniendo control sobre la concentración del gas y la temperatura del material.

Las propiedades morfológicas y estructurales de los recubrimientos fueron caracterizadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos-X, con el fin de identificar las características microestructurales de cada recubrimiento. Se encontró que los recubrimientos presentan diferentes tamaños de grano y diferentes morfologías superficiales. Los tamaños de grano varían entre 20 a 50 *nm* y la rugosidad superficial  $S_a$  entre 0.2 y 2.7 *nm*.

Las películas delgadas en su mayoría presentaron la fase cristalina deseada con estructura tipo espinela, esta fase es la que permite la detección de GLP. Las películas se vieron fuertemente afectadas por la temperatura de tratamiento térmico, a mayor temperatura mayor cristalinidad y mayor tamaño de grano. La adición de estroncio deformó la celda cristalina de la espinela, disminuyendo la cristalinidad y promoviendo la aparición de fases indeseadas.

Las películas de  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  con una capa, 20% de estroncio y tratamiento a 650 °C, presentaron muy buen desempeño en términos de sensibilidad y tiempo respuesta frente a 1000 ppm de GLP. En general una baja temperatura de tratamiento térmico y una alta concentración de estroncio desfavorecieron la respuesta de las películas.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>II</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>III</b>
<b>TABLA DE CONTENIDO</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTADO DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTADO DE TABLAS</b> .....	<b>X</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>XI</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>XII</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>XIII</b>
OBJETIVO GENERAL .....	XIII
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	XIII
<b>CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>1</b>
I.1 RESÚMENES ANALÍTICOS DE INVESTIGACIÓN .....	1
I.2 MARCO TEÓRICO .....	7
I.2.1 <i>Sensores de gases semiconductores</i> .....	7
I.2.2 <i>Estructura de un sensor MOS</i> .....	8
I.2.3 <i>Propiedades de detección en sensores resistivos</i> .....	10
I.2.4 <i>Aspectos teóricos de los sensores de gas resistivos</i> .....	12
I.2.5 <i>Dependencia de la temperatura de funcionamiento</i> .....	19
I.2.6 <i>Metales catalíticos en la detección de Gas</i> .....	20
I.2.7 <i>Síntesis Sol Gel</i> .....	21
I.2.8 <i>Método Pechini</i> .....	22
I.2.9 <i>Deposición de películas (Spin Coating)</i> .....	26
<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
II.1 DESARROLLO INSTRUMENTAL.....	28
II.1.1 <i>Sistema mecánico del Spin Coater</i> .....	28
II.1.2 <i>Cámara de prueba de sensores</i> .....	30
II.1.3 <i>Calibración de la cámara de gases</i> .....	32
II.2 DEPOSICIÓN DE ELECTRODOS INTERDIGITADOS DE PLATINO SOBRE SUSTRATOS DE SILICIO .....	33
II.3 SÍNTESIS SOL-GEL Y DEPOSICIÓN POR SPIN-COATING.....	34
II.3.1 <i>Pruebas reológicas del precursor líquido Sol-Gel</i> .....	35
II.3.2 <i>Deposición por Spin-Coating</i> .....	35
III.1.1 <i>Deposición de electrodos de pasta de plata</i> .....	35
II.4 PRUEBA DE LOS SENSORES.....	36
II.5 ANÁLISIS DE RESPUESTA DEL SENSOR.....	37
II.6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
II.7 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS .....	38

II.7.1	<i>Propiedades morfológicas</i> .....	39
II.7.2	<i>Propiedades estructurales</i> .....	39
<b>CAPÍTULO III:</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>40</b>
III.1	INSTRUMENTACIÓN .....	40
III.1.1	<i>Sistema mecánico del Spin Coater</i> .....	40
III.1.2	<i>Pruebas de validación del Spin Coater</i> .....	41
III.1.3	<i>Montaje instrumental para la caracterización de los sensores</i> .....	45
III.2	PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS POR SPIN-COATING Y DEL PRECURSOR SOL-GEL.....	47
III.2.1	<i>Comportamiento reológico del precursor Sol-Gel</i> .....	47
III.2.2	<i>Propiedades morfológicas de los recubrimientos</i> .....	48
III.2.3	<i>Tamaños de grano</i> .....	49
III.3	CARACTERIZACIÓN DE FASES CRISTALINAS POR DRX.....	55
III.4	PROCESOS DE LITOGRAFÍA Y MICROFABRICACIÓN EMPLEADOS EN LA FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DEL SENSOR.....	56
III.4.1	<i>Integración de las películas de ferrita con los electrodos de platino</i> .....	58
III.5	PRUEBAS DE SENSIBILIDAD DE LOS SENSORES .....	60
<b>CAPITULO IV:</b>	<b>CONCLUSIONES, PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>67</b>
IV.1	DESARROLLO INSTRUMENTAL.....	67
IV.2	SÍNTESIS Y DEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS .....	67
IV.3	PRUEBAS DE SENSIBILIDAD AL GLP.....	68
IV.4	PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	69
<b>REFERENCIAS</b>	.....	<b>70</b>
<b>ANEXOS</b>	.....	<b>76</b>
	CÓDIGO EN MATLAB PARA EL ANÁLISIS DE LA SEÑAL ENTREGADA POR EL ELECTRÓMETRO .....	76
	CÓDIGO DE MATLAB PARA EL ANÁLISIS DE VIBRACIÓN .....	79
	CÓDIGO EN RSTUDIO PARA EL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PRUEBAS DE SENSIBILIDAD DE LOS SENSORES.....	82
	TABLA PARA EL CALCULO DE REACTIVOS SOL-GEL .....	85

# LISTADO DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE DETECCIÓN DE GASES (MODIFICADO DE [6]). ..	7
<b>FIGURA 2.</b> DIAGRAMA DE UN SENSOR DE GAS. R = RESISTENCIA, E = FUERZA ELECTROMOTRIZ, I = CORRIENTE, $V_{HT}$ = VOLTAJE DE UMBRAL (FET), CP = CAPACITANCIA (MODIFICADO DE [49]). .....	9
<b>FIGURA 3.</b> CAMBIOS DE RESISTENCIA EN RESPUESTA Y RECUPERACIÓN. (A) AL ENCENDER Y APAGAR UN GAS INFLAMABLE EN EL AIRE, (B) LA CORRELACIÓN LINEAL OBSERVADA ENTRE LA RESISTENCIA $R_g$ Y LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS $P_g$ EN ESCALAS LOGARÍTMICAS (LEY DE POTENCIA) (MODIFICADO DE [49]). .....	11
<b>FIGURA 4.</b> ILUSTRACIÓN DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN LA SUPERFICIE DE UN SENSOR MOS FRENTE A UN GAS OXIDANTE Y LUEGO UNO REDUCTOR (MODIFICADO DE [50]). .....	12
<b>FIGURA 5.</b> ESQUEMA DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE UN SENSOR MOS ILUSTRANDO LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES CRÍTICAS QUE GOBIERNAN LOS MECANISMOS DE DETECCIÓN (MODIFICADO DE [50]). .....	14
<b>FIGURA 6.</b> DIAGRAMA DE FLEXIÓN DE BANDAS DE ENERGÍA PARA UN SENSOR MOS, (A) EN VACÍO, (B) CON OXÍGENO O AIRE, (C) CON UN GAS REDUCTOR. DONDE $qV$ ES LA ENERGÍA POTENCIAL, $EC$ ES LA BANDA DE CONDUCCIÓN, $EV$ ES LA BANDA DE VALENCIA, $w$ ES LA CAPA DE AGOTAMIENTO Y $r$ ES EL RADIO DE LA PARTÍCULA. ....	15
<b>FIGURA 7.</b> DESPLAZAMIENTOS EN EL NIVEL DE FERMI, (A) Y (B) DIAGRAMAS DE BANDAS DE ENERGÍA; (C) Y (D) DISTRIBUCIÓN DE ELECTRONES DE CONDUCCIÓN. PARA DOS TIPOS DE GRANOS DE RADIO DIFERENTE ( $a$ O $a_2$ ) EN PASOS DE AUMENTO DE $PO_2$ (MODIFICADO DE [49]). .....	16
<b>FIGURA 8.</b> SENSIBILIDAD DE UN SENSOR MOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN (MODIFICADO DE [51]). .....	19
<b>FIGURA 9.</b> ESQUEMA DE SENSIBILIZACIÓN HACIA $H_2$ CON UN METAL CATALÍTICO (M) EN UNA PARTÍCULA MOS, (A) SENSIBILIZACIÓN QUÍMICA, (B) SENSIBILIZACIÓN ELECTRÓNICA (TOMADO DE [52]). .....	20
<b>FIGURA 10.</b> ILUSTRACIÓN DE LA ETAPAS EN EL PROCESOS DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO PECHINI (MODIFICADO DE [56]). .....	22

<b>FIGURA 11.</b> DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO PECHINI MODIFICADO PARA PRODUCIR ÓXIDOS METÁLICOS COMPLEJOS (MODIFICADO DE [57]).....	23
<b>FIGURA 12.</b> DIAGRAMA DE VISCOSIDAD VS SOLUBILIDAD ÁCIDO CÍTRICO/ETILENGLICOL Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES DEL GEL (MODIFICADO DE [56]).....	24
<b>FIGURA 13.</b> ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO PECHINI (MODIFICADO DE [53]).....	25
<b>FIGURA 14.</b> ETAPAS BÁSICAS PARA LA FABRICACIÓN DE UNA PELÍCULA DELGADA POR SPIN COATING: (A) DEPOSICIÓN DEL PRECURSOR LÍQUIDO, (B) ACELERACIÓN, (C) FLUJO DEL FLUIDO Y (D) EVAPORACIÓN. $\omega$ ES LA VELOCIDAD ANGULAR [58]......	26
<b>FIGURA 15.</b> ESTRUCTURA DE SOPORTE PARA EL VACUUM CHUCK Y EL MOTOR DC.....	29
<b>FIGURA 16.</b> ESQUEMA DETALLADO DEL MONTAJE INSTRUMENTAL PARA PROBAR SENSORES DE GASES CON CONTROL DE TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE GASES.....	30
<b>FIGURA 17.</b> PLANO ELÉCTRICO POR SECCIONES DEL MONTAJE INSTRUMENTAL PARA LA PRUEBA DE PELÍCULAS SENSIBLES A GASES.....	31
<b>FIGURA 18.</b> ESQUEMA DE LA PLACA TÉRMICA AL INTERIOR DE LA CÁMARA DE GASES.....	32
<b>FIGURA 19.</b> MONTAJE EXPERIMENTAL DE LA CALIBRACIÓN ANÁLOGA DEL MASSFLOW Y DEL FLUJÓMETRO. ....	32
<b>FIGURA 20.</b> PROCESO EMPLEADO EN LA MICROFABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE Pt. (1) CRECIMIENTO DE UNA PELÍCULA DE DIÓXIDO DE SILICIO POR OXIDACIÓN TÉRMICA (2) SPIN-COATING DE LAS RESINAS FOTOSINTÉTICAS (3) EXPOSICIÓN DE LA RESINA FOTOSINTÉTICA CON EL DISEÑO DE LOS ELECTRODOS DE PLATINO. (4) REVELADO DEL DISEÑO EN LAS RESINAS FOTOSINTÉTICAS. (5) SPUTTERING DE LAS PELÍCULAS DE Pt (6) DEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS DE FERRITA TIPO ESPINELAS POR EL MÉTODO DE SPIN-COATING.....	34
<b>FIGURA 21.</b> PROCESAMIENTO DE LAS IMÁGENES POR AFM PARA MEDIR EL TAMAÑO DE GRANO, (A) SIN MASCARA, (B) CON MASCARA EN COLOR VERDE. ....	39
<b>FIGURA 22.</b> MONTAJE INSTRUMENTAL DE PRUEBA DE LOS SENSORES AL INTERIOR DE LA CÁMARA DE GASES DE GASES.....	36
<b>FIGURA 23.</b> VISTA EN CORTE 3D DEL DISEÑO DE LOS SISTEMAS VC, (A) SELLADO CON JUNTAS TÓRICAS, (B) SELLADO CON RODAMIENTOS. ....	40
<b>FIGURA 24.</b> LAS VIBRACIONES EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DE LOS DIFERENTES DISEÑOS DE VC. (A) ACELERACIÓN PROMEDIO, (B) DESPLAZAMIENTO PROMEDIO. ....	42

<b>FIGURA 25.</b> AUMENTO DE TEMPERATURA EN EL PORTA SUSTRATOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN. ....	43
<b>FIGURA 26.</b> VARIACIÓN DEL ESPESOR DE LA FOTORRESISTENCIA, (A) EN FUNCIÓN DEL PUNTO RADIAL, (B) EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN. ....	44
<b>FIGURA 27.</b> PRUEBA DE HERMETICIDAD DE LA CÁMARA DE GASES. ....	45
<b>FIGURA 28.</b> VALIDACIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL DE FLUJO DE GASES. ....	46
<b>FIGURA 29.</b> COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS PRECURSORES LÍQUIDOS, (A) VISCOSIDAD DINÁMICA CONTRA VELOCIDAD DE CIZALLA PARA DIFERENTES PORCENTAJES DE SOLVENTE, (B) ESFUERZO DE CIZALLA CONTRA VELOCIDAD DE CIZALLA PARA EL PRECURSOR CON 100% DE SOLVENTE.....	47
<b>FIGURA 30.</b> MICROSCOPIAS SEM DE LAS PRIMERAS DEPOSICIONES DEL SOL-GEL DE $SrNiFe_2O_4$ EN VIDRIO, (A) SECCIÓN CON ADHERENCIA REGULAR, (B) SECCIÓN CON MALA ADHERENCIA. ....	48
<b>FIGURA 31.</b> ETAPAS EN EL PROCESO DE DEPOSICIÓN POR SPIN-COATING, CAMBIOS EN LA COLORACIÓN Y DEFECTOS EN LOS RECUBRIMIENTOS. ....	49
<b>FIGURA 32.</b> RESUMEN DE LAS MICROGRAFÍAS SEM DE LOS RECUBRIMIENTOS DE $SrNiFe_2O_4$ DEPOSITADOS SOBRE SILICIO, EFECTO DEL PORCENTAJE DE ESTRONCIO Y DEL TRATAMIENTO TÉRMICO. ....	50
<b>FIGURA 33.</b> COMPARATIVO DE IMÁGENES 3D POR AFM DE LAS PELÍCULAS DE $SrNiFe_2O_4$ DEPOSITADAS SOBRE SILICIO.....	53
<b>FIGURA 34.</b> TAMAÑO DE GRANO (A) Y RUGOSIDAD SUPERFICIAL (B), MEDIDOS POR AFM EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO Y DEL PORCENTAJE DE ESTRONCIO. ....	54
<b>FIGURA 35.</b> ESPECTROS DE RAYOS-X PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE $SrNiFe_2O_4$ DEPOSITADOS SOBRE SILICIO, EFECTO DEL PORCENTAJE DE ESTRONCIO Y EL TRATAMIENTO TÉRMICO. ...	55
<b>FIGURA 36.</b> OBLEA DE SILICIO CON UN ACERCAMIENTO A LOS ELECTRODOS DE PLATINO DEPOSITADOS EN EL DIÓXIDO DE SILICIO QUE CUBRE LA PELÍCULA.....	57
<b>FIGURA 37.</b> IMÁGENES POR SEM DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA RESINA DE DOBLE CAPA ANTES Y DESPUÉS DE LA DEPOSICIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PLATINO VÍA SPUTTERING. ....	58
<b>FIGURA 38.</b> IMAGEN DE SEM DE UNO DE LOS SENSORES CUBIERTOS CON PELÍCULAS DE FERRITA, (A) VISTA SUPERIOR, (B) SECCIÓN TRANSVERSAL.....	58

<b>FIGURA 39.</b> SEÑAL DE RESISTENCIA ELÉCTRICA CON RUIDO DE UN SENSOR CON ELECTRODOS DE PLATINO Y SU PROCESAMIENTO. ....	59
<b>FIGURA 40.</b> SEÑAL DE RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL SENSOR Y SU PROCESAMIENTO PARA ELIMINAR EL RUIDO Y LA TENDENCIA LINEAL PARA SU POSTERIOR TRATAMIENTO. ....	60
<b>FIGURA 41.</b> RESULTADO FINAL DEL PROCESAMIENTO DE LA SEÑAL UTILIZANDO LA DERIVADA PARA ENCONTRAR LOS PUNTOS DE INFLEXIÓN. ....	61
<b>FIGURA 42.</b> GRAFICO DE PARETO, EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS Y SUS INTERACCIONES SOBRE LA VARIABLE SENSIBILIDAD. ....	63
<b>FIGURA 43.</b> PRUEBAS DE VALIDACIÓN DEL MODELO DE REGRESIÓN LINEAL UTILIZADO PARA LOS ANÁLISIS ESTADÍSTICOS. ....	64
<b>FIGURA 44.</b> SUPERFICIES DE RESPUESTA DE SENSIBILIDAD, (A) TRATAMIENTOS MÁS RELEVANTES DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS, (B) CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS SENSORES. ....	65
<b>FIGURA 45.</b> SUPERFICIES DE RESPUESTA DE SENSIBILIDAD PARA LAS PRINCIPALES INTERACCIONES ENTRE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS Y LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE LOS SENSORES. ....	66

# LISTADO DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> COMPARACIÓN ENTRE DIFERENTES SENSORES DE GASES A PARTIR DE FERRITAS .....	5
<b>TABLA 2.</b> CLASIFICACIÓN DE LOS SENSORES SEMICONDUCTORES DE ACUERDO AL TIPO DE RECEPTOR Y TRANSDUCTOR (MODIFICADO DE [49]) .....	10
<b>TABLA 3.</b> CAMBIO EN LA RESISTENCIA SEGÚN EL TIPO DE GAS Y DE SEMICONDUCTOR.....	11
<b>TABLA 4.</b> TRATAMIENTOS Y NIVELES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL. ....	38
<b>TABLA 5.</b> NOMENCLATURA DE LOS RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS SOBRE SILICIO PARA SU CARACTERIZACIÓN.....	38
<b>TABLA 6.</b> VARIACIONES EN EL DIÁMETRO DE LOS EJES DE VACÍO MAQUINADOS. ....	41
<b>TABLA 7.</b> CONGLOMERADO DE RESULTADOS DEL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS. ....	62
<b>TABLA 8.</b> TABLA DINÁMICA PARA EL CÁLCULO DE LOS REACTIVOS DE CADA EXPERIMENTO.....	85

# INTRODUCCIÓN

Con el aumento de la preocupación sobre la importancia de la protección del medio ambiente, el control de la contaminación, el efecto invernadero, agotamiento del ozono y calidad del aire en interiores, las actividades de investigación en el área de los sensores de gases han atraído una intensa atención en los últimos años [1–3]. Entre los principales gases a monitorear se encuentran: el monóxido de carbono, etanol, sulfuro de hidrógeno, óxido de nitrógeno, dióxido de azufre, hidrógeno e hidrocarburos inflamables como el gas licuado de petróleo (GLP). Entre los campos de aplicación de los sensores de gas se encuentra: el soporte y control de procesos industriales, el monitoreo ambiental y la seguridad residencial, alarmas de humo, sistemas de advertencia en minas y túneles, invernaderos, alcoholímetros digitales y fugas de GLP, peligroso en automóviles, en estaciones de servicio y en tanques de almacenamiento [4].

Con el fin de atender estas aplicaciones, se han desarrollado una gran variedad de sensores de gas y muchos de ellos están disponibles comercialmente [5]. La mayoría de los sensores de gases se basan en tecnologías como: óxidos metálicos semiconductores (MOS, de la sigla en inglés: “Metal Oxide Semiconductor”), combustión catalítica, electrolitos sólidos, electroquímicos acuosos, conductividad térmica, fibra óptica, sensores acústicos y cromatografía [6]. El alto costo de las técnicas analíticas (acústicas, ópticas, calorimétricas...) limita el control y la supervisión de la calidad del aire. El uso de dispositivos basados en sensores de estado sólido resulta más económico y portable que las técnicas analíticas. Estos sensores, los basados en tecnología MOS, también denominados sensores resistivos son probablemente los más investigados y comúnmente aplicados debido a su diseño relativamente simple, tamaño pequeño, bajo costo para atender la producción en masa, alta sensibilidad y resistencia a condiciones severas [7].

# PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El desarrollo de sistemas de detección en tiempo real de gases nocivos, contaminantes o peligrosos a bajas concentraciones viene siendo altamente investigado debido a una mayor exigencia en normas de seguridad y control sobre ambientes industriales y domésticos, sobre todo en aplicaciones con gases combustibles como es el caso de las cocinas domésticas [8].

Tal vez uno de los grupos de sensores de gas más investigados en la literatura, son los construidos con películas delgadas de óxidos metálicos (MOS), en especial, los sensores MOS con estructura tipo espinela, con fórmula general de  $(A)B_2O_4$ , estos tienen amplios “bandgaps” típicos de los aislantes, poseen conductividad en el rango de semiconductores debido a defectos y dopaje en la estructura cristalina y son capaces de operar mediante oxidación y reducción de los gases de interés [9–12]. Sin embargo, todavía presentan problemas desafiantes como son la baja selectividad, alta temperatura de operación y falta de estabilidad a largo plazo [7].

Hay que observar también que el mercado mundial de sensores de gas en 2014 fue de aproximadamente 1,78 mil millones de dólares y se espera que crezca durante los próximos seis años a una tasa de crecimiento anual compuesto del 5,1% [13]. Esto reposiciona las ferritas de espinela como materiales alternativos para el mercado de sensores de gas.

Teniendo en cuenta que los parámetros reportados en la literatura (sensibilidad, temperatura de operación y tiempos de respuesta y recuperación) dependen fuertemente del tipo de metal que se le vincule al óxido de  $(A)B_2O_4$  y del área superficial de dichas películas, este proyecto plantea encontrar que parámetros de síntesis y deposición presentan una mayor influencia en las características de funcionamiento del sensor. Para esto se va a implementar una metodología que viabilice lo anterior, como es el diseño estadístico de experimentos, además, se busca desarrollar la síntesis del sistema  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ , este material no ha sido reportado como sensor de gases hasta el momento, por lo que resulta de gran interés científico encontrar el efecto del estroncio y el níquel sobre este tipo de materiales.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Desarrollar y evaluar películas delgadas sensibles al GLP con ferritas de estructura tipo espinela, mediante las técnicas Sol-Gel y Spin-Coating.

## Objetivos específicos

1. Seleccionar las principales variables en los procesos de desarrollo de las películas sensibles a partir del estado del arte en sensores MOS, síntesis por el método Sol-Gel y la técnica de deposición por Spin-Coating.
2. Implementar una metodología que permita obtener películas delgadas de ferritas con estructura tipo espinela del sistema ( $Sr - NiFe_2O_4$ ) por Spin-Coating.
3. Determinar cuales son las variables de síntesis y deposición que afectan significativamente la respuesta de las películas mediante un diseño estadístico de experimentos.
4. Diseñar y construir un montaje instrumental que permita evaluar la respuesta de las películas frente a varios gases, a diferentes concentraciones y temperaturas.
5. Evaluar la sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación de las películas a diferentes temperaturas y concentraciones de GLP.
6. Analizar el efecto de la morfología superficial de las películas, su estructura cristalina y tamaño de cristal frente al desempeño de las películas.

# CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la revisión del estado del arte, con una breve descripción y comparación de los principales trabajos que se han llevado a cabo en sensores de gases a partir de ferritas con estructura espinela. También se presenta el marco teórico necesario para entender como funciona un sensor de gas, cuales son los principios físicos y las ecuaciones que dirigen su comportamiento. Finalmente, se describe la técnica de síntesis Sol-Gel y el método Pechini y la deposición de películas delgadas por Spin-Coating.

## I.1 Resúmenes analíticos de investigación

Los primeros investigadores en publicar el desarrollo de sensores de gas a partir de ferritas fueron K. Seki y colaboradores en (1990) y A. S. Poghossian y colaboradores (1991). K. Seki, describe la preparación de un semiconductor magnético de película gruesa (TMS) que consiste en un polvo de ferrita ( $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ) con una temperatura Curie de  $50^\circ C$ , un compuesto de rutenio ( $RuO$ ), aglutinante de vidrio inorgánico ( $PbO-SiO_2-B_2O_4$ ), aglutinante orgánico (etilcelulosa). En su trabajo reportan que las propiedades magnéticas y eléctricas del TMS dependen de la temperatura, humedad y concentración del gas, encontraron que con un alto voltaje también aparece una característica de varistor. Concluyen que el TMS es adecuado para la construcción de un monitor ambiental de síntesis modulada [14].

A. S. Poghossian desarrolló un nuevo material a base de ferritas de bismuto con las composiciones  $BiFeO_3$ ,  $Bi_4Fe_2O_9$  y  $Bi_2Fe_4O_9$  para la detección de gases. Encontraron que las muestras de la composición  $BiFeO_3$  muestran una alta sensibilidad al etanol y al vapor de acetona. Estudiaron los tiempos de respuesta y recuperación, la estabilidad a largo plazo y la reproducibilidad de los elementos sensibles al gas, así como el efecto de la humedad. Encontraron un comportamiento de semiconductor tipo P, una mayor sensibilidad a temperaturas cercanas a los  $350^\circ C$  y unos tiempos de respuesta y recuperación de 10 y 30 segundos respectivamente. Comparando con las características de los elementos sensibles a gases basados en otros materiales concluyeron que era posible utilizar ferritas de bismuto como materiales semiconductores sensibles para sensores de gases [15].

Unos años después C.V. Gopal Reddy y colaboradores fabricaron ferritas de níquel semiconductoras de tipo p con una estructura de espinela inversa para detectar selectivamente el cloro en el aire. Los autores prepararon las ferritas mediante dos rutas

diferentes, concretamente compararon el método de citratos y coprecipitación sobre la sensibilidad de los materiales. Encontraron que el sensor alcanza a detectar concentraciones bajas (10 ppm y menos) pero con una sensibilidad limitada. No reportaron mayores diferencias comparando los métodos de síntesis [9].

Luego, Sonali Darshane analizó las características de un sensor de polvos de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  puro y dopado con Pd, sintetizados por un método simple de sales fundidas que permiten la formación de nanoestructuras, las cuales son adecuadas para la aplicación de detección de gases. Encontraron que el sensor dopado con Pd presenta mayor sensibilidad al gas licuado de petróleo (GLP) a una temperatura de operación de 200 °C mientras que el no dopado la máxima sensibilidad se encontró a 350 °C y con un valor inferior al anterior. Ellos proponen que el dopaje con paladio reduce el tamaño de partícula y aumenta el área superficial, mejorando así: (i) la sensibilidad hacia el GLP; (ii) disminución de las temperaturas óptimas de funcionamiento; (iii) tasa de respuesta más rápida [16].

A. Sutka y sus colegas desarrollaron sensores de gas a partir de película fina de ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), para la detección de etanol. Depositaron capas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  de aproximadamente 450 nm de espesor mediante la técnica de spray pirólisis. Reportan que las películas resultantes tienen una estructura espinela monofásica con superficie plana y microestructura densa que consiste en granos nanométricos. El sensor detecta concentraciones de etanol de hasta 1 ppm y muestra un comportamiento relativamente rápido de respuesta y recuperación, que son muy eficientes para la detección de etanol, con temperatura de funcionamiento óptima de 390 °C [17].

Más adelante, Florin Tudorache y colaboradores, presentan en su artículo la influencia del contenido de iones  $\text{Co}^{2+}$  en la estructura y las propiedades de detección de gases de películas delgadas de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) que fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por Spin Coating. La caracterización estructural evidenció películas delgadas con estructuras de espinela cúbica y morfologías dependientes del contenido de cobalto. Encontraron que la presencia de iones  $\text{Co}^{2+}$  en sitios octaédricos favorece la formación de especies de  $\text{Fe}^{2+}$ . Finalmente reportan que las películas delgadas con  $x = 0,75$  exhiben alta sensibilidad al alcohol etílico y las películas delgadas con  $x = 0,25$  tienen alta sensibilidad a la acetona, suponen que la formación de iones  $\text{Fe}^{2+}$  en sitios octaédricos podrían ser los responsables por el aumento en la sensibilidad [18].

Chee Lap Chow y colegas hicieron sensores de gas de  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-x}$  por una ruta sol-gel modificada y Spin-Coating. Investigaron la influencia de la temperatura de sinterización 400-750 °C sobre la cristalización y la detección del oxígeno. Encontraron que las películas delgadas depositadas tenían estructura amorfa y que la formación de fase perovskita cúbica comenzó a 450 °C. La cristalización de las películas mejoró con la temperatura y se completó alrededor de 450 °C. Observaron una respuesta de detección de oxígeno de tipo-n anormal para los sensores sinterizados entre 400-450 °C,

debido a las fases amorfas. Por otra parte, se obtuvo una respuesta de detección de oxígeno de tipo p, buena y repetible para las películas sinterizadas a 500 °C y superiores [10].

Y.M. Zhang y colaboradores estudiaron las propiedades de detección de gas de compuestos de ferrita de lantano dopados con plata (Ag-LaFeO<sub>3</sub>) para el formaldehído. Prepararon polvos de Ag-LaFeO<sub>3</sub> usando el método sol-gel combinado con síntesis química de microondas. Encontraron que el sensor basado en la muestra Ag-LaFeO<sub>3</sub> presenta excelentes propiedades de detección de gas para el gas de formaldehído y la temperatura de operación es muy baja. A una temperatura de funcionamiento óptima de 90 °C, la respuesta del sensor basado en Ag-LaFeO<sub>3</sub> a 1 ppm de formaldehído es de 25 %, mientras que, para otros gases de prueba, la respuesta es inferior a 6. Los tiempos de respuesta y recuperación para la muestra de gas de formaldehído fueron de 65 y 60 s, respectivamente [19].

K. Mukherjee y colaboradores depositaron películas delgadas de Mg<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre un sustrato de alúmina mediante Spin-Coating. Repitieron el número de capas del recubrimiento (8, 15, 30 y 45 veces) para variar el espesor, analizaron diferentes concentraciones de hidrógeno gaseoso (20 a 1660 ppm). Encontraron que las películas recubiertas 15 y 30 veces muestran una respuesta más alta y más rápida hacia el hidrógeno que las recubiertas 8 y 45 veces. También reportan que a 250 °C, las películas recubiertas 15 y 30 veces pueden detectar un mínimo de 20 y 50 ppm de hidrógeno, respectivamente [20].

Pratibha Rao depositó películas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Cu: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre sustratos de silicio (100) y alúmina empleando la técnica de “spray pyrolysis”, y estudió la estructura final de las películas, así como la respuesta magnética y óptica frente a gases tales como el etanol, GLP, metanol y ácido sulfhídrico. En general, los sensores basados en NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostraron responder al etanol a una temperatura de 375 °C y a 5 ppm. Las películas de Cu: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mejoraron la respuesta si son comparados con los anteriores. Además se observó que la magnetización de saturación y la coercitividad se incrementaron significativamente con la incorporación de cobre a la película de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [21].

Para comparar el desempeño de diferentes ferritas, Pratibha Rao y colaboradores emplearon la técnica de “spray pyrolysis” para obtener películas de ferrita de Co, Cu, Ni, y Zn, sobre sustratos de Si (100) y alúmina. En estas películas estudiaron las propiedades magnéticas y la respuesta al gas objeto GLP. En el análisis con magnetometría de muestra vibrante (VSM de su nombre en inglés vibrating sample magnetometer) observaron el tamaño de grano, la tensión de las películas y el tipo de cationes en películas de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La mejor respuesta a bajas temperaturas del gas objetivo, la presentó la película de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> debido a la homogenización de los átomos de Zinc dentro de la red cristalina del Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo las películas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tienen mejor comportamiento a altas temperaturas [22].

Pratibha Rao y sus colegas crecieron películas delgadas, óxidos semiconductores de tipo p con una estructura de espinela inversa  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y Pd:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Pd=1, 3 y 5 %) para detectar cloro gaseoso. Utilizaron la técnica de spray pyrolysis, DRX, SEM y SQUID VSM para su caracterización. Encontraron que la incorporación de Pd en películas delgadas de ferrita de níquel tuvo un efecto de reducción en la temperatura operativa óptima de operación y una mejora en la respuesta de los sensores. Observaron una respuesta y recuperación más rápidas para las películas finas de ferrita de níquel dopadas con Pd. Además, obtuvieron buena estabilidad un período de seis meses [23].

Archana Singh y colegas proponen el desarrollo de películas de ferritas de níquel porosas para sensar GLP y dióxidos de carbono a temperatura ambiente 27 °C. Ellos obtuvieron cristales del orden de 23 nm, y la sensibilidad alcanzada para el GLP fue de 2.1 y para el  $\text{CO}_2$  fue 1.3, además una excelente reproducibilidad y una rápida respuesta a temperatura ambiente. Este desarrollo, indican los autores, supera a los sensores de  $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  reportados hasta el momento [24].

Archana Singh en otros de sus trabajos proponen sinterizar materiales funcionales nanoestructurados jerárquicamente, los cuales son caracterizados empleando gases GLP y sensando estos a temperatura ambiente. En ese sentido, los autores presentan los esfuerzos que ellos llevaron a cabo para obtener  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , empleando el método de spin-coater para su obtención. Dicho material exhibió una alta sensibilidad para detectar el gas objeto (96 %), excelente repetitividad, una rápida respuesta y recuperación cuando es expuesto al GLP. La temperatura de trabajo de dicho sensor es 25 °C [12].

S. Kotresh, y su grupo de trabajo, presentan el desarrollo de un compuesto nanoestructurado de ferrita de polianilina y cadmio ( $\text{PANI-CdFe}_2\text{O}_4$ ) como de GLP operable a temperatura ambiente. Ellos prepararon el compuesto de PANI/ferrita por polimerización química. Reportaron en los análisis comparativos de XRD y FT-IR la incorporación de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  en la matriz PANI con interacción interfacial mutua. La respuesta de detección máxima de 50.83 % a 1000 ppm de GLP. La respuesta y el tiempo de recuperación del sensor fueron 50 y 110 s, respectivamente, y fue estable en un período de 1 mes con una ligera degradación del 4 % [25].

En la Tabla 1 se muestra un resumen global del desempeño de diferentes sensores del tipo resistivo que usan ferritas, la tabla incluye, material sensible, método de fabricación, temperatura de recocido, gas objetivo, área superficial, temperatura de operación, concentración de gas, resistencia, tiempos de respuesta y recuperación.

**Tabla 1.** Comparación entre diferentes sensores de gases a partir de ferritas

Material sensible	Método de fabricación	Temp recocido (°C)	Gas objetivo	Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Temp de operación (°C)	Concentración del gas (ppm)	Sensibilidad/ Respuesta (%)	Resistencia eléctrica (MΩ)	Tiempo de respuesta (s)	Tiempo de recuperación (s)	Ref
Ag-LaFeO <sub>3</sub> nanoparticulas	Sol Gel - microondas	-	Formaldehido	-	90	1	25	-	65	60	[19]
BaO·6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> microparticulas	Calcinación	1000	Etanol	-	375	20	35	5	37	130	[26]
Pd:NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spray Pirolisis	650	Cloro	-	325	5	69	31,6	2	6	[23]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticulas	Co-Precipitación	500	H <sub>2</sub> S	-	80	300	65	3.2	20	45	[27]
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> recubrimiento	Co Precipitación-Spin Coating	900	GLP	-	25	5000	75	89.7	20	40	[28]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nano laminas en esferas huecas de ZnO	Reacción en solución	550	Acetona	53.8	250	100	1580	80	1	33	[29]
BaCa <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	Sol-Gel	950	Etanol	-	300	100	55	325	-	-	[30]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spray Pirolisis	500	Etanol	-	390	5	27	35	40	120	[31]
LaFeO <sub>3</sub>	Sol-Gel Auto Combustión	600	GLP	-	25	5000	394	18,8	100	400	[32]
Pd:MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sales fundidas	700	GLP	106.5	200	200	375	-	3	120	[16]
Mn <sub>0.4</sub> Cu <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-Gel Auto Combustión	-	GLP	-	300	1000	28	-	10	20	[33]
Co <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co-Precipitación	550	Etanol	-	250	1500	90	1	250	250	[34]
Zn <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-Gel Auto Combustión	1000	Acetona	3.4	25	100	5.1	-	210	300	[35]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co-Precipitación	600	Cloro	-	300	100	75	-	20	60	[9]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Reacción química en estado solido	600	Formaldehido	67.14	260	1000	122	-	4	17	[36]
(Mn-ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Evaporación	600	GLP	-	250	1000	50	-	50	50	[37]
Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spin Coating	800	Alcohol etílico	-	260	150	66	6	75	-	[18]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Auto Combustión	700	GLP	-	350	100	142	0.0056	40	130	[38]
Mn-CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Evaporación	600	GLP	-	250	1000	20	-	40	40	[39]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol Gel - Spin Coating	500	GLP	86.47	25	2000	140	1500	60	300	[40]
Zn <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol Gel - Spin Coating	500	GLP	84.77	25	2000	114	3750	200	350	[41]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Plasma-Spray en Suspensión	Plasma	Acetona	-	200	25	27.5	50	-	-	[42]
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol Gel - Spin Coating	500	GLP	-	25	5000	96	2.8	60	400	[12]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol Gel - Auto Combustión	250	GLP	-	25	700	57	4.9	50	200	[43]
(ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )/Bacillus subtilis	Sol-Gel Auto Combustión	650	GLP	-	50	400	26	16.6	-	-	[44]
CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-Gel Auto Combustión	300	GLP	-	25	1000	51.8	9.2	50	100	[25]
Co-LaFeO <sub>3</sub>	Electrospinning	600	Ácido acético	32.86	130	10	10.7	-	-	-	[45]
Sm <sub>x</sub> -CoFe <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	Pechini - Sol Gel	600	Hidrogeno	-	200	2500	15.6	0.15	30	50	[46]
CuO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-Gel	780	CO <sub>2</sub>	2.4	350	5000	6.6	1,5	3600	3600	[47]

Como se muestra en la Tabla 1, se han desarrollado una amplia gama de materiales de sensores basados en semiconductores de óxido de metal de ferritas. Se encontró que la sensibilidad de tales sensores aumenta con la adición de metales catalíticos y no metales. Estos sensores a menudo se usan en forma de pellets, películas delgadas, películas gruesas, nanopartículas densas y huecas, nanotubos y nanofibras con o sin recubrimiento. Los investigadores de los sensores de gas se han concentrado en desarrollar nuevos materiales para lograr dispositivos operativos a largo plazo altamente sensibles y selectivos. Se estudian varios materiales novedosos con distintas y excelentes capacidades de detección de gases, en general los investigadores buscan aumentar el área superficial y así aumentar el número de sitios activos del material. Hoy en día, los materiales de ferritas se utilizan como sensores de gas preferencialmente porque muestran más selectividad y estabilidad para un gas particular que los óxidos semiconductores tradicionales como el  $\text{SnO}_2$  [48].

De acuerdo con la Tabla 1, se puede observar que los autores reportan el uso de múltiples técnicas para la síntesis y conformación de estos materiales, sin embargo, la tendencia es usar procesos de manufactura económicas y flexibles como son las técnicas por vía húmeda: Sol-Gel, coprecipitación, spray pirolisis, sales fundidas, Spin Coating, entre otras.

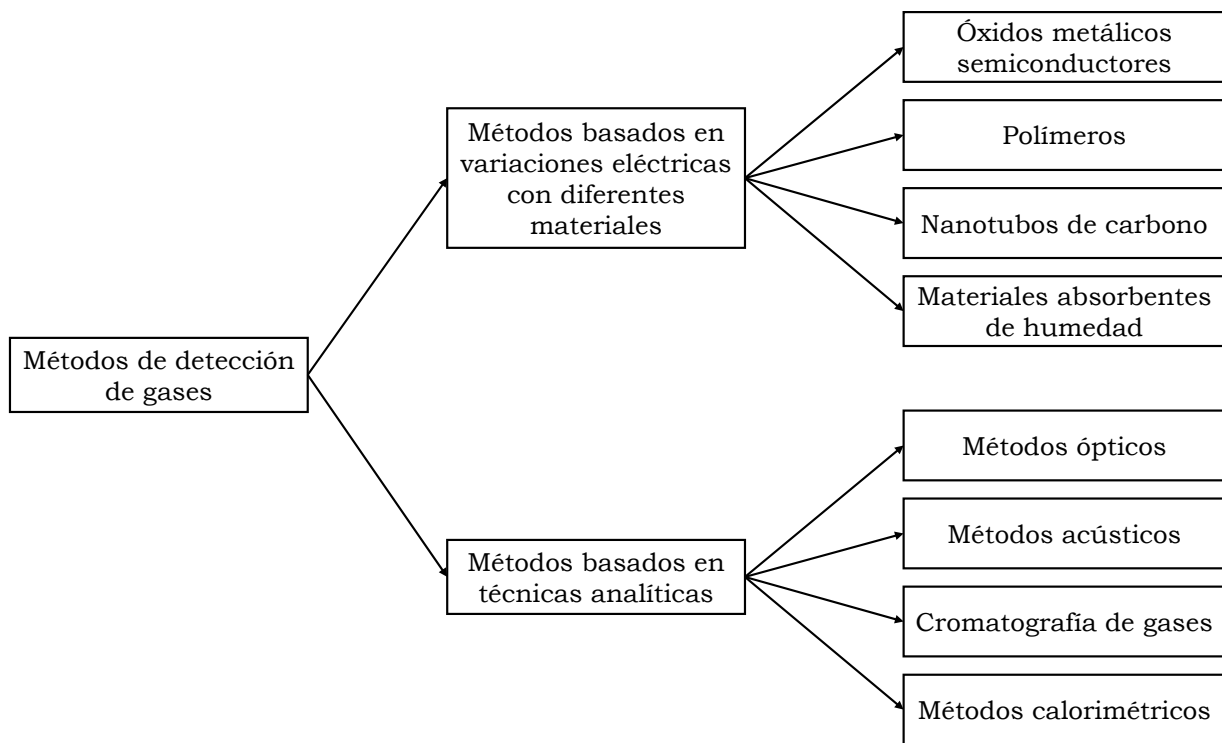
Los diferentes investigadores han crecido exitosamente películas de  $(\text{M})\text{Fe}_2\text{O}_4$  en las cuales (M) representa uno de los siguientes elementos químicos: Ni, Co, Cu, Cr, Zn, Mg, Mn, Bi, Ba, Ti, La, Sr, Cd, así como algunas soluciones solidas de dos o máximo 3 de ellos. En general, estas películas han presentado buenas propiedades frente a la detección de diferentes gases, algunas de ellas con una excelente sensibilidad y selectividad. Hasta el momento no se reportan ferritas tipo espinela con Y y Zr, tampoco se reportan sensores fabricados con ferritas de los sistemas Sr –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y La –  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

A modo de conclusión, los trabajos reportados en la literatura reflejan los esfuerzos que los investigadores hacen por aumentar la sensibilidad o respuesta del sensor a un cierto tipo de gases de interés, mejorar la selectividad, es decir la capacidad del sensor a responder exclusivamente a un determinado gas, disminuir la temperatura de operación (se busca que este alrededor de los  $27^\circ\text{C}$ ), además, reducir significativamente el tiempo de respuesta, es decir el tiempo que demora el sensor para detectar un cambio en la concentración del gas en el medio y el tiempo de recuperación, es decir, el tiempo que le toma al sensor volver a adquirir la lectura inicial después de retirar el gas objeto.

## I.2 Marco teórico

### I.2.1 Sensores de gases semiconductores

Los sensores de gases son dispositivos que indican la presencia y/o concentración de uno o varios gases en específico. La detección se basa en la variación de propiedades eléctricas, acústicas, ópticas, de masa o calorimétricas del material sensible como se ilustra en la Figura 1. La detección basada en propiedades eléctricas es simple, rápida y menos costosa, además, los materiales de detección más comunes son los óxidos metálicos semiconductores (MOS), que proporcionan varias ventajas, como bajo costo, la capacidad de operar en ambientes hostiles, confiabilidad, durabilidad y alta sensibilidad [6].



**Figura 1.** Clasificación de los métodos de detección de gases (modificado de [6]).

En general, los óxidos metálicos se pueden clasificar en dos tipos: de transición y de no transición. Los de no transición (por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contienen elementos con un solo estado de oxidación, mientras que los de transición (por ejemplo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) contiene más estados de oxidación, por lo tanto, pueden formar diversos estados de oxidación en su superficie, los cuales son utilizados en la detección de gases. Los óxidos metálicos de transición con configuraciones electrónicas  $d^0$  y  $d^{10}$  pueden usarse en aplicaciones de detección de gases. En la configuración  $d^0$  se encuentran óxidos de metales de transición

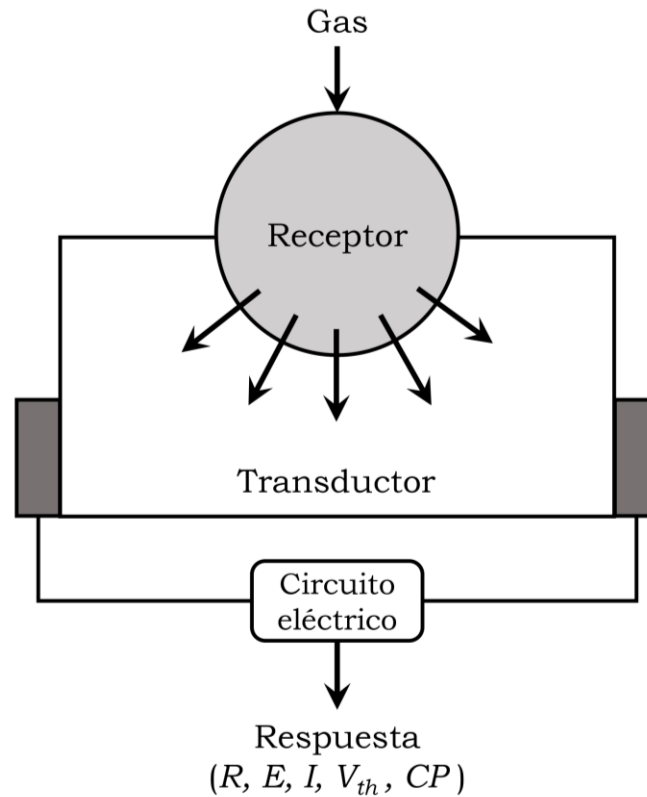
(por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ), y en la  $d^{10}$  aparece en óxidos metálicos posteriores a los de transición (por ejemplo,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) [6].

Los sensores MOS utilizan las reacciones Redox (oxidación-reducción) entre el gas objetivo y la superficie del óxido para la detección. Este proceso incluye dos pasos: (1) reacciones Redox, durante las cuales el  $O^-$  distribuido en la superficie del MOS reacciona con las moléculas de los gases objetivo, lo que lleva a una variación electrónica de la superficie del óxido; (2) esta variación se traduce en una variación de resistencia eléctrica del MOS.

Los MOS, como el  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , pueden utilizarse para detectar gases combustibles, reductores u oxidantes. El dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es el material de detección de gas más comúnmente utilizado. Es un material granular y semiconductor de tipo n. Se usa para detectar gases como GLP, metano ( $\text{CH}_4$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y otros gases reductores. Otros óxidos metálicos semiconductores (por ejemplo, trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ )) también se usa ampliamente para la detección de gases. El óxido de tungsteno anódico obtenido por grabado electroquímico muestra excelente respuesta al hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y al óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) [6].

### **I.2.2 Estructura de un sensor MOS**

En términos generales, un sensor de gas se compone de un receptor y un transductor, como se ilustra en la Figura 2. El primero está provisto de un material o un sistema de materiales que, al interactuar con un gas objetivo, induce un cambio en sus propiedades (función de trabajo, constante dieléctrica, potencial del electrodo, masa, etc.). El transductor es un dispositivo para transformar dicho efecto en una señal eléctrica (respuesta del sensor). En la estructura de un sensor MOS, el material utilizado se comporta como receptor y transductor al tiempo, por esto la arquitectura general de un sensor MOS consiste en una capa de los materiales sensibles, un calentador y una sonda de medición de resistencia eléctrica (generalmente un par de electrodos metálicos).



**Figura 2.** Diagrama de un sensor de gas. R = resistencia, E = fuerza electromotriz, I = corriente,  $V_{ht}$  = voltaje de umbral (FET), CP = capacitancia (Modificado de [49]).

Los semiconductores se pueden clasificar según su composición elemental como: óxidos y no óxidos (típicamente, silicio). Los semiconductores sin óxido no pueden funcionar como receptores porque están recubiertos con una capa aislante de protección, pero pueden funcionar como un transductor en forma de capacitor MIS (metal-insulator-semiconductor) y MIS-FET (metal-insulator-semiconductor field effect transistor). Por el contrario, los semiconductores de óxidos pueden funcionar como receptores y transductores (principalmente en forma de resistencia) debido a su estabilidad química y física en entornos hostiles y a temperaturas elevadas.

La Tabla 2 muestra varios ejemplos de sensores de gas semiconductores clasificados de acuerdo con los tipos de transductores utilizados, receptores, tipo de señal (respuesta), dispositivos típicos y los gases a los que van dirigidos. Se ve que los transductores están disponibles en forma de resistencias, diodos, condensadores MIS, MIS-FET o celdas de concentración de oxígeno [49].

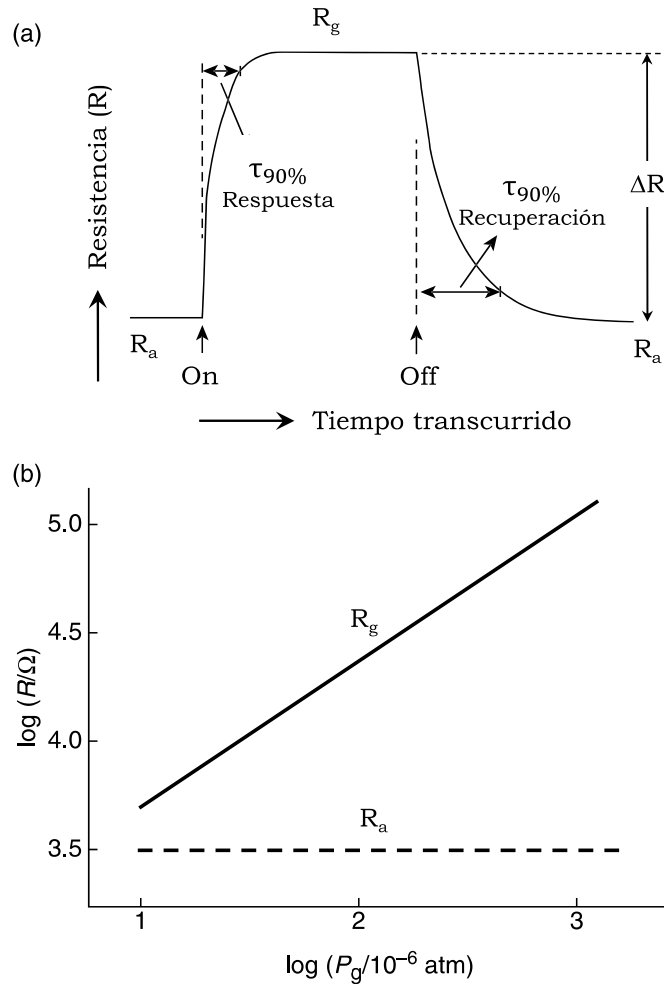
**Tabla 2.** Clasificación de los sensores semiconductores de acuerdo al tipo de receptor y transductor (modificado de [49]).

<b>Transductor</b>	<b>Señal de respuesta</b>	<b>Receptor</b>	<b>Dispositivo (ejemplo)</b>	<b>Gas objetivo</b>
Resistor	Resistencia	MOS	○ SnO <sub>2</sub> poroso (sensible en la superficie)	Variedad de gases
			○ TiO <sub>2</sub> sinterizado (sensible en volumen)	Relación aire/combustible (motor a combustión)
Diodo	Corriente de polarización	MOS	Pd- TiO <sub>2</sub> (monocristal)	H <sub>2</sub>
Capacitor MIS	Cambio en el potencial de polarización	Pd	Pd-Puerta de capacitor	○ H <sub>2</sub> ○ NH <sub>3</sub>
MIS-FET	Cambio en el potencial de umbral	○ Pd	Pd-Puerta FET	○ H <sub>2</sub> ○ NH <sub>3</sub>
		○ Conductores iónicos	○ Puerta de conductor de protones FET	H <sub>2</sub>
		○ MOS	○ NaNO <sub>2</sub> -Puerta FET	NO <sub>2</sub>
		○ Dieléctricos	WO <sub>3</sub> -Puerta FET	NO <sub>2</sub>
Celda de concentración de oxígeno	Voltaje de la celda	MOS	Celulosa-Puerta FET	Humedad
Celda de concentración de oxígeno	Voltaje de la celda	MOS	Pt/zirconia/oxido/Pt	Variedad de gases

MIS: metal-insulator-semiconductor; FET: field-effect transistor

### I.2.3 Propiedades de detección en sensores resistivos

En la Figura 3 (a), se presenta el comportamiento de la resistencia eléctrica de un sensor MOS al cambiar entre el aire limpio (línea base o aire base) y el gas objetivo. Cuando el sensor se expone al gas objetivo, la resistencia cambia de un valor en el aire ( $R_a$ ) a un valor estacionario de resistencia con el gas ( $R_g$ ), para luego volver a  $R_a$  cuando se expone al aire base de nuevo.



**Figura 3.** Cambios de resistencia en respuesta y recuperación. (a) Al encender y apagar un gas inflamable en el aire, (b) la correlación lineal observada entre la resistencia ( $R_g$ ) y la presión parcial del gas ( $P_g$ ) en escalas logarítmicas (ley de potencia) (Modificado de [49]).

El  $\Delta R = (R_g - R_a)$  puede ser positivo o negativo dependiendo del tipo de semiconductor y del gas objetivo como se ilustra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Cambio en la resistencia según el tipo de gas y de semiconductor.

Semiconductor	Gases oxidantes	Gases Reductores
Tipo-n	Aumento de la resistencia	Disminución de la resistencia
Tipo-p	Disminución de la resistencia	Aumento de la resistencia

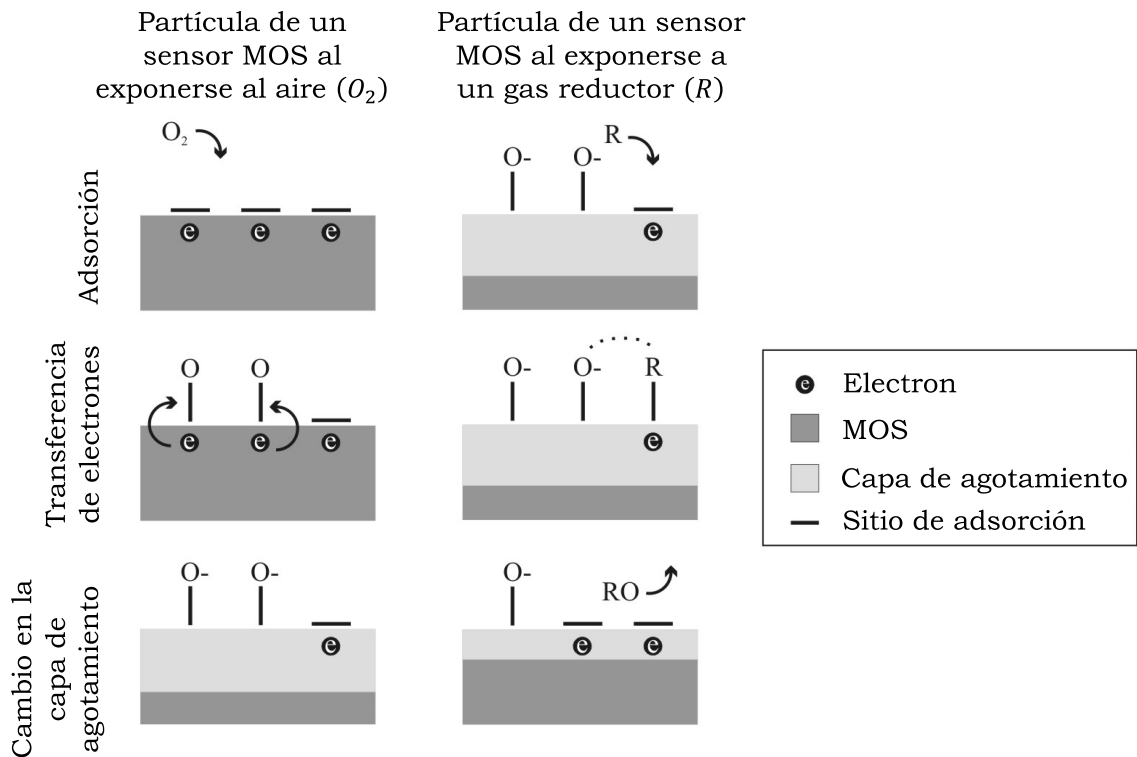
Empíricamente, la respuesta del gas se define como la relación,  $R_g/R_a$  (resistencia normalizada), también se suele usar la sensibilidad que se define como:

$$S = (\Delta R/R_a) * 100$$

La tasa de respuesta o recuperación se expresa empíricamente en términos del tiempo ( $\tau$ ) necesario para una respuesta o recuperación completa del 90%. Se sabe empíricamente que la dependencia de  $R_g$  con la presión parcial del gas objetivo ( $P_g$ ) cambia en relaciones lineales en escalas logarítmicas; es decir,  $R_g = cP_g^\alpha$  donde  $\alpha$  y  $c$  son constantes (ley de potencia), como se muestra en la Figura 3 (b). El índice de potencia,  $\alpha$ , es casi fijo dependiendo del tipo de gas objetivo, tomando valores aproximadamente iguales a: 1/2 para muchos gases inflamables ( $H_2$ ,  $CO$ , etc.), 1 para  $NO_2$  y 1/2 para  $O_3$  [49].

### I.2.4 Aspectos teóricos de los sensores de gas resistivos

Cuando un MOS se expone a cualquier atmósfera gaseosa, surgen estados de superficie adicionales inducidos por el gas, debido a la ionosorción de especies gaseosas muy cerca de la superficie. Esto se muestra en la Figura 4, que describe el mecanismo para la adsorción de especies de oxígeno, que es un gas común en la mayoría de las aplicaciones de detección de gases.



**Figura 4.** Ilustración de los procesos de adsorción y desorción en la superficie de un sensor MOS frente a un gas oxidante y luego uno reductor (modificado de [50]).

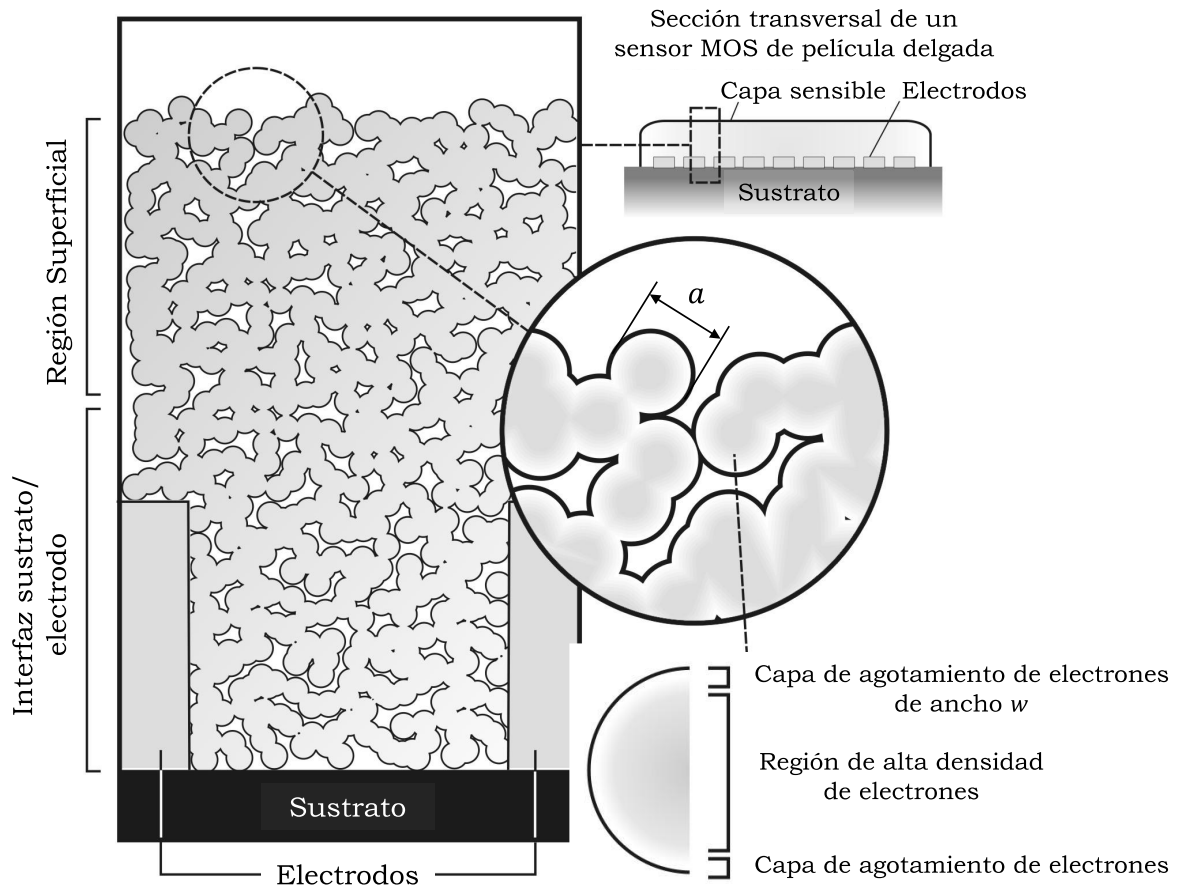
El oxígeno ( $O_2$ ) se adsorbe en la superficie al capturar un electrón de la banda de conducción y forma un ion  $O^-$ . Esta captura de electrones en la superficie deja como resultado una región de baja densidad de electrones, conocida como capa de agotamiento. Una vez que se forma la capa de agotamiento, la introducción de un gas reductor como el GLP provoca una reacción de oxidación en la superficie del MOS liberando los electrones de nuevo a la superficie de este y por consiguiente se disminuye el ancho de la capa de agotamiento. La disminución de la capa de agotamiento depende de la concentración de los gases reductores.

En el caso de que el gas tenga una gran afinidad electrónica, como  $O_2$  y  $NO_2$ , el semiconductor suministra electrones al gas para permitir que sea adsorbido químicamente en especies aniónicas como el  $O^-$ ,  $O^{2-}$  o  $NO^{2-}$ . En el caso de que el gas tenga un potencial de ionización bajo, como el  $NO$ , el gas dona electrones al semiconductor para ser adsorbido químicamente como especies catiónicas, como  $NO^+$ . En contacto con un gas reductor, se forma un equilibrio dinámico entre la velocidad de desorción del oxígeno debido a la oxidación de los componentes del gas reductor y la velocidad de absorción de oxígeno del aire ambiente, esto lleva a que la concentración de oxígeno en la superficie del sensor se reduzca.

Dado que la sensibilidad se debe principalmente al fenómeno superficial descrito anteriormente, un cambio en el tamaño de las partículas influye en la profundidad de la capa de agotamiento, la Figura 5 muestra la sección transversal de un sensor MOS. Este está compuesto de un sustrato, electros y pequeñas partículas de material del material sensible en contacto con los electrodos. Se muestra además una partícula de radio ( $a$ ) y la región correspondiente a la capa de agotamiento. La profundidad de la capa de agotamiento formada en la superficie de las partículas, se puede definir por la longitud de Debye,  $L_D$ :

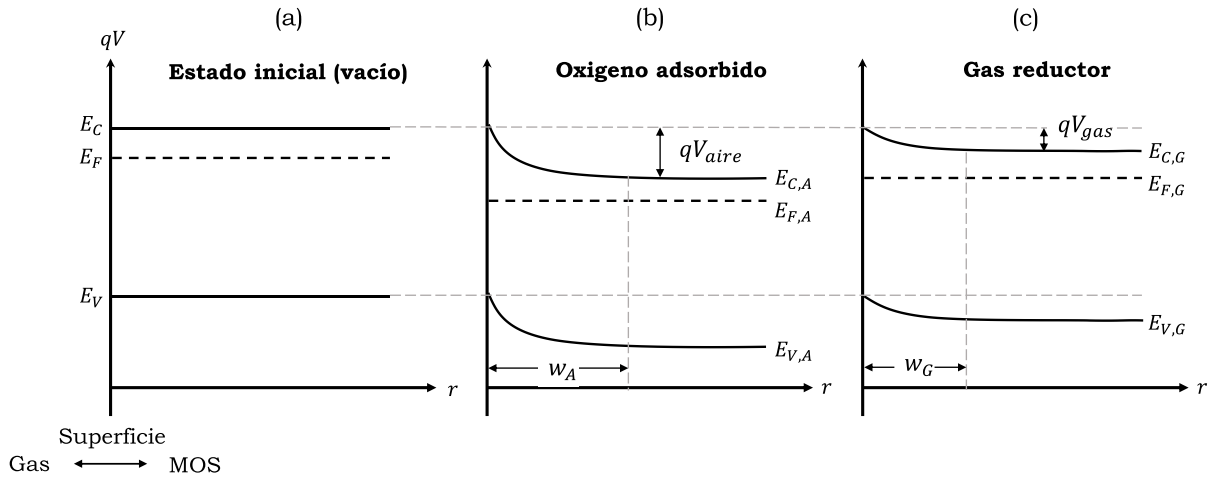
$$L_D = \left( \frac{\epsilon k T}{q^2 N_D} \right)^{1/2} \quad [2]$$

que depende de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), la temperatura ( $T$ ), la concentración de portadores de carga ( $N_D$ ) del MOS,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $q$  es la carga del electrón. Con estos parámetros constantes, a medida que el diámetro de la partícula disminuye, hay un diámetro ( $a$ ) en el cual la capa de agotamiento envuelve todo el volumen de la partícula (agotamiento en volumen). La capa de agotamiento resultante tendría un cambio significativo en la resistencia en función del gas objetivo, lo que es deseable para mejorar la sensibilidad del sensor.



**Figura 5.** Esquema de la sección transversal de un sensor MOS ilustrando las propiedades microestructurales críticas que gobiernan los mecanismos de detección (modificado de [50]).

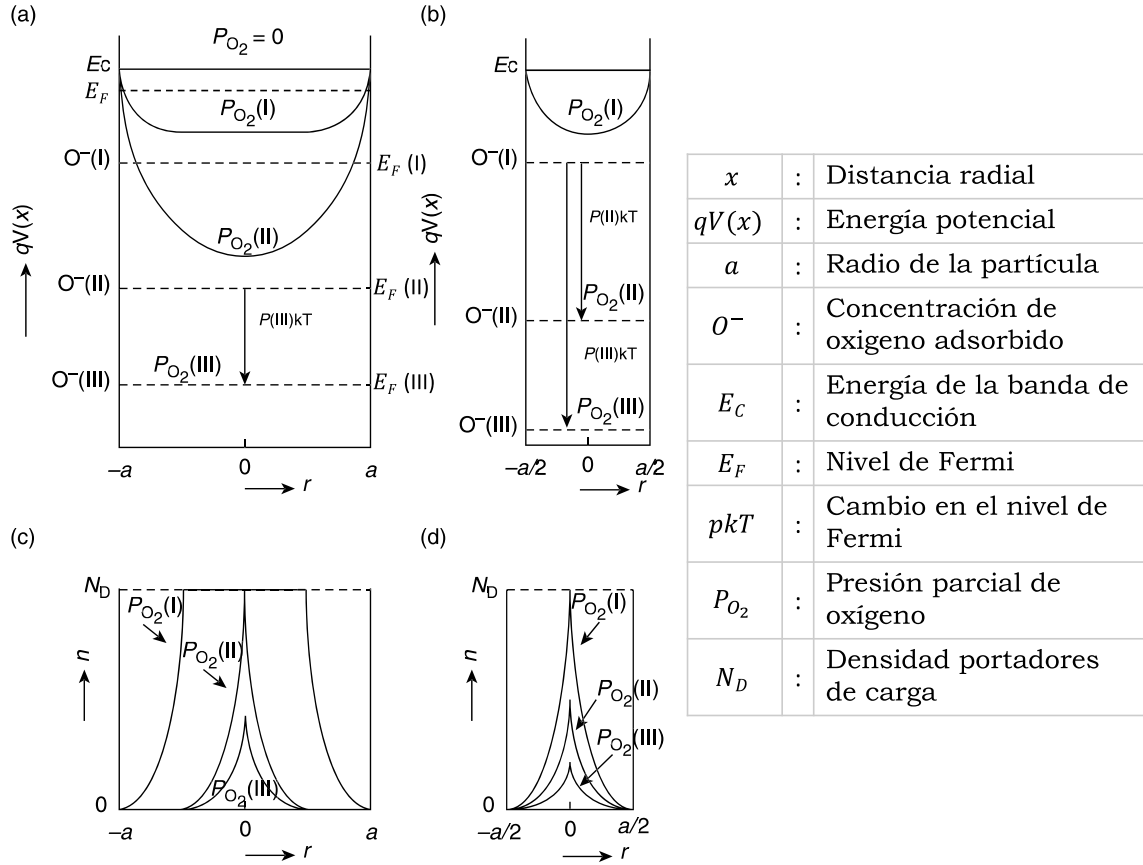
Este mecanismo también se puede explicar a través del Nivel de Fermi y las bandas de energía del semiconductor. La transferencia de electrones induce una carga de superficie y provoca la capa de agotamiento de ancho ( $w$ ), una flexión en las bandas de conducción y de valencia, así como un cambio en el Nivel de Fermi, ver Figura 6. En el estado inicial, cuando ningún gas está en contacto con el MOS, las bandas de energía se encuentran en un estado plano, al exponerse al aire (oxígeno) se produce la flexión y una disminución  $qV_{aire}$  en el valor de energía de la banda de conducción, finalmente con la exposición a un gas reductor y su posterior oxidación llevan a una recuperación de la banda en un valor  $qV_{gas}$ , este  $\Delta qV$  se refleja en el cambio de resistencia eléctrica de MOS.



**Figura 6.** Diagrama de flexión de bandas de energía para un sensor MOS, (a) en vacío, (b) con oxígeno o aire, (c) con un gas reductor. Donde  $qV$  es la energía potencial,  $E_C$  es la banda de conducción,  $E_V$  es la banda de valencia,  $w$  es la capa de agotamiento y  $r$  es el radio de la partícula.

La Figura 7 (a) y (b) muestra los diagramas de bandas de energía para partículas con radios ( $a$  y  $a/2$ ); (c) y (d) muestra la distribución de electrones de conducción también con radio diferente ( $a$  y  $a/2$ ), todas las gráficas están en pasos de aumento de la presión parcial del oxígeno ( $P_{O_2}$ ). En los diagramas (a) y (b) el nivel de Fermi ( $E_F$ ) baja a razón de  $p kT$ ,  $p$  es el cambio de nivel de Fermi expresado en unidades de  $kT$ , donde  $kT$  es energía térmica. La banda de energía y la distribución de los electrones de conducción cambian al aumentar la presión parcial de oxígeno de cero (estado de banda plana) al estado I o II (agotamiento regional) y III (agotamiento de volumen). El equilibrio de adsorción de oxígeno se alcanza aumentando el espesor de la capa de agotamiento.

Los electrones suministrados a los adsorbatos se extraen de los granos mediante el aumento de  $p$ . Cuando se comparan los diagramas (a) y (b) de la Figura 7, las partículas grandes suelen estar en un estado de agotamiento regional con una  $P_{O_2}$  baja, mientras que las partículas pequeñas están generalmente en un estado de agotamiento de volumen (la banda de conducción solo baja hasta un valor I) y sus estados electrónicos son controlados por  $p$ , lo mismo sucede al comparar los diagramas (c) y (d) de la Figura 7, la distribución de la densidad de electrones es mucho más baja para las partículas pequeñas. El valor de  $p$  se determina únicamente para condiciones dadas de adsorción de gas y de partículas del MOS.



**Figura 7.** Desplazamientos en el nivel de Fermi, (a) y (b) diagramas de bandas de energía; (c) y (d) distribución de electrones de conducción. Para dos tipos de granos de radio diferente ( $a$  o  $a/2$ ) en pasos de aumento de  $P_{O_2}$  (modificado de [49]).

### a) Respuesta al oxígeno (resistencia del aire base)

El transporte de electrones a través del contacto puede lograrse por migración o tunelización de los electrones superficiales, indiferente a los electrones en el interior de la partícula. La relación entre la resistencia de contacto (contacto entre los electrodos y el MOS) y la resistencia del dispositivo ( $R$ ) son inversamente proporcionales a la densidad de electrones superficiales,  $[e^-]_s$ , siempre que los granos sean uniformes. La resistencia del dispositivo ( $R$ ) normalizada por ese estado de banda plana ( $R_0$ ), llamada 'resistencia reducida', se expresa mediante el uso de la densidad de portadores de carga ( $N_D$ ) de la siguiente manera:

$$\frac{R}{R_0} = N_D / [e^-]_s \quad [3]$$

Consideremos un caso donde el oxígeno se absorbe como  $O^-$  en un grano de óxido de radio ( $a$ ). El equilibrio de adsorción se escribe de la siguiente manera:

$$O_2 + 2e^- = 2O^- K_{O_2} P_{O_2} [e^-]_s^2 = [O^-]^2 \quad [4]$$

Aquí,  $K_{O_2}$  es la constante de adsorción de oxígeno y  $[O^-]$  la concentración superficial de  $O^-$ ,  $[e^-]_s$  es una variable del grano. Al mismo tiempo, se tiene que considerar el equilibrio electrostático del grano. Suponiendo que no hay un estado de superficie diferentes  $O^-$ ,  $[e^-]_s$  y  $[O^-]$  se pueden expresar  $[O^-]$  como una función de  $(p)$  para el agotamiento en volumen de la siguiente manera:

$$[O^-] = -\frac{Q_{sc}}{q} = N_D L_D \left\{ \left(\frac{n}{3}\right) - A(n) \exp(-p) \right\} \quad [5]$$

$$[e^-]_s = N_D \exp \left\{ -\left(\frac{1}{6}\right) n^2 - p \right\} \quad [6]$$

Aquí,  $Q_{sc}$  es la densidad total de carga superficial del grano, que se supone que se atribuye únicamente a  $[O^-]$  en este caso.  $q$  es la carga elemental del protón,  $L_D$  es la longitud de Debye,  $n$  es el radio reducido definido como  $n = a/L_D$ ,  $A(n)$  representa la cantidad de electrones libres que permanecen en la banda de conducción en  $p = 0$ , normalizado por  $N_D L_D$  y el área de superficie del grano. Suponiendo la ley de distribución de Boltmann para el seguimiento de electrones,  $A(n)$  viene dada por la siguiente integral:

$$A(n) = \left(\frac{1}{n^2}\right) \int_0^n R^2 \exp \left\{ -\frac{1}{6} R^2 \right\} dR \quad [7]$$

Hay tres ecuaciones simultáneas, las ecuaciones [4,5 y 6], que se correlacionan entre tres variables,  $[e^-]_s$ ,  $[O^-]$  y  $p$ . Por lo tanto, es posible determinar cada variable como una función de  $K_{O_2} P_{O_2}$ . La solución para  $[e^-]_s$  se transforma en resistencia normalizada a través de la ecuación [3].

$$\frac{N_D}{[e^-]_s} = \frac{R}{R_0} = c(n) + \left(\frac{S}{a}\right) (K_{O_2} P_{O_2})^{1/2} \quad [8]$$

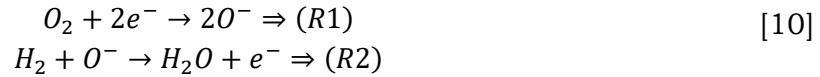
$S$  es el factor de forma para las partículas MOS utilizadas; es decir,  $S = 3$  para esferas, 2 para columnas y 1 para placas. La constante  $c(n)$  viene dada por:

$$c(n) = \left(\frac{3}{n}\right) \exp(n^2/6) A(n) \quad [9]$$

Esta constante aumenta desde una unidad a medida que  $n$  aumenta; primero, gradualmente cuando  $n$  es pequeño, y luego exponencialmente.

### b) Respuesta a gases inflamables

Los gases inflamables simples como  $H_2$  y  $CO$  reaccionan con el oxígeno adsorbido ( $O^-$ ) en un solo paso, mientras que el suministro para el  $O^-$  proviene del ambiente. En un estado estable, las siguientes reacciones proceden a una velocidad igual:



Cuando la velocidad de la reacción inversa de (R1) es insignificante, la densidad superficial de  $O^-$  en el estado estacionario se expresa de la siguiente manera:

$$[O^-] = \left\{ \frac{(K_1 P_{O_2}(a))}{(K_1 P_{H_2})} \right\} [e^-]_s^2 \quad [11]$$

Aquí,  $P_{O_2}(a)$  y  $P_{H_2}$  son presiones parciales de oxígeno en aire e hidrógeno, respectivamente, mientras que  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de velocidad de (R1) y (R2), respectivamente. La ecuación [11] es una restricción que conecta  $[e^-]_s$  y  $[O^-]$  en este caso. Entonces, las ecuaciones para  $[e^-]_s$ ,  $[O^-]$  y  $p$  pueden resolverse como se realizó previamente. Usando la ecuación [3], la resistencia reducida en exposición a  $H_2$ , se deriva para el agotamiento en volumen de la siguiente manera:

$$\frac{R_g}{R_0} = c(n)/2 + \left\{ c((n)/2) + \left( \frac{2N_D}{a} \right) \left\{ \frac{(K_1 P_{O_2}(a))}{(K_1 P_{H_2})} \right\} \right\}^{1/2} \quad [12]$$

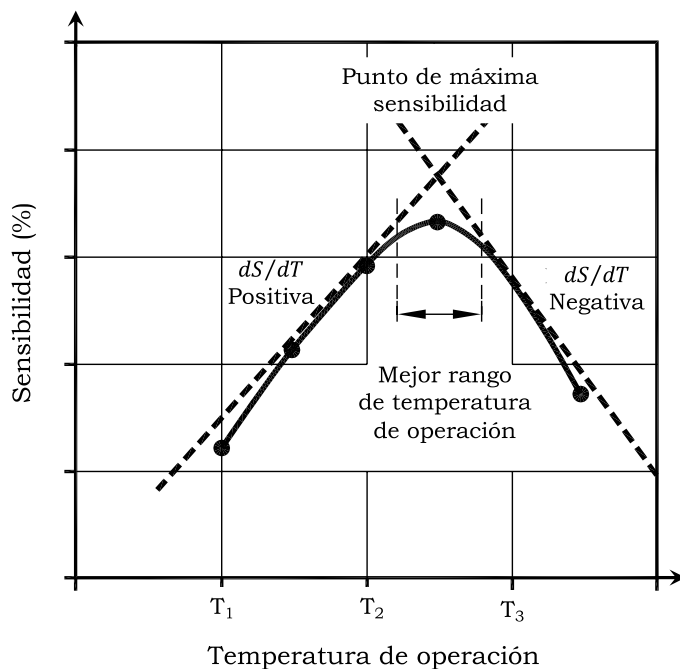
Esta ecuación es consistente con la ley de potencia ( $-1/2$ ) con  $H_2$ . La resistencia reducida en el aire,  $R_a/R_0$ , se obtiene al sustituir  $P_{O_2}(a)$  por  $P_{O_2}$  en la ecuación [8]. La respuesta convencional a  $H_2$ ,  $R_a/R_g = (R_a/R_0)/(R_g/R_0)$ , se puede derivar y se expresa de la siguiente manera cuando  $R_a/R_g \gg 1$ :

$$\frac{R_a}{R_g} = \left\{ \frac{S(K_2/K_{-1})}{(aN_D)} \right\}^{1/2} (P_{H_2})^{1/2} \text{ (agotamiento en volumen)} \quad [13]$$

$S$  es el factor de forma y es igual a 3 para las esferas;  $K_{-1}$  es la constante de velocidad de la reacción inversa de (R1),  $K_{-1} = K_1/K_{O_2}$ . Por lo tanto, la respuesta es lineal a  $P_{H_2}^{1/2}$ . La constante de proporcionalidad (sensibilidad) se promueve con un aumento en  $(K_2/K_{-1})$  y disminuyendo el radio del grano ( $a$ ) y la densidad de portadores de carga  $N_D$ . Por lo tanto, los efectos del tamaño del grano se pueden racionalizar teóricamente. Sin embargo, debería considerarse que hay muchos otros gases inflamables que reaccionan con  $O^-$  de formas más complejas. Los tratamientos de las respuestas a esos gases aún no se han llevado a cabo [49].

### I.2.5 Dependencia de la temperatura de funcionamiento

La mayoría de los sensores MOS funcionan a una temperatura superior a la temperatura ambiente, llegando a más de 400 °C, debido a que en estas temperaturas la sensibilidad es mayor. La Figura 8 describe el comportamiento general de la sensibilidad en función de la temperatura de operación para un sensor MOS.



**Figura 8.** Sensibilidad de un sensor MOS en función de la temperatura de operación (modificado de [51]).

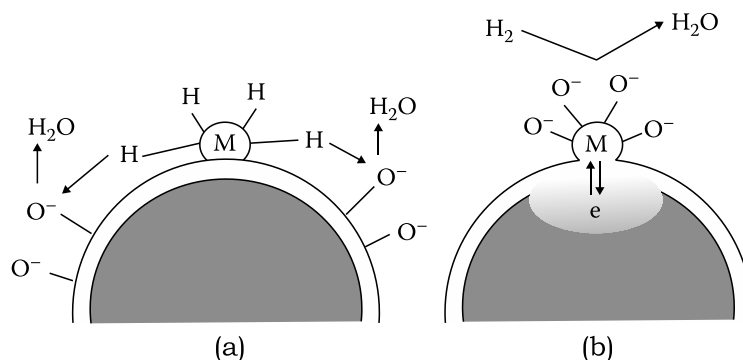
De acuerdo con la Figura 8, la sensibilidad aumenta linealmente con la temperatura desde un valor  $T_1$  hasta un valor  $T_2$ , luego se vuelve menos gradual hasta encontrar un máximo entre  $T_2$  y  $T_3$ , más allá de este punto, la sensibilidad cae rápidamente. Este tipo de comportamiento es exhibido por casi todos los sensores MOS.

Esta dependencia aparece debido a que la constante de reacción de oxígeno adsorbido en la superficie con el gas objetivo ( $k_R$ ) aumenta exponencialmente con un aumento de

la temperatura, mientras que el coeficiente de difusión de Knudsen del gas ( $D_K$ ) lo hace de manera logarítmica. En la región de temperatura más baja se mantiene  $k_R < D_K$ , por lo que  $k_R$  controla la respuesta al gas. A temperaturas más altas, la relación se invierte,  $k_R > D_K$ , y la respuesta del sensor es atenuada por la difusión de gas. En este rango de temperatura, el gas se consume significativamente por difusión desde la superficie hacia el interior de la capa de detección porosa. La presión parcial efectiva del gas en la región interna donde se mide realmente la resistencia puede ser significativamente más baja que el valor nominal exterior. Se deduce que la temperatura de máxima respuesta varía no solo por los tipos de semiconductores y del gas, sino también por la estructura del dispositivo (espesor de la capa, en particular) y los materiales de detección adoptados en el procesamiento [49].

### I.2.6 Metales catalíticos en la detección de Gas

El efecto de mejora en el rendimiento de detección de gases con el uso de metales nobles como platino (Pt), paladio (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh), plata (Ag) u oro (Au) ha sido registrado por muchos autores [52]. Estos metales nobles también se denominan metales catalíticos. Estos metales, debido a su configuración electrónica inusual, reducen la energía de activación, estimulando así la adsorción del gas objetivo en la superficie de la capa del MOS. Los metales catalíticos pueden incluirse en el sensor como electrodo de contacto o dopante en volumen. El efecto de sensibilización se divide en dos: uno químico y otro electrónico. En el primero, no se produce transferencia de carga (sensibilización química), mientras que, en el segundo, los electrones se transfieren del metal noble al volumen del MOS (sensibilización electrónica), este comportamiento se ilustra en la Figura 9 (a) y (b) respectivamente.



**Figura 9.** Esquema de sensibilización hacia  $H_2$  con un metal catalítico (M) en una partícula MOS, (a) sensibilización química, (b) sensibilización electrónica (tomado de [52]).

La sensibilización química resulta de una reacción catalítica de la superficie. En estas reacciones, los clústeres de metales nobles en el MOS proporcionan sitios de adsorción más activos para el gas objetivo. Desde estos clústeres los iones adsorbidos del gas

objetivo se transfieren a la superficie del MOS para reaccionar con el oxígeno ionosorbido. Como resultado, el área de superficie cubierta con oxígeno disminuye y se produce un cambio en la resistencia del MOS, mientras que el metal catalítico permanece inalterado.

En el caso de la sensibilización electrónica, metal catalítico en su estado oxidado actúa como un fuerte aceptor de electrones en el MOS. Esto induce una nueva región de agotamiento de electrones cerca de la interfaz, como se ve en la Figura 9 (b) en la zona debajo de (M), al reaccionar con un gas reductor, por ejemplo  $H_2$ , metal catalítico se reduce liberando los electrones al MOS [52].

### **I.2.7 Síntesis Sol Gel**

Los materiales sol-gel son sólidos metaestables que se forman en reacciones controladas cinéticamente a partir de precursores moleculares, que constituyen los bloques de construcción para los materiales posteriores. Una consecuencia inmediata es que todos los parámetros de reacción, incluidas las propiedades de los precursores, tienen una influencia decisiva en la estructura y, por lo tanto, en las propiedades de los materiales sol-gel.

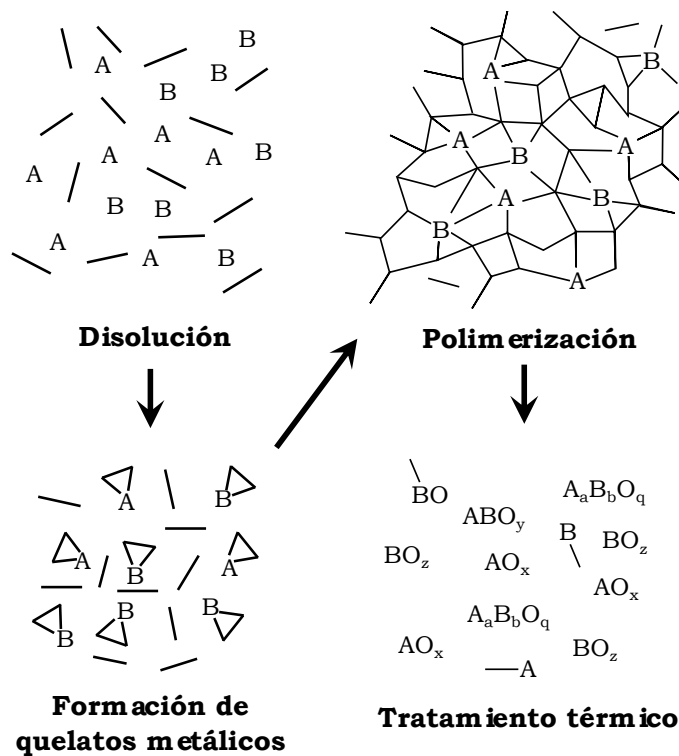
- Un *sol* es una suspensión estable de partículas coloidales (nanopartículas) en un líquido. Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas, y pueden tener subestructuras densas, porosas o poliméricas. Esto último puede deberse a la agregación de unidades químicas subcoloidales.
- Un *gel* consiste en una red sólida tridimensional continua porosa que rodea y soporta una fase líquida continua ("gel húmedo"). En la mayoría de los sistemas sol-gel para la síntesis de óxidos, la gelificación se debe a la formación de enlaces covalentes entre las partículas de sol. La formación de gel puede ser reversible cuando están involucrados otros enlaces, como las fuerzas de van der Waals o los enlaces de hidrógeno. La estructura de una red de gel depende en gran medida del tamaño y la forma de las partículas de sol [53].

Una rutina de procesamiento sol-gel para la fabricación de materiales comienza con una solución que contiene compuestos metálicos como fuente de óxidos. Los compuestos metálicos experimentan hidrólisis y policondensación cerca de la temperatura ambiente, solidificándose en un gel húmedo. La vaporización de disolventes a temperatura ambiente da lugar a un producto de gel específico. De hecho, hay muchas variaciones en el material de partida y en las condiciones de procesamiento, que dan lugar a una amplia gama de materiales funcionales. El método de sol-gel ahora se considera uno de los medios más poderosos para fabricar materiales funcionales. Con el método de sol-gel, puede mejorar los materiales funcionales explorados por otros métodos en el pasado o resolver los problemas relacionados con el proceso de fabricación. Además de crear nuevos materiales funcionales [54].

### I.2.8 Método Pechini

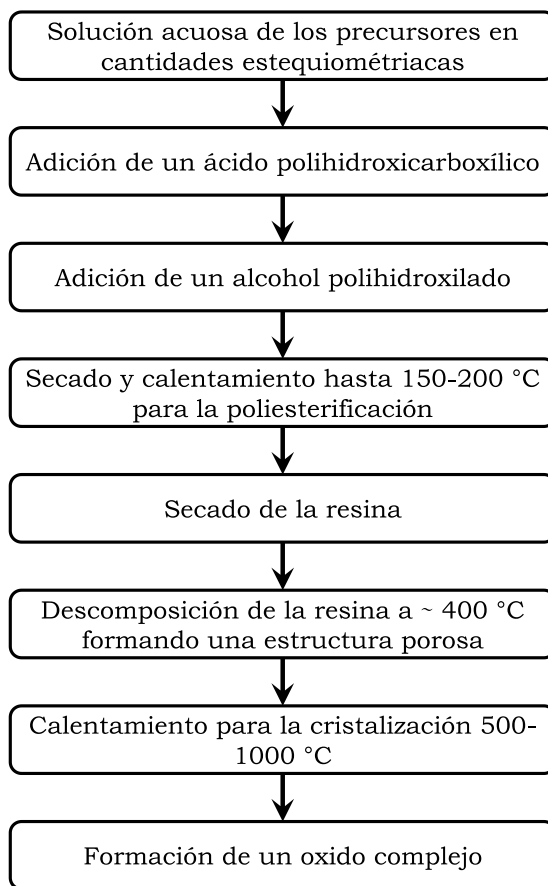
El método de Pechini [55], es una técnica de síntesis simple para preparar polvos de óxidos metálicos donde los precursores están hechos de sales metálicas, etilenglicol y ácido cítrico. El proceso requiere la formación de un quelato entre cationes mixtos (disueltos como sales en una solución acuosa) con un ácido hidroxicarboxílico (se prefiere el ácido cítrico). Los cationes se quelatan y luego, con la ayuda de polialcoholes, los quelatos se reticulan para crear un gel a través de la esterificación, este proceso se ilustra en la Figura 10. Inicialmente, Pechini utilizaba ácido cítrico (CA). Esto se ha reemplazado a menudo con EDTA (etilendiaminotetraacetato), que tiene la ventaja de quelar la mayoría de los metales y, con cuatro grupos carboxilato, se reticula fácilmente para formar un gel. También es posible usar alcoholes polivinílicos que proporcionan una red tridimensional durante la formación del gel. Debido al hecho de que la homogeneidad de la solución acuosa se mantiene a través de la resina polimérica y en el material de óxido final, el método es muy adecuado para la preparación de una amplia gama de materiales homogéneos de óxidos.

El método puede extenderse fácilmente a la deposición de soluciones químicas de películas delgadas o recubrimientos. En principio, no hay restricciones al número de cationes en las soluciones, y este método simple en realidad se vuelve más atractivo cuanto más complejo es el producto.



**Figura 10.** Ilustración de la etapas en el procesos de síntesis por el método Pechini (modificado de [56]).

Los pasos principales del proceso Pechini modificado para lograr un polvo o película de óxido homogéneo se ilustran en la Figura 11 y se pueden resumir en tres pasos principales.



**Figura 11.** Diagrama de flujo del método Pechini modificado para producir óxidos metálicos complejos (modificado de [57]).

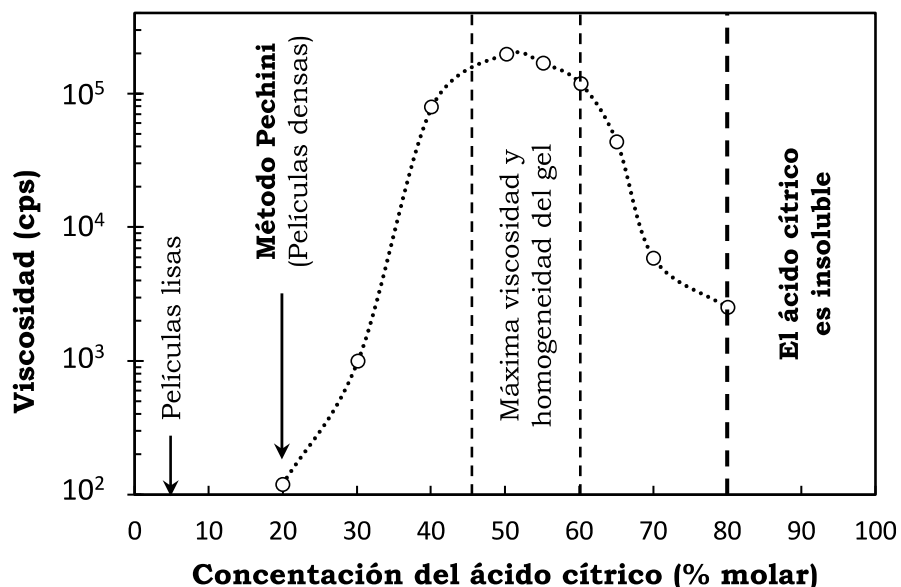
### **Paso 1: Solución acuosa de precursores**

Una solución acuosa estable con los precursores iónicos es primordial para una síntesis química por vía húmeda exitosa. El agente complejante es un ácido polibásico hidroxicarboxílico que forma los quelatos con el ion metálico. Los precursores de los cationes deben ser solubles en agua o en soluciones acuosas con los agentes quelantes; Por lo tanto, los precursores típicos suelen ser hidróxidos, alcóxidos, acetatos, cloruros, citratos y nitratos. El precursor más abundante, económico y altamente soluble para la mayoría de los metales son sus nitratos. La concentración de los cationes normalmente estará en el rango de 0.1 a 1.0 M. Es de primordial importancia que los cationes se mezclen en la proporción estequiométrica correcta para formar la estructura cristalina deseada.

El ácido polihidroxicarboxílico más comúnmente usado es el ácido cítrico sin embargo también se usa el ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, málico y EDTA. El grupo ácido-carboxílico en medio del ácido cítrico es el más ácido debido al poder de extracción de electrones del grupo alfa-OH, por lo tanto, este grupo ácido carboxílico formará los complejos más fuertes. El grado de protonación del ácido cítrico depende del pH, con los tres valores de  $pK_a$  que son 3.13, 4.76 y 6.39.

La mayoría de los metales de transición forman complejos estables con el ácido cítrico y otros agentes quelantes similares. Sin embargo, los cationes básicos como las tierras alcalinas forman complejos débiles. La estabilidad de los complejos depende del pH y la concentración.

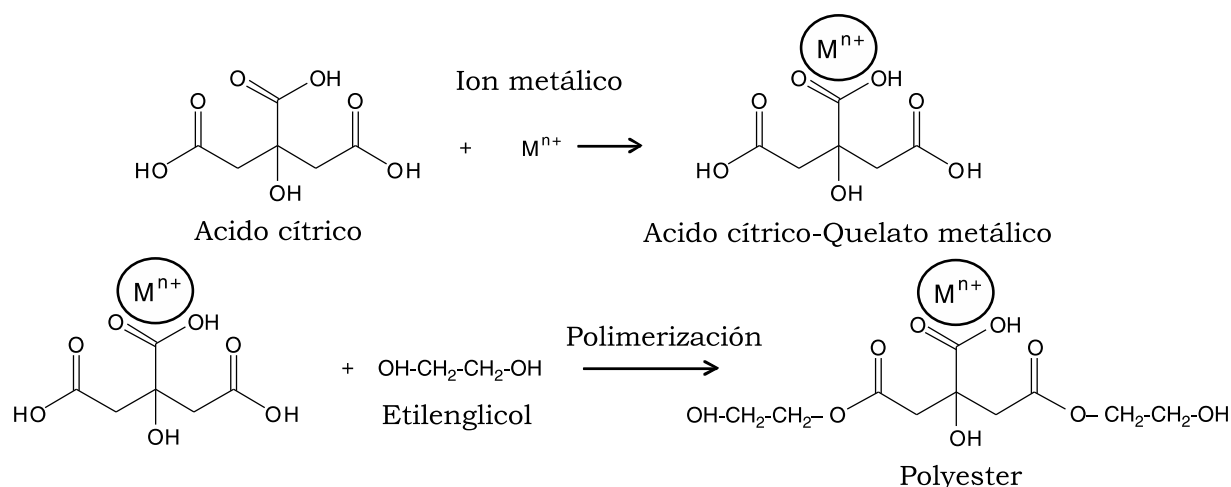
El proceso de síntesis por el método Pechini puede ser refinado por un parámetro particular, la relación molar ( $R_c$ ) entre el ácido cítrico y los iones metálicos. Estudios de TGA-DTA, SEM y DRX de polvos preparados a partir de soluciones de diferentes valores  $R_c = 4.0, 3.3, 2.5$  y  $1.7$ , muestran cualitativamente que los valores de  $R_c$  más altos son deseables para el crecimiento de los cristales, se observa que, a mayores concentraciones del ácido cítrico en el precursor, es más favorable la cristalización y el crecimiento del grano. Por el lado contrario, las concentraciones más altas de iones metálicos llevan a un mayor número de núcleos durante la cristalización, lo que resulta en tamaños de grano promedio más pequeños [57].



**Figura 12.** Diagrama de viscosidad vs solubilidad Ácido Cítrico/Etilenglicol y su efecto en las propiedades del gel (modificado de [56]).

El ácido cítrico (CA) es muy soluble en etilenglicol (EG), lo que origina un amplio rango de proporciones CA:EG para el método de Pechini, y permite ajustar las condiciones de

síntesis para cada sistema en particular, como se ilustra en la Figura 12. La interacción química entre el ácido cítrico y el etilenglicol ocurre a temperatura ambiente sin ningún tratamiento de la solución. Esta interacción no es completa y el equilibrio químico se desplaza fuertemente hacia el ácido cítrico y el etilenglicol libres. La calidad del producto final depende de la medida en que la homogeneidad lograda a escala molecular en la solución se conserve en el proceso de formación de polímeros y la pirolisis de la resina. Para la síntesis de polvos de óxidos la proporción CA:EG en el proceso de Pechini parece estar lejos del valor óptimo, rango de concentración de CA del 50 al 60 % aparenta ser el más apropiado para la preparación de polvos de óxidos complejos, ya que proporciona la viscosidad máxima del gel obtenido. La formación de espuma es un factor adicional que evita la segregación durante la descomposición térmica del polímero. La quema suave garantizaría una temperatura relativamente baja en el interior del precursor y, en consecuencia, un crecimiento del grano relativamente lento. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la formación de ésteres es un proceso reversible [56].



**Figura 13.** Ilustración esquemática de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis por el método Pechini (Modificado de [53]).

## Paso 2: Secado y calentamiento de la solución obtenida y formación de una resina polimérica

La solución acuosa estable de los precursores de cationes y los agentes quelantes preparados en el paso 1 se secan más a temperaturas en el rango de 110-150 °C para eliminar el agua y promover el proceso de polimerización entre el quelato con el ácido polihidroxicarboxílico (ácido cítrico) y el alcohol polihidroxilado (etilenglicol), los detalles de la reacción se ilustran en la Figura 13. La viscosidad aumenta durante la evaporación del agua, y la solución se convierte finalmente en una resina de tipo polimérico sin ningún precipitado. Los cationes básicos pueden precipitarse como nitratos, cloruros, acetatos y citratos del agente quelante durante la evaporación del agua. Después del calentamiento adicional de la resina polimérica, se produce un gran aumento en el

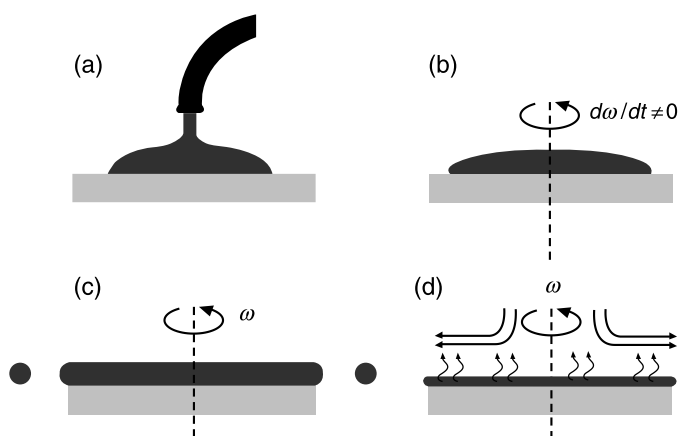
volumen (formación de espuma) debido a la liberación de agua de los quelatos hidratados, la descomposición de los aniones complejos de los precursores, así como la descomposición de los compuestos orgánicos. La formación de espuma reduce la segregación de cationes durante el proceso debido a la formación de largos caminos de difusión en la espuma muy fina formada por el desarrollo de gas. Después del secado y las reacciones, la solución precursora acuosa se convierte en un material precursor esponjoso, voluminoso y quebradizo [57].

### Paso 3: Descomposición del material precursor para obtener un óxido complejo

El tercer paso es la descomposición térmica del material precursor para eliminar la parte orgánica de la resina. La descomposición térmica de la resina generalmente ocurre por encima de 400 °C. Los productos de descomposición normalmente no están identificados y no están bien descritos en la literatura relevante. El material precursor esponjoso primero se convierte en un material amorfo que se cristaliza en un material objetivo de una o varias fases. La temperatura de cristalización depende del sistema, pero puede ser tan baja como 400 °C o tan alta como 1000 °C. La descomposición es exotérmica, lo que puede provocar que la descomposición y la cristalización se produzcan simultáneamente, dificultando la identificación de la temperatura real de cristalización. Durante la preparación de óxidos con cationes muy básicos, la formación de carbonatos intermedios puede ocurrir debido a la disponibilidad de CO<sub>2</sub> de la descomposición de los compuestos orgánicos. Estos carbonatos se pueden descomponer con el calentamiento adicional formando la fase objetivo [57].

#### I.2.9 Deposición de películas (Spin Coating)

La técnica de deposición por Spin Coating es un método para aplicar recubrimientos a partir de precursores líquidos sobre un sustrato giratorio. Un proceso típico consta de cuatro etapas básicas como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Etapas básicas para la fabricación de una película delgada por Spin Coating: (a) deposición del precursor líquido, (b) aceleración, (c) flujo del fluido y (d) evaporación.  $\omega$  es la velocidad angular [58].

EL primer paso consiste en aplica el precursor líquido sobre la parte superior del sustrato. La cantidad de líquido aplicado depende de la viscosidad del líquido y del tamaño del sustrato a recubrir. En la segunda etapa se acelera angularmente el sustrato y como consecuencia el líquido se propaga a través del sustrato por acción de la fuerza centrífuga. La velocidad angular se establece en un valor específico según el grosor de película deseado. En la tercera etapa el sustrato alcanza la máxima velocidad de rotación y el líquido fluye radialmente hacia afuera, el exceso de líquido fluye hacia el perímetro y sale en forma de gotas. En la etapa final, la evaporación del solvente se convierte en el principal mecanismo de disminución en el espesor de la película. El grosor de la película seca ( $L_{film}$ ) con una aproximación de evaporación constante y sin solvente restante al final del proceso se puede escribir como:

$$L_{film} = \left\{ \frac{2\beta_0 (x_A^0 - x_A^I)\tilde{k}}{2} \right\}^{1/3} e^{i\theta} \omega^{-1/2} \quad [14]$$

$$\tilde{k} = \frac{cD_g\rho_A M_A}{RT\rho\beta_g^{1/2}} \quad [15]$$

donde  $\beta_0$  es la viscosidad cinemática;  $x_A^0$  representa la concentración inicial de solvente en el precursor líquido;  $x_A^I$  representa la fracción de masa del solvente que estaría en equilibrio con la fracción de masa de solvente en el gas;  $\omega$  es la velocidad angular;  $c$  denota la relación de viscosidad cinemática y difusividad de masa del gas ambiente;  $D_g$  es la difusividad binaria del disolvente en el gas ambiente;  $\rho_A$  es la presión de vapor del solvente puro a una temperatura  $T$ ;  $M_A$  es el peso molecular del disolvente; y  $R$ ,  $\rho$  y  $\beta_g$  denotan la constante universal de los gases, la densidad del líquido y la viscosidad cinemática del gas ambiente, respectivamente [58], [59].

# CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo se divide en dos secciones principales, la primera describe los equipos y la instrumentación desarrollada para llevar a cabo este proyecto, así como su correspondiente caracterización. En la segunda, se describen los materiales, la metodología y los procedimientos experimentales utilizados para elaborar películas delgadas de  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ , así como su respectiva caracterización estructural, morfológica y su desempeño como sensores de gases.

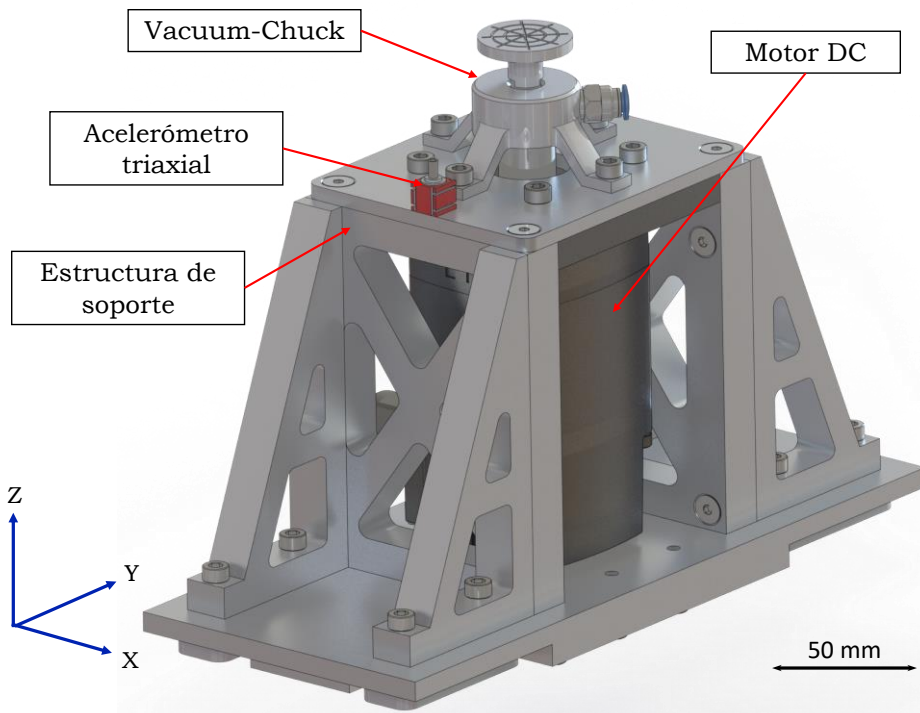
## II.1 Desarrollo instrumental

### II.1.1 Sistema mecánico del Spin Coater

Se desarrollaron los componentes mecánicos de un equipo de Spin-Coating para la deposición uniforme de películas delgadas. Entre los componentes desarrollados están el sistema de sujeción del sustrato (conocido como Vacuum Chuck (VC)) y el de fijación del motor DC del equipo para minimizar las vibraciones y mejorar el rendimiento. Un VC consta de un porta sustratos, un eje perforado que transmite vacío y una cámara estática que sella el eje de vacío. Todos los componentes mecánicos implementados en el equipo de Spin-Coating fueron diseñados en el software CAD SolidWorks®.

El ensamblaje de motor-VC se completa con un motor DC sin escobillas Bodine, serie 22B modelo 3314. Este motor cuenta con un controlador Bodine Electric Company, modelo 3921. Además, se usó una interfaz de control analógico y un módulo de aislamiento de voltaje, Bodine Electric Company modelo 3984. Como se muestra en la Figura 15, el motor se suspendió de una estructura metálica hecha de aluminio 2024-T4. Esta estructura fue diseñada para reducir las vibraciones generadas por el motor durante su funcionamiento.

Para verificar la estabilidad de todo el conjunto, se midieron las vibraciones en la placa que soporta el motor y los elementos de vacío, a diferentes velocidades de rotación. Estas pruebas se realizaron utilizando un acelerómetro Triaxial DeltaTron® Type 4524 y se obtuvo el valor de aceleración en los ejes X, Y y Z. Los datos de aceleración medidos se procesaron en MATLAB® utilizando el siguiente procedimiento. Primero, se filtraron las frecuencias medidas por debajo de 15 Hz para eliminar los valores que no corresponden a los modos de vibración del sistema. Los datos filtrados se integraron dos veces para encontrar los desplazamientos espaciales. Finalmente, se calcularon los valores RMS de la aceleración y los desplazamientos.



**Figura 15.** Estructura de soporte para el Vacuum Chuck y el motor DC.

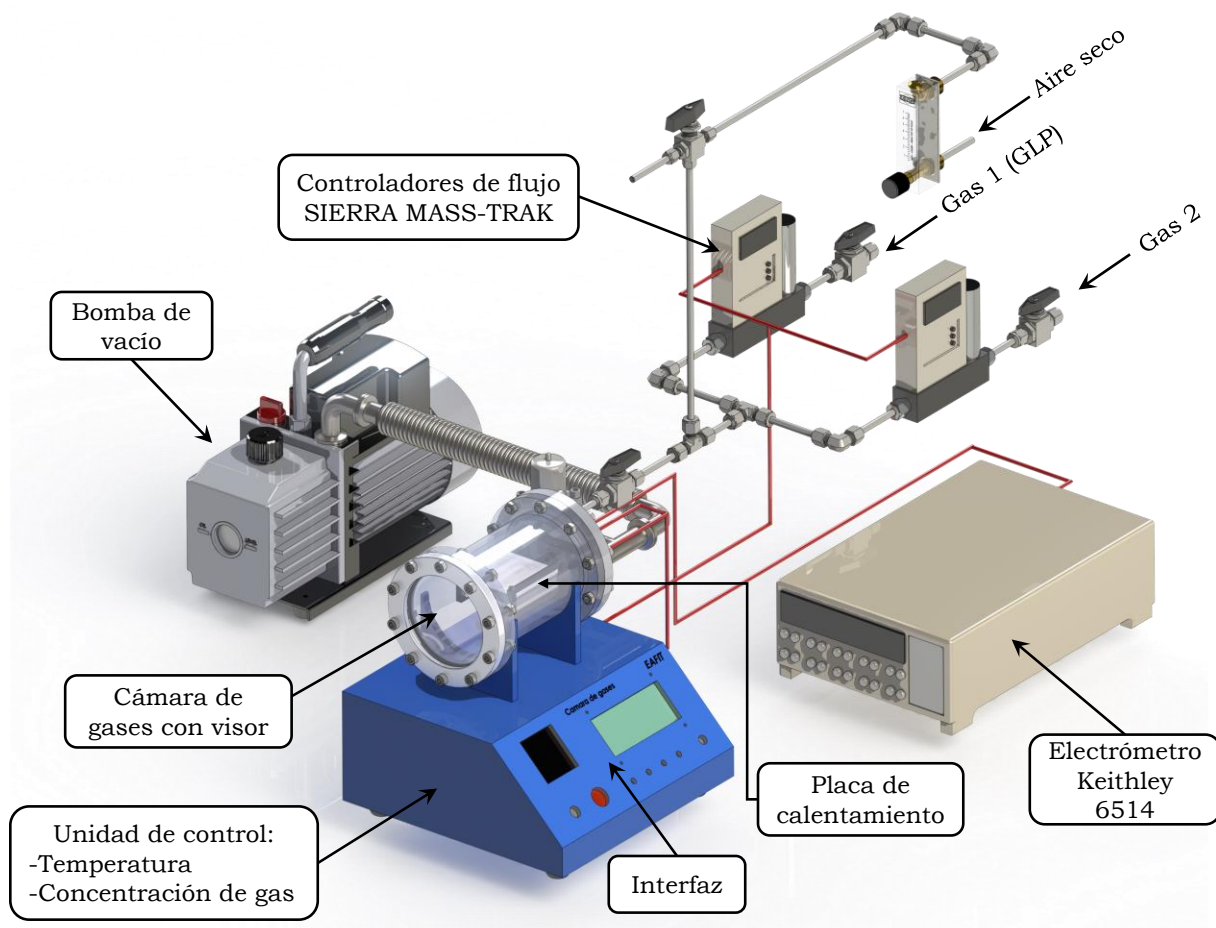
Un factor importante a evitar fue el calentamiento por fricción en el sistema, por lo que las variaciones en la temperatura de la superficie del porta sustratos se midieron con un termómetro infrarrojo compacto FLUKE-62. Estas mediciones se realizaron durante períodos de 4 minutos y a varias velocidades de giro en el rango de 1000 a 8000 RPM. El sistema se dejó enfriar entre cada prueba.

Para verificar las variaciones de diámetro de los ejes de vacío probados, estos se montaron entre dos centro punto y el diámetro se midió utilizando un comparador de caratula digital Mitutoyo Serie 543. Las variaciones en el diámetro de los ejes de vacío deben minimizarse para garantizar un buen acoplamiento con el eje del motor y la cámara de vacío. Las variaciones en el diámetro del eje de vacío también pueden provocar vibraciones debido a la excentricidad y la mala alineación de los otros componentes.

Para la ultima prueba de validación, se depositaron películas de una resina (photoresist) comercial ma-P 1205, a diferentes velocidades de rotación. El espesor y la uniformidad de las películas recubiertas por Spin-Coating en sustratos de silicio de 50 mm se midieron utilizando un reflectómetro Filmetrics F3 Film Thickness Spectral Reflectometer. Los resultados del espesor del photoresist obtenidos a 1000, 2000, 3000 y 4000 RPM se compararon con los datos proporcionados por el fabricante.

### II.1.2 Cámara de prueba de sensores

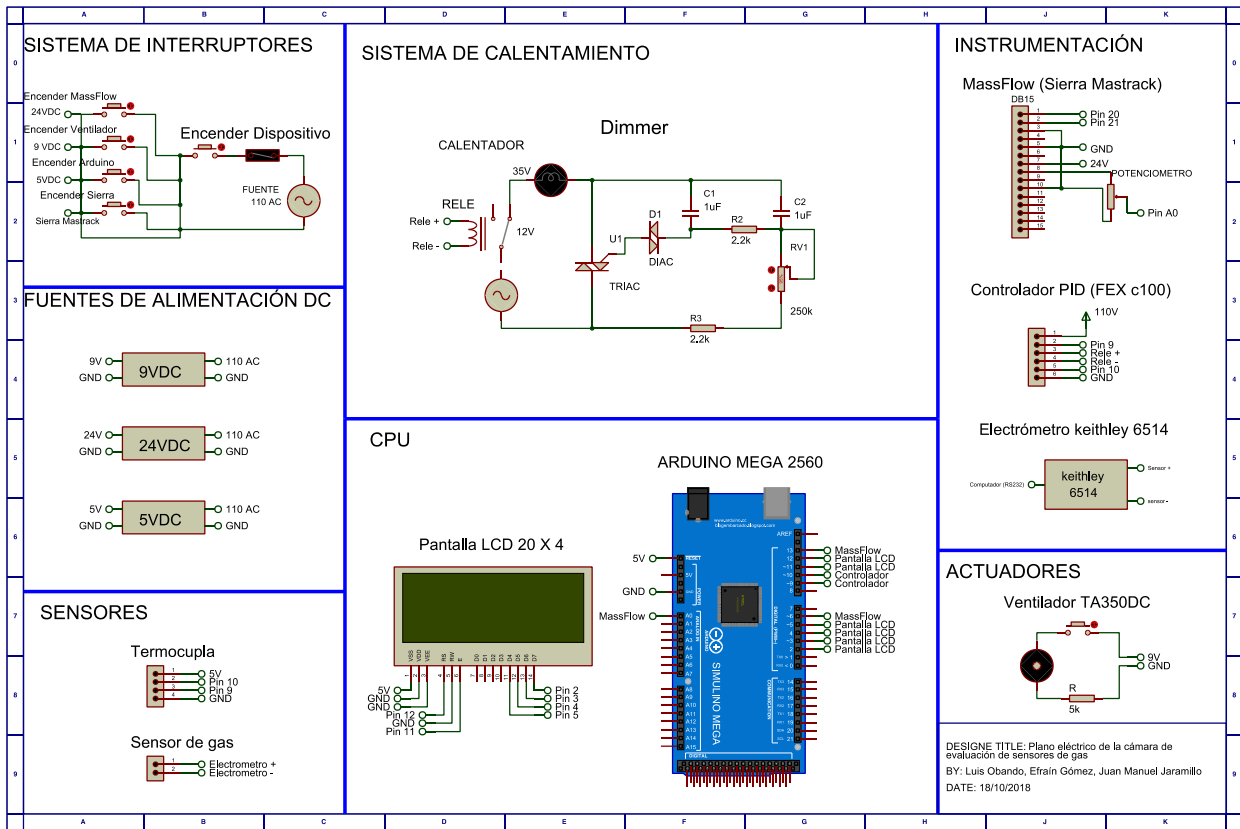
El montaje de prueba fue diseñado y construido para evaluar la respuesta de detección de los materiales sintetizados frente a un gas objetivo, manteniendo control sobre la concentración del gas objetivo y la temperatura del material. El montaje instrumental fue diseñado previamente en el software CAD SolidWorks®. Un esquema de todo el montaje se muestra en la Figura 16.



**Figura 16.** Esquema detallado del montaje instrumental para probar sensores de gases con control de temperatura y concentración de gases.

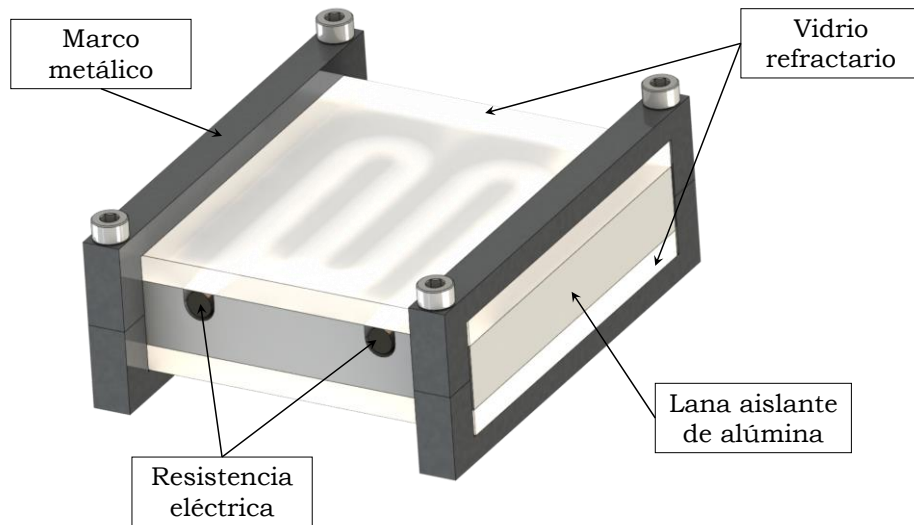
Este consiste en una cámara de aluminio sellada (diámetro 80 mm, volumen total  $\approx 700$  mL) con un visor de vidrio, utilizada para alojar el sensor durante las pruebas, cuenta con puertos de alimentación y adquisición de señales eléctricas, una entrada de gas y una salida con un conector a una bomba de vacío. Para controlar la concentración de gases bajo flujo dinámico, se implementaron un cilindro de aire seco (grado analítico) y uno de GLP (grado comercial) conectados a dos controladores de flujo SIERRA MASS-TRAK modelo 810c, flujómetros y diferentes válvulas.

La electrónica desarrollada para el control y operación del montaje instrumental se divide en 7 subsistemas como se muestra en la Figura 17.



**Figura 17.** Plano eléctrico por secciones del montaje instrumental para la prueba de películas sensibles a gases.

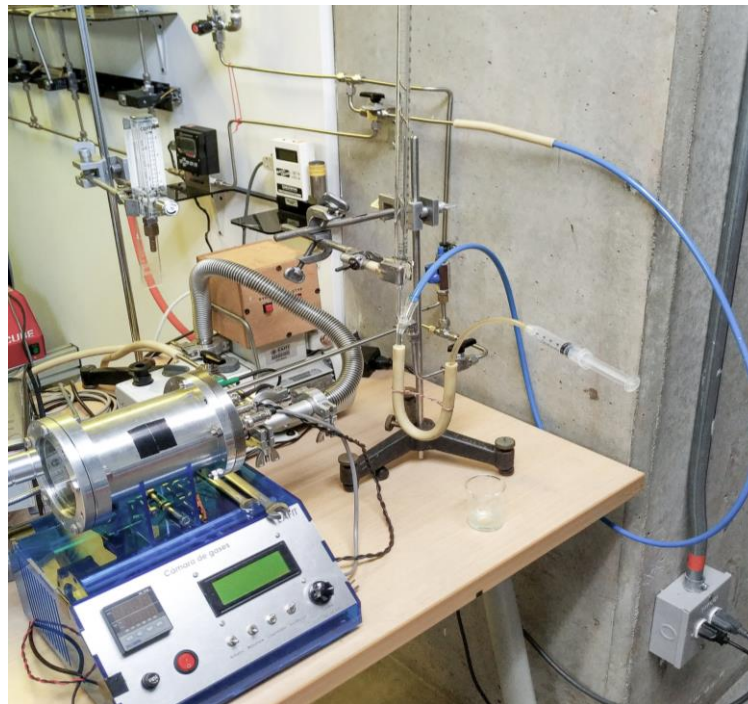
El control de la temperatura fue calibrado con un termopar externo (Extech SDL200 4-Channel Datalogging Thermometer) y las correcciones se muestran en tiempo real mediante un ARDUINO y una pantalla LCD, este último ARDUINO también está encargado de enviar la señal de control a los controladores de flujo y recibir y recibir el voltaje que se asocia a un flujo en SCCM (de la sigla en inglés: Standard Cubic Centimeter per Minute). El control de temperatura en la cámara se realiza mediante una placa térmica diseñada a medida, esta consta de una resistencia eléctrica entre dos placas de vidrio refractario y lana aislante de alúmina (ver Figura 18). La placa térmica está conectada a un controlador PID REX-c100 y a un circuito Dimmer encargado de bajar el voltaje AC que se suministra a la resistencia eléctrica. Se empleó un electrómetro KEITHLEY 6514 conectado a una computadora mediante un puerto serial RS 232 para la adquisición de señales del sensor de gases.



**Figura 18.** Esquema de la placa térmica al interior de la cámara de gases.

### II.1.3 Calibración de la cámara de gases

La primera etapa de este proceso consistió en hacer una calibración análoga a los equipos de medición de flujo, para esto se realizó un montaje en el que se hace pasar gas a una bureta durante un minuto y se mide el volumen desplazado con una burbuja de jabón, el montaje se muestra en la Figura 19.



**Figura 19.** Montaje experimental de la calibración análoga del MassFlow y del flujómetro.

La segunda etapa de calibración consistió en colocar un sensor comercial (MQ-6) dentro de la cámara para medir la concentración de GLP y verificar si lo que el sensor indica corresponde con la cantidad de GLP que se estaba inyectando dentro de la cámara. La validación de la cámara de gases terminó con una prueba de hermeticidad utilizando dos bombas de vacío, verificando en que tiempo se alcanzaba una presión absoluta de 0.1 Torr.

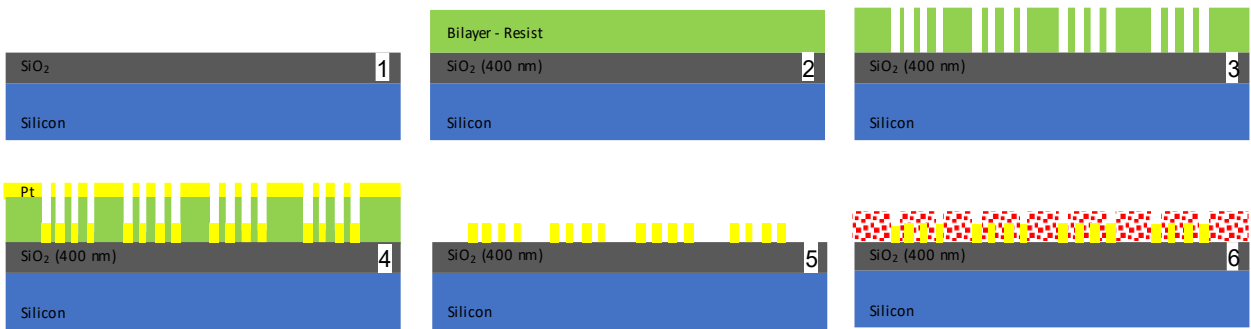
## **II.2 Deposición de electrodos interdigitados de platino sobre sustratos de silicio**

Para medir la resistencia eléctrica de las películas se llevaron a cabo dos procedimientos diferentes, el primero descrito en esta sección con electrodos de platino sobre obleas de silicio y un segundo procedimiento con pasta de plata y sustratos de vidrio, que se explica en la sección II.3.3

Los procedimientos litográficos para la deposición de los electrodos interdigitados de platino se realizaron en colaboración con el estudiante de posdoctorado Chrystian Posada Arbeláez en la Universidad de Chicago en EE UU.

Para medir la resistencia de la película se fabricaron electrodos interdigitados de platino en obleas de silicio de 100 *mm* de diámetro. Previo a la deposición de los electrodos, cada oblea fue sometida a un proceso de limpieza tipo RCA 1, que es un estándar para remover residuos orgánicos en obleas de silicio, este consiste en un baño con 5 partes de agua desionizada, 1 parte de  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 28% y una parte de  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 30%, a 70 °C durante 15 minutos, seguido de un baño a temperatura ambiente de 30 partes de agua desionizada y una parte de  $\text{HF}$  - 49%. Para finalizar una limpieza en agua desionizada. En el primer baño se oxida una capa delgada de Si, en el segundo baño se remueve esta capa llevando consigo los contaminantes.

Terminado el proceso de limpieza, cada oblea fue cubierta con una película de dióxido de silicio de 330 *nm* crecida por oxidación térmica a 1050 °C. Se utilizó el método de lift-off para transferir el platino a las obleas de silicio y la fotolitografía se llevó a cabo usando un proceso denominado de doble capa. La Figura 20 describe el proceso empleado en la fabricación de los electrodos de platino.



**Figura 20.** Proceso empleado en la microfabricación de los electrodos de Pt. (1) Crecimiento de una película de dióxido de silicio por oxidación térmica (2) Spin-Coating de las resinas fotosintéticas (3) Exposición de la resina fotosintética con el diseño de los electrodos de platino. (4) Revelado del diseño en las resinas fotosintéticas. (5) Sputtering de las películas de Pt (6) deposición de las películas de ferrita tipo espinelas por el método de Spin-Coating.

Para el proceso de doble capa, se utilizó una resina LOR-3A como la capa de mayor solubilidad y resina AZ MiR 703 como la capa de menor solubilidad. Ambas resinas fueron depositadas por Spin-Coating durante 45 segundos a 3500 rpm. Para controlar su solubilidad, la resina LOR-3A fue horneada a 180 °C por 5 minutos y la resina AZ MiR 703 fue horneada a 115 °C por 90 segundos. La resina fotosintética fue expuesta usando un láser de 375 nm, el cual fue utilizado para plasmar de forma directa el diseño de los electrodos en la resina, sin el uso de una fotomáscara. Al final de la fabricación, los electrodos no presentaron continuidad eléctrica entre ellos, indicando que en efecto correspondían a dos estructuras metálicas independientes. El espesor, perfil y tamaño de los electrodos fue caracterizado por SEM.

### II.3 Síntesis Sol-Gel y deposición por Spin-Coating

La síntesis se realizó mediante el método Sol-Gel de Pechini. Los reactivos utilizados como materia prima fueron: Nitrato de níquel hexahidratado [ $Ni(NO_3)_2 - 6H_2O$ ], nitrato de estroncio [ $Sr(NO_3)_2$ ], nitrato de hierro nonahidratado [ $Fe(NO_3)_3 - 9H_2O$ ], etilenglicol [ $C_2H_6O_2$ ] y ácido cítrico [ $C_6H_8O_7$ ], todos de la marca MERK y una pureza del 99.9%. Se preparan soluciones del sistema  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  (con  $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ). La relación molar iones metálicos/ácido cítrico/etilenglicol seleccionada fue de 1/2/6 respectivamente, se tuvo especial cuidado en esta parte para mantener las relaciones estequiométricas correctas y permitir así que se formara la estructura cristalina deseada. En la Tabla 8 en los Anexos se muestra un ejemplo de los cálculos de todos los reactivos para la síntesis Sol-Gel.

Inicialmente el nitrato de níquel, el nitrato de estroncio, y el nitrato de hierro se disuelven por separado en soluciones de ácido cítrico caliente (50 °C) y se agitan magnéticamente

durante 1 hora para permitir que se ionicen las sales y se formen los quelatos metálicos con el ácido cítrico. A continuación, se agrega etilenglicol gota a gota, se eleva la temperatura hasta 80 °C y se agita magnéticamente hasta evaporar el 50% de agua de la solución inicial, en esta etapa ocurre la polimerización por hidrólisis o esterificación que lleva a un incremento en la viscosidad. La solución resultante es de un color marrón rojizo transparente.

### **II.3.1 Pruebas reológicas del precursor líquido Sol-Gel**

Dado que la viscosidad de este precursor es un parámetro importante para la deposición por Spin-Coating, se realizó un estudio preliminar de viscosidad dinámica, para esto se hicieron pruebas evaporando diferentes porcentajes de la solución inicial: 0, 25, 50 y 75 %. La evaporación del solvente en la solución lleva a un aumento en la concentración de los reactivos, así como un aumento en el grado de polimerización por esterificación del ácido cítrico y el etilenglicol. Los ensayos de viscosidad dinámica se realizaron en un reómetro de torque Thermo Scientific, variando la tasa de cizalla desde 20 a 1500  $s^{-1}$ .

### **II.3.2 Deposición por Spin-Coating**

Una vez preparado el precursor líquido se procedió a realizar la deposición de las películas delgadas por Spin Coating. Los sustratos seleccionados fueron: obleas de silicio (100) con los electrodos interdigitados, obleas de silicio (100) sin electrodos para las pruebas de caracterización (DRX, AFM y SEM) y en sustratos de vidrio para las pruebas de sensibilidad al GLP. Previo a la deposición, los sustratos de silicio se sometieron a un proceso de limpieza RCA-1, descrito anteriormente y los sustratos de vidrio se limpiaron en un baño de 10%  $KOH$ , 20 %  $H_2O_2$  10 % etanol y agua desionizada a 50 °C durante 10 minutos para remover residuos orgánicos.

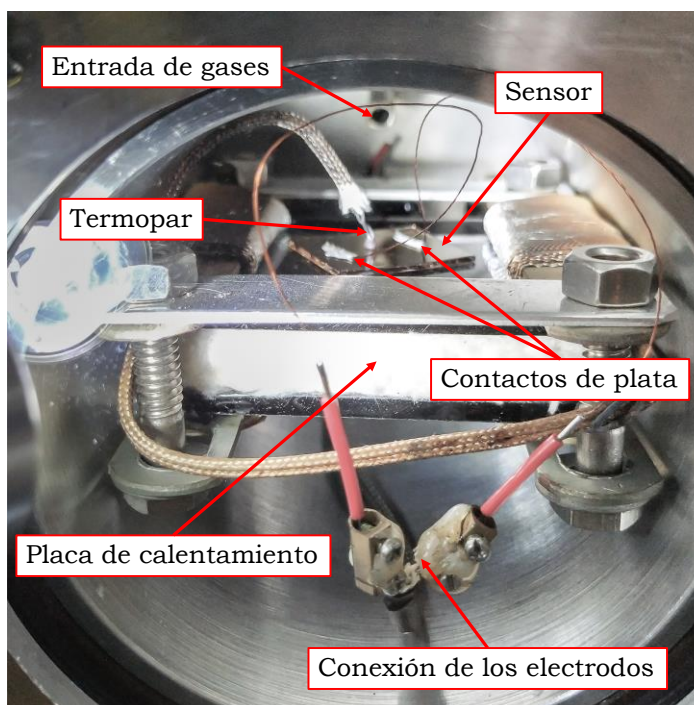
Al momento de realizar los recubrimientos, los precursores líquidos se pasaron a través de un filtro de jeringa de Politetrafluoroetileno (PTFE) con un diámetro de poro de 0.20  $\mu m$ , para eliminar partículas de polvo o suciedad. La velocidad y el tiempo de rotación fueron de 3000 RPM y 30 segundos para todos los recubrimientos, después de aplicar cada capa, los sustratos se llevaron a un horno de convección a 120 °C durante 10 minutos para evaporar el solvente. Una vez que se aplicaron las capas deseadas, se llevaron los sustratos a diferentes tratamientos térmicos entre 500 y 800 °C, en estos tratamientos la tasa de ascenso de temperatura se estableció en 15 °C/ $min$  y el tiempo de sostenimiento en 40 minutos.

### **III.1.1 Deposición de electrodos de pasta de plata**

Para medir la resistencia eléctrica de las películas de  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  depositadas sobre vidrio, se depositó sobre estas dos franjas a los extremos de una suspensión coloidal de plata de secado rápido de la marca SPI, a estas franjas se adhirieron 2 cables de cobre trenzados, finalmente se llevó a un tratamiento a 200 °C para fijar la plata y mejorar la conductividad eléctrica de esta.

## II.4 Prueba de los sensores

En la Figura 21 se muestra el montaje instrumental al interior de la cámara de gases, el sensor se ubica en el centro de la placa de calentamiento, sostenido por el termopar, los electrodos del sensor se conectan a los cables al interior de la cámara que luego llevan al electrómetro para la medición de la resistencia eléctrica.



**Figura 21.** Montaje instrumental de prueba de los sensores al interior de la cámara de gases de gases.

Al iniciar los ensayos, la cámara de flujo se purgó realizando vacío hasta una presión  $0.1 \text{ torr}$ , seguido de un flujo de aire seco (grado analítico) a  $5 \text{ l/min}$  durante 5 minutos, esto para eliminar la humedad o impurezas en la cámara. Luego, la temperatura del sensor se incrementó hasta el valor de operación a una velocidad relativamente lenta ( $\approx 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ) para evitar choques térmicos en la película. Los sensores se mantuvieron a la temperatura de funcionamiento durante al menos 15 minutos antes de la prueba, para acondicionar la película de detección. Una vez que se acondicionó a la temperatura de operación, las pruebas comenzaron con la activación del electrómetro para comenzar a adquirir datos con el paquete del software ExcelINX (V2.0) proporcionado por KEITHLEY. La tasa de adquisición de datos se estableció en  $3.2 \text{ Hz}$ . Los primeros cinco minutos de cualquier prueba involucraron el flujo de aire seco hacia la cámara para establecer la línea base de resistencia y evitar la transitoriedad inicial en respuesta. Después de iniciada la prueba, el caudal de aire seco se redujo a  $2 \text{ l/min}$  mientras se introducía GLP (grado comercial) a un flujo de  $2 \text{ SCCM}$  para producir  $1000 \text{ ppm}$  de GLP,

3 SCCM para 1500 ppm y 4 SCCM para producir 2000 ppm de GLP en la cámara de gas. Esto dio lugar a una reducción de la resistencia del sensor a un nuevo valor hasta que se alcanzó un valor relativamente estable. La resistencia de la película generalmente alcanzó una condición equilibrada en 1-2 minutos. Una vez que se estableció el bajo valor de resistencia, el flujo de GLP se redujo a cero. Después de este paso, se recuperó la resistencia original en aire seco. Después de que se completaron las pruebas, el sensor se enfrió a condiciones ambientales.

## II.5 Análisis de respuesta del sensor

Se seleccionaron dos criterios de rendimiento para monitorear en función de los tratamientos térmicos y la composición de las películas: sensibilidad y respuesta en el tiempo. No se realizaron experimentos de estabilidad y selectividad para este proyecto con el fin de limitar el espacio paramétrico del estudio. La sensibilidad ( $S$ ) de las películas se midió utilizando la ecuación [1]. La respuesta de tiempo ( $\tau$ ) se evaluó como el tiempo necesario para alcanzar un valor del 90% de ( $R_g$ ) en estado estable.

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_g} \times 100\% \quad [1]$$

Para el procesamiento de los datos se desarrolló un algoritmo en MATLAB que evalúa la sensibilidad y los tiempos de respuesta y recuperación. Este algoritmo extrae los datos y calcula inicialmente ( $S$ ), para mejorar la calidad de la señal se filtraron los datos con un filtro IIR tipo Chebychev II, el cual solo permite pasar las bajas frecuencias de la señal y elimina las frecuencias altas producidas por ruido eléctrico. Posteriormente, evalúa la derivada de la señal con respecto al tiempo para encontrar los puntos de inflexión de la señal, estos corresponden a los tiempos en los que se activa el flujo de GLP (GAS-ON) a la cámara de gases y cuando se detiene el flujo de GLP (GAS-OFF).

## II.6 Metodología experimental

Un diseño de experimentos (DDE) es una metodología experimental que permite investigar los efectos de las variables de entrada de un proceso (factores) sobre una variable de interés (respuesta) y, si existe influencia de algún factor, lograr cuantificar dicha influencia [60].

En este proyecto se decidió utilizar inicialmente un diseño experimental ( $3 \times 2^4$ ) con punto central, tomando las variables más influyentes reportadas en la literatura para este tipo de procesos de síntesis y evaluación de respuesta de las películas. La variable a medir fue la sensibilidad máxima  $S$ . En la Tabla 4 se resume el diseño de experimentos que se realizó. Se utilizó este diseño experimental debido a que permite evaluar el efecto de las

variables principales y descartar las variables que no son significativas, además, como la sensibilidad respecto a la temperatura presenta un comportamiento no lineal, se tomaron más datos de la temperatura para reconstruir la curva y encontrar el máximo de esta.

**Tabla 4.** Tratamientos y niveles del diseño experimental.

<b>Tratamiento</b>	<b>Niveles</b>		
	<b>Mínimo</b>	<b>Central</b>	<b>Máximo</b>
<b>(A)</b> Balance Sr:Ni	0.2	0.5	0.8
<b>(B)</b> Concentración de gas (ppm)	1000	1500	2000
<b>(C)</b> Tratamiento térmico (°C)	500	575	650
<b>(D)</b> # Capas	1	5	9
<b>(E)</b> Temperatura de ensayo (°C) *	100	200	300

\* Los tres niveles de este tratamiento se evaluaron en cada ensayo

Debido a diferentes problemas encontrados en la integración entre las películas delgadas y los sustratos de silicio con electrodos de platino, este diseño de electrodos no se incluye en el diseño experimental. Los problemas de incompatibilidad se discuten en la sección de resultados.

## II.7 Pruebas de caracterización de las películas delgadas

Se realizó una caracterización morfológica y estructural de los recubrimientos depositados; con el fin de encontrar la influencia de los distintos parámetros descritos en la Tabla 5 sobre las propiedades de cada uno de los recubrimientos sintetizados.

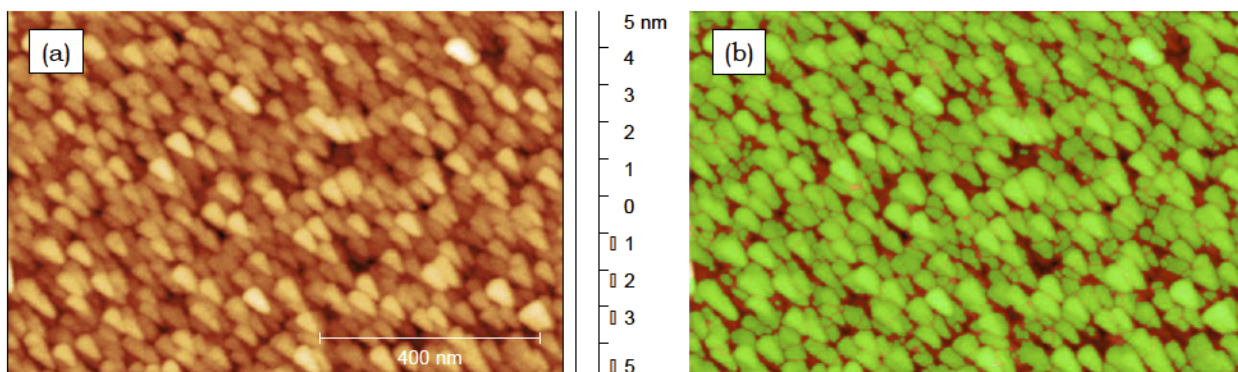
**Tabla 5.** Nomenclatura de los recubrimientos depositados sobre silicio para su caracterización.

<b>Tratamiento Térmico (°C)</b>	<b>Proporción de Estroncio</b>		
	20%	50%	80%
500	2SN500	5SN500	8SN500
650	2SN650	5SN650	8SN650
800	2SN800	5SN800	8SN800

### II.7.1 Propiedades morfológicas

Las propiedades morfológicas de la superficie de los recubrimientos se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés: “Scanning Electron Microscopy”) utilizando un dispositivo Phenom G2, en el cual se tomaron imágenes a 500 aumentos sobre 3 a 5 diferentes zonas de los primeros recubrimientos, tratando de abarcar la mayor área posible de cada superficie a analizar, con el objetivo de comprobar la homogeneidad y adherencia de estos. Para un análisis más detallado de la morfología de los recubrimientos y su sección transversal, se tomaron imágenes SEM con un equipo FEI Quanta 650 FEG a 50 000, 65 000, 135 000, 160 000 y 320 000, aumentos sobre 3 a 5 diferentes zonas de los recubrimientos finales.

Por otra parte, los tamaños de grano se evaluaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés: “Atomic Force Microscopy”) con un equipo Dimension Icon AFM, operando en modo contacto. Para encontrar el tamaño de grano se utilizó la herramienta “Mark grains by watershed” del software Gwyddion, que delimita los granos con una máscara como se muestra en la Figura 22 y permite realizar medidas sobre cada grano marcado.



**Figura 22.** Procesamiento de las imágenes por AFM para medir el tamaño de grano, (a) sin máscara, (b) con máscara en color verde.

### II.7.2 Propiedades estructurales

La estructura cristalina de los recubrimientos se analizó mediante Difracción de Rayos X (DRX). A través de DRX se estudiaron las fases presentes en los recubrimientos utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean con un ánodo de cobre con radiación  $K\alpha$  (1.5405 Å) y  $K\beta$  (1.5444 Å), operando la técnica en modo de haz por ángulo rasante debido al pequeño espesor de los recubrimientos. Los espectros obtenidos se confrontaron con la información provista por las bases de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Powder Diffraction File (PDF) y Crystallography Open Database (COD).

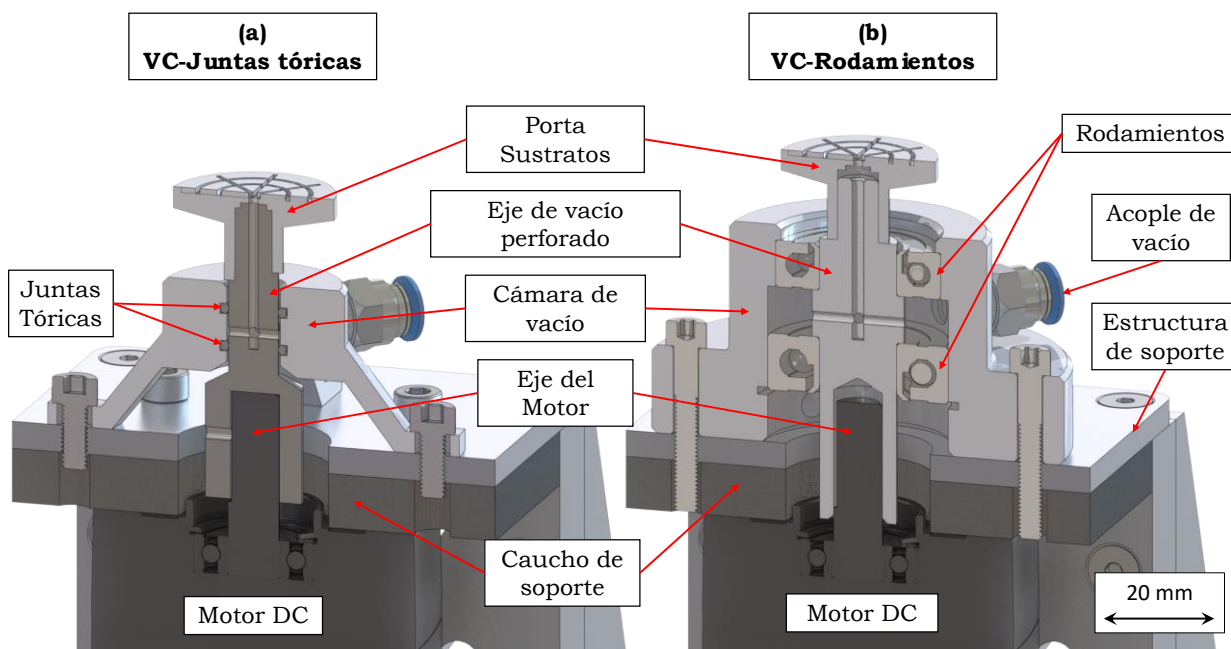
# CAPÍTULO III: RESULTADOS

El presente capítulo describe los resultados de los experimentos propuestos en el Capítulo II de este documento. Inicialmente se presentan los equipos instrumentales desarrollados y se analizan sus respectivas pruebas de validación. Luego se presentan los resultados de la caracterización de las películas, como SEM, AFM, DRX y los resultados de la deposición de los electrodos de platino. Finalmente, se presentan los resultados derivados de las pruebas de sensibilidad a GLP realizados siguiendo la matriz experimental definitiva.

## III.1 Instrumentación

### III.1.1 Sistema mecánico del Spin Coater

Un elemento importante en los equipos de Spin-Coating es el mecanismo de sujeción de los sustratos o Vacuum-Chuck (VC), este debe transmitir el torque desde el motor y generar la menor cantidad de vibraciones posible. Un VC debe funcionar con diferentes geometrías y tamaños de sustrato, debe facilitar el mantenimiento y el intercambio de componentes. De acuerdo con estos requisitos, se diseñaron dos sistemas de Vacuum-Chuck (VC). Las vistas en corte 3D de los diseños considerados se presentan en la Figura 23 (a) y (b).



**Figura 23.** Vista en corte 3D del diseño de los sistemas VC, (a) sellado con juntas tóricas, (b) sellado con rodapiamientos.

Como se muestra en la Figura 23, ambos VC consisten en un eje con paredes perforadas (eje de vacío), una cámara de vacío, un porta sustratos y un acople para vacío. La cámara de vacío y el eje del motor están acoplados mecánicamente al eje de vacío. La función del eje de vacío es transferir el par del motor al porta sustratos y mantener el sustrato en su lugar utilizando vacío.

En el diseño que se muestra en la Figura 23-(a), el eje de vacío está sellado y alineado con el eje del motor por dos juntas tóricas. En el diseño que se muestra en la Figura 23 (b), el eje está alineado y sellado por rodamientos en lugar de juntas tóricas. La sección del eje ubicada entre las juntas tóricas, o rodamientos, tiene orificios para permitir el flujo de aire desde el porta sustratos a la cámara de vacío. En el VC-juntas tóricas, el eje de vacío se fabricó en acero INOX AISI 304 y se utilizó aluminio 2024-T4 para todos los demás componentes. En el VC-rodamientos todas las piezas se fabricaron en AISI 1045. Para mejorar el acabado superficial y las tolerancias, todas las piezas se fabricaron utilizando maquinado CNC.

### III.1.2 Pruebas de validación del Spin Coater

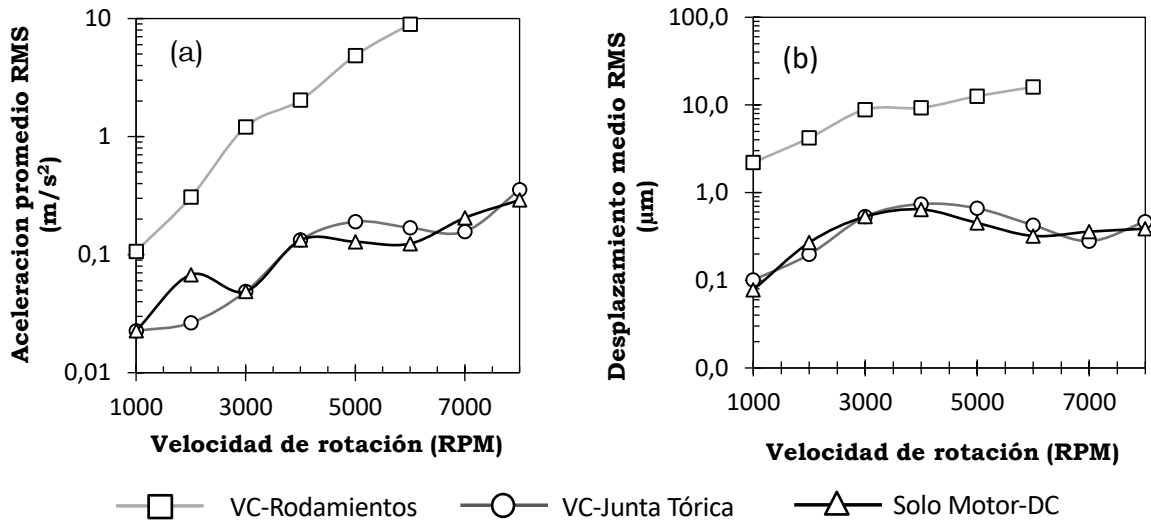
Para lograr un comportamiento de baja vibración, se requiere una alineación perfecta entre el eje de vacío, el eje del motor y la cámara de vacío. La Tabla 6 resume las variaciones en el diámetro ( $\Delta\bar{\theta}$ ) y su desviación estándar ( $\sigma$ ), en diferentes regiones de los ejes de vacío.

**Tabla 6.** Variaciones en el diámetro de los ejes de vacío maquinados.

<b>Eje de vacío</b>	<b>VC-Junta tórica</b>			<b>VC-Rodamientos</b>		
<b>Región</b>	Acople motor	Junta tórica	Porta sustratos	Acople motor	Contacto rodamientos	Porta sustratos
$\Delta\bar{\theta} (\mu m)$	8.5	38	35	22	138	55
$\sigma$	1	11	11	3	6	34

Una comparación de las variaciones del diámetro, indica que el diseño que usa juntas tóricas se ajusta mejor a los parámetros de diseño, para las diferentes regiones de los ejes de vacío. Este está dentro de un rango IT9 del sistema de límites ISO y se ajusta mejor a las tolerancias fundamentales. Por otro lado, el diseño que utiliza rodamientos cae en una un rango de tolerancia IT11. Esto se debe al proceso de fabricación de ambos ejes. La fabricación del eje con rodamientos requiere desmontar la pieza de la máquina CNC varias veces, mientras que el diseño con juntas tóricas se puede fabricar en una sola operación.

La mala alineación mecánica entre estos componentes amplificaría las vibraciones generadas por el motor. Las vibraciones superiores a unos pocos micrómetros conducirían a no uniformidades en el grosor de las películas recubiertas por Spin-Coating. La Figura 24 muestra la aceleración y el desplazamiento medidos de los dos diseños de VC probados.



**Figura 24.** Las vibraciones en función de la velocidad de rotación de los diferentes diseños de VC. (a) aceleración promedio, (b) desplazamiento promedio.

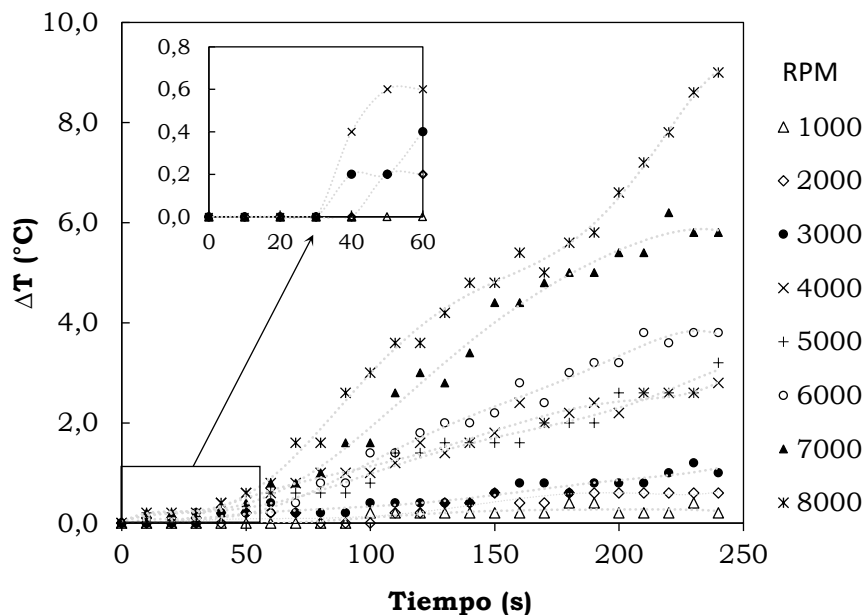
Como se ve en las Figura 24 (a) y (b), el VC que utiliza los rodamientos tiene valores RMS de aceleración y desplazamiento un orden de magnitud mayor que el diseño de VC que usa juntas tóricas. También se puede ver que las vibraciones medidas para el motor DC solo, están en el mismo rango que las vibraciones medidas para el VC con juntas tóricas. Estas variaciones están en el rango de  $0.02 m \cdot s^{-2}$  a 1000 RPM y  $0.35 m \cdot s^{-2}$  a 8000 RPM. Este resultado indica que se logra un acoplamiento y una alineación perfectos entre el eje del motor y el VC de vacío para el diseño que se utiliza con juntas tóricas.

Los máximos de la Figura 24 (a) puede explicarse en parte por a las frecuencias naturales de vibraciones del motor, estas frecuencias se encontraron en 33.3 Hz y 66.6 Hz, que corresponden a 2000 y 4000 rpm RMP, respectivamente. Cuando el motor se acopla a los diferentes VC, la masa del sistema cambia, desplazando así las frecuencias naturales del conjunto. En el caso del VC-Juntas tóricas, estas frecuencias naturales conducen a un máximo en la aceleración promedio RMS alrededor de 5000 rpm RMP, que corresponde a 83.3 Hz.

En el caso del VC con rodamientos, este sistema es más pesado y rígido que el VC con juntas tóricas. En consecuencia, tiene un mayor momento de inercia, como resultado, el VC con rodamientos tiene vibraciones de mayor magnitud.

Otro factor influyente en la diferencia de la magnitud de vibración es el material blando de las juntas tóricas, que amortigua parte de las componentes radiales de la aceleración, reduciendo las vibraciones y minimizando la desalineación con respecto al eje del motor. Este efecto de amortiguación para el diseño de VC-Junta tórica se observa también en las curvas de desplazamiento (Figura 24 (b)). Se encontró un desplazamiento máximo para el VC-Junta tórica de  $0.7 \mu\text{m}$  alrededor de 4000 RMP, lo que concuerda con el desplazamiento máximo medido también para el sistema de solo motor. En general, los desplazamientos medidos solo para el motor y para el sistema de VC-Junta tórica difieren en menos de  $0.1 \mu\text{m}$ . Mientras tanto, los desplazamientos para el VC con rodamientos son entre  $2.2$  y  $16 \mu\text{m}$  más grandes que los del sistema de motor solamente. Por lo tanto, es posible concluir que el diseño de la VC-Junta tórica es mucho mejor para el Spin-Coater. A partir de aquí, el diseño de VC rodamientos se descartó y el análisis se refiere al diseño de VC-Juntas tóricas.

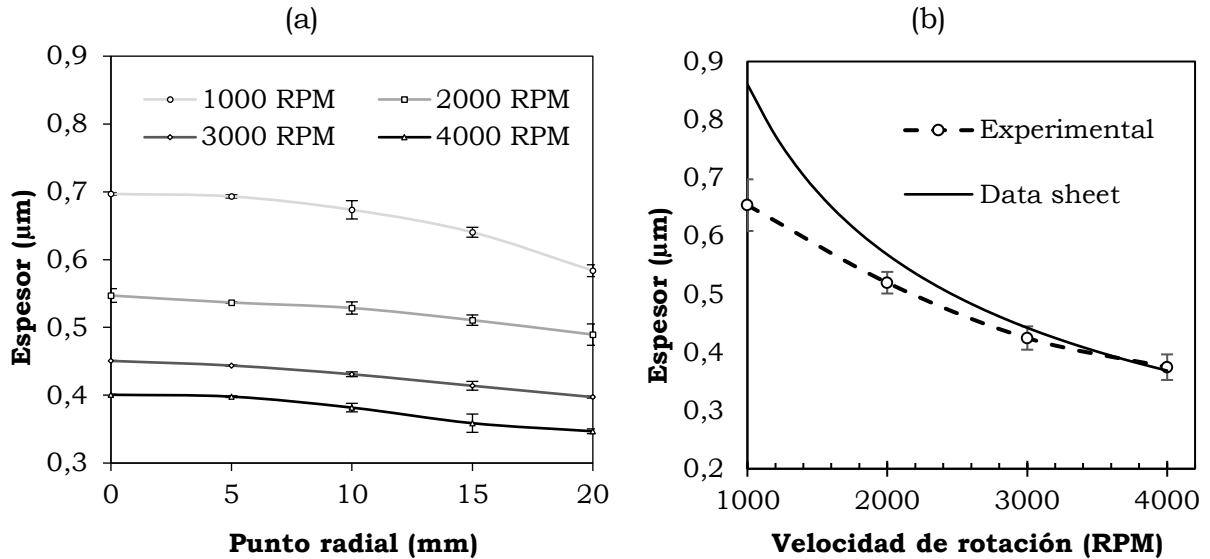
La Figura 25 muestra la variación en la temperatura de la superficie del porta sustratos en función del tiempo de operación y la velocidad de rotación. La variación de temperatura se presenta como un  $\Delta T$ , calculado con respecto a una temperatura ambiente de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas medidas proporcionan información sobre la fricción en el conjunto, que ocurre principalmente entre el eje de vacío y las juntas tóricas. La rugosidad de la superficie se midió en esta sección del eje, el valor fue de  $1.8 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . Cae en el grado N7 de la norma ISO de rugosidad, que es un valor adecuado para un sello dinámico.



**Figura 25.** Aumento de temperatura en el porta sustratos en función del tiempo y la velocidad de rotación.

Como se presenta en la Figura 25, el aumento en la temperatura del porta sustratos está por debajo de 1 °C para todas las velocidades de rotación y para tiempos de operación de hasta 60 segundos. Por lo tanto, no se espera que el calentamiento en esta pieza tenga un efecto significativo en las películas depositadas con el Spin-Coater.

La ultima prueba de validación muestra la homogeneidad en el espesor de diferentes recubrimientos de una resina comercial, medidos desde el centro hasta los bordes de las obleas de silicio, estos resultados se resumen en la Figura 26 (a) y (b).



**Figura 26.** Variación del espesor de la fotorresistencia, (a) en función del punto radial, (b) en función de la velocidad de rotación.

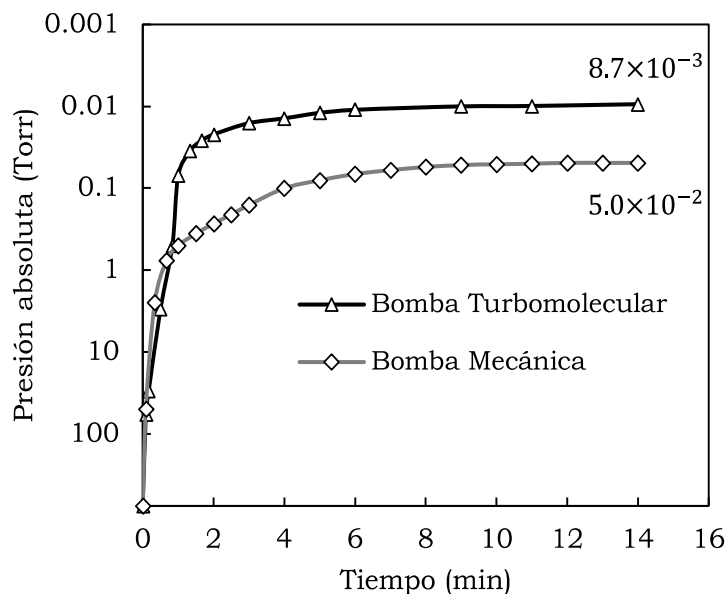
La Figura 26 (a) muestra la dependencia radial del espesor de recubrimiento para diferentes velocidades de rotación. Para todas las velocidades de rotación probadas, se encontró un mayor espesor en el centro de los sustratos y que este disminuye al acercarse al borde de la oblea. En general, las diferencias de grosor entre el centro y los bordes de la oblea están por debajo de 50 nm. Esta tendencia en la variación del espesor a través de sustratos circulares se ha reportado anteriormente [61–64].

Además, la Figura 26 (b) muestra el espesor en función de las velocidades de rotación. Cuando los datos experimentales se comparan con la curva informada por el fabricante, se observa una buena coincidencia para los recubrimientos realizados en el rango de 3000 a 4000 rpm. Se observa una mayor desviación a velocidades más bajas (1000 - 2000 rpm). Como se discutió anteriormente, el control de las vibraciones del Spin-Coater están bien, dentro de las especificaciones. Por lo tanto, se cree que estas desviaciones de los datos del fabricante se deben a los cambios sufridos por la resina a lo largo del tiempo, incluida la evaporación de los disolventes, la degradación de los componentes activos y los cambios en el contenido de sólidos de la solución.

No obstante, el fabricante de la resina ma-P 1205 recomienda realizar los recubrimientos a velocidades de rotación entre 3000 y 4000 RPM. Para estas condiciones, los espesores de la resina comercial medidos concuerdan con los reportados por el fabricante. Por ejemplo, a 3000 RPM, el grosor de la resina medido es de  $0.42 \pm 0.02 \mu\text{m}$ , mientras que el valor reportado por el fabricante es de  $0.44 \mu\text{m}$ .

### III.1.3 Montaje instrumental para la caracterización de los sensores

Se realizaron 2 pruebas principales para confirmar el correcto funcionamiento del montaje, la primera fue una prueba de hermeticidad y la segunda una prueba de calibración y respuesta. La Figura 27 muestra los resultados de la prueba de hermeticidad, en la cual se grafica el vacío (Torr) vs el tiempo de funcionamiento de dos bombas de vacío.

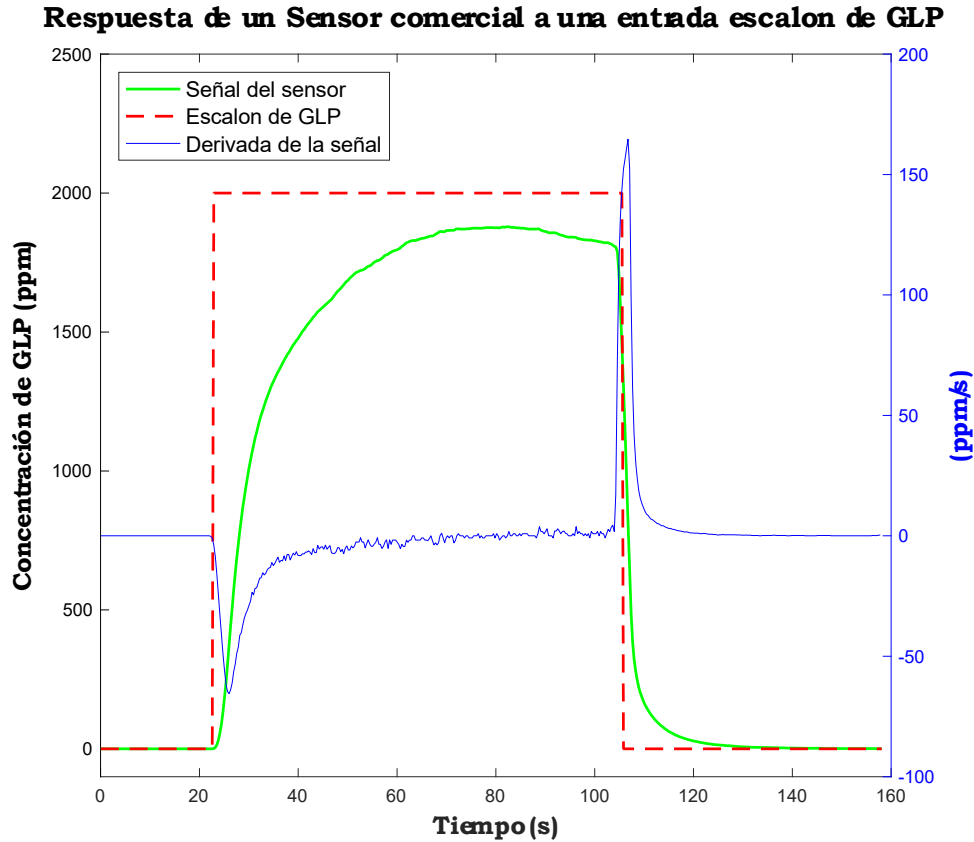


**Figura 27.** Prueba de hermeticidad de la cámara de gases.

El máximo nivel de vacío alcanzado por la bomba mecánica fue de  $5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ , mientras que la bomba turbomolecular llegó a un nivel de  $8.7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . Ambas en un tiempo de 14 minutos. Es posible concluir que la cámara tiene un buen sellado hermético y no habrá contaminación por otros gases que puedan entrar a la cámara desde el exterior. La prueba de hermeticidad también sirvió para determinar cuales eran los tiempos necesarios para llegar a  $0.1 \text{ Torr}$  (vacío suficiente para purgar la cámara) antes de las pruebas de sensibilidad, 2 minutos con la bomba turbomolecular o 5 minutos con la bomba mecánica.

La Figura 28 muestra los resultados de la prueba de validación con un sensor comercial (MQ-6), frente a la entrada de 2000 ppm de GLP a la cámara de gases. La señal del sensor llega a un valor máximo de 1850 ppm y no alcanza el punto máximo calculado

en la mezcla de GLP/aire seco que se introdujo, este error puede deberse a una inadecuada calibración del circuito que lee el voltaje de salida del sensor, sin embargo, este error no es relevante ya que previamente se habían calibrado los flujos del MassFlow y del flujómetro.



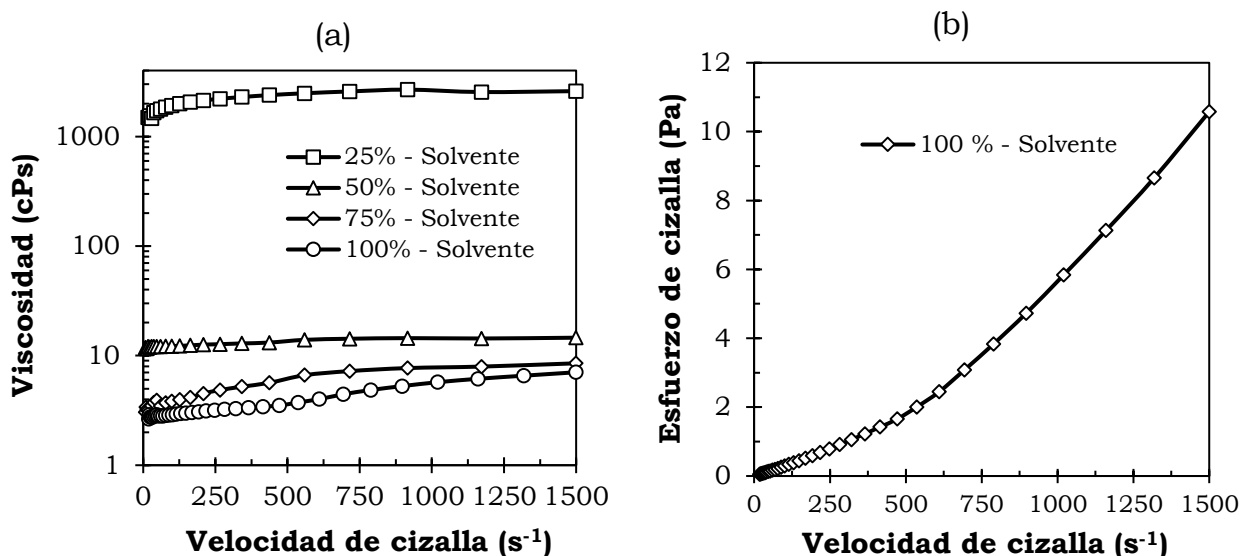
**Figura 28.** Validación del sistema de control de flujo de gases.

En la derivada de la señal se pueden apreciar los cambios abruptos de esta, se presentan al momento de activar y desactivar el flujo de GLP, esto indica que el sistema permite un cambio rápido entre aire seco y la mezcla de concentración deseada, lo que es primordial para poder medir forma adecuada los tiempos de respuesta y recuperación de las películas a evaluar.

## III.2 Pruebas de caracterización de las películas depositadas por Spin-Coating y del precursor Sol-Gel

### III.2.1 Comportamiento reológico del precursor Sol-Gel

Una variable fundamental en el proceso de deposición de películas por Spin-Coating es la viscosidad del precursor líquido, en la Figura 29 (a) se presenta el comportamiento de la viscosidad contra la velocidad de cizalla para soluciones con diferentes porcentajes de solvente.



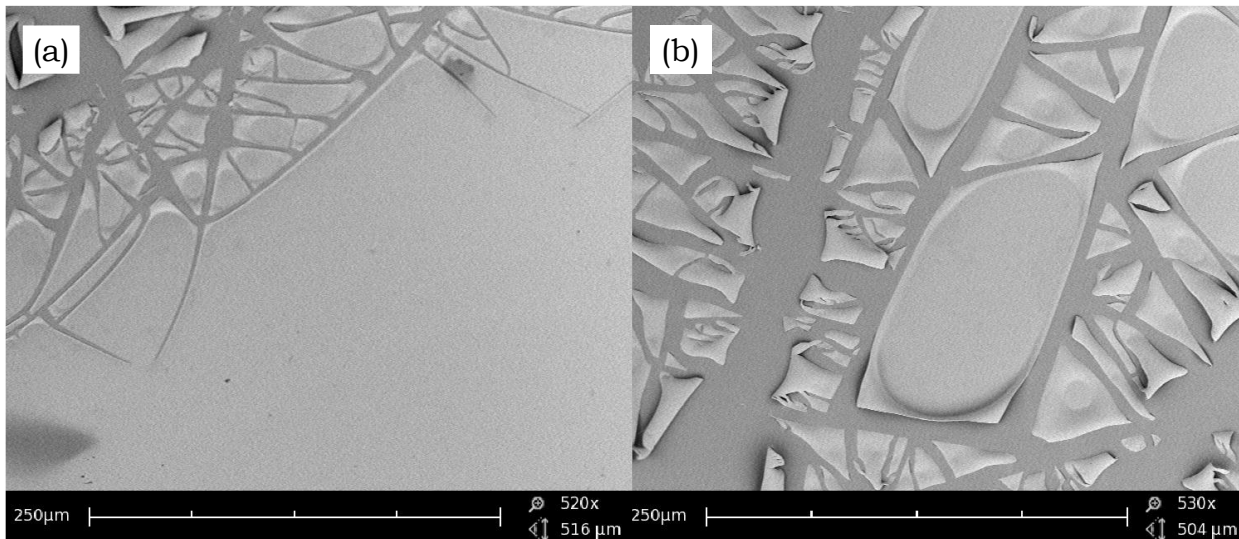
**Figura 29.** Comportamiento reológico de los precursores líquidos, (a) viscosidad dinámica contra velocidad de cizalla para diferentes porcentajes de solvente, (b) esfuerzo de cizalla contra velocidad de cizalla para el precursor con 100% de solvente.

El comportamiento de la viscosidad mostró una tendencia en todos los precursores líquidos a aumentar con la velocidad de cizalla, a partir de una velocidad de cizalla de 750 s<sup>-1</sup>, los valores tienden a estabilizarse, a esta velocidad de cizalla los valores de viscosidad fueron de 4.44, 7.22, 14.26 y 2578 Centipoise para 100, 75, 50 y 25 % de solvente respectivamente. Se puede observar que el aumento de la viscosidad tuvo un comportamiento exponencial con respecto a la disminución del solvente, esto se debe a la formación de cadenas poliméricas cada vez más largas durante la esterificación del ácido cítrico y el etilenglicol. En general, los precursores líquidos presentaron un leve comportamiento dilatante, en el que la el esfuerzo de cizalla aumentaba con la velocidad de cizalla como se puede apreciar en la Figura 29 (b). A partir de este resultado se seleccionó el precursor de 50% de solvente para realizar todos los recubrimientos por

Spin-Coating, ya que este se encuentra en el valor más cercano al reportado por otros autores para la deposición de este tipo de películas [65], [66].

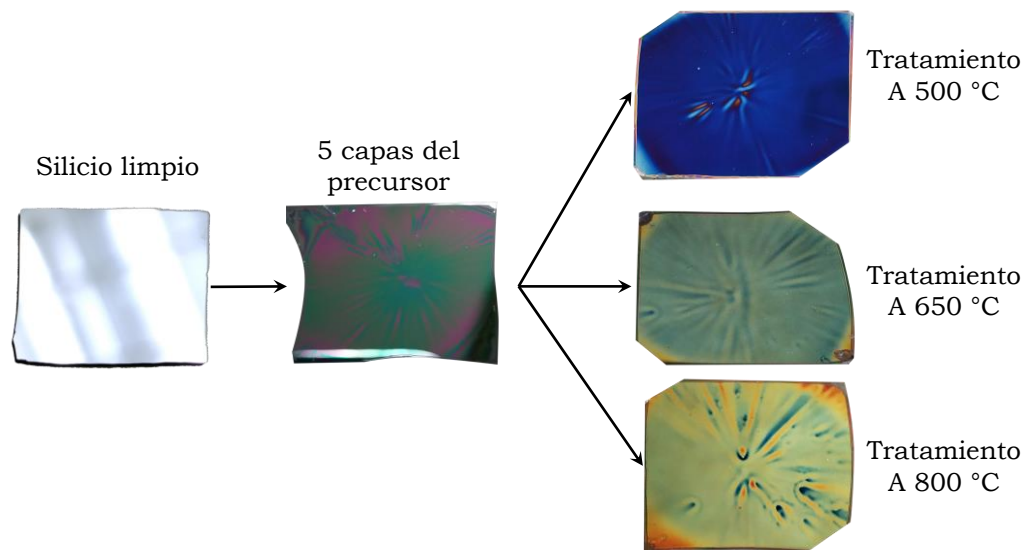
### III.2.2 Propiedades morfológicas de los recubrimientos

La morfología de los primeros recubrimientos se presenta en la Figura 30, estos se caracterizan por poseer muy buena homogeneidad, sin embargo, la adherencia fue deficiente y se presentaban agrietamientos distribuidos por diferentes zonas de la película (Figura 30 (b)).



**Figura 30.** Microscopias SEM de las primeras deposiciones del sol-gel de  $\text{SrNiFe}_2\text{O}_4$  en vidrio, (a) sección con adherencia regular, (b) sección con mala adherencia.

Las deficiencias en la adherencia se corrigieron mejorando el proceso de limpieza de los sustratos, un proceso de limpieza RCA-1 para los sustratos de silicio, y un baño de  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y etanol, a  $50^\circ\text{C}$  para los sustratos de vidrio, ambos seguidos de una limpieza con agua D.I. en ultrasonido. Estos procesos de limpieza química con bases fuertes disuelven completamente cualquier residuo orgánico presente en la superficie de los sustratos y el ultrasonido remueve las partículas de suciedad, permitiendo mejorar la adherencia y homogeneidad de los recubrimientos.



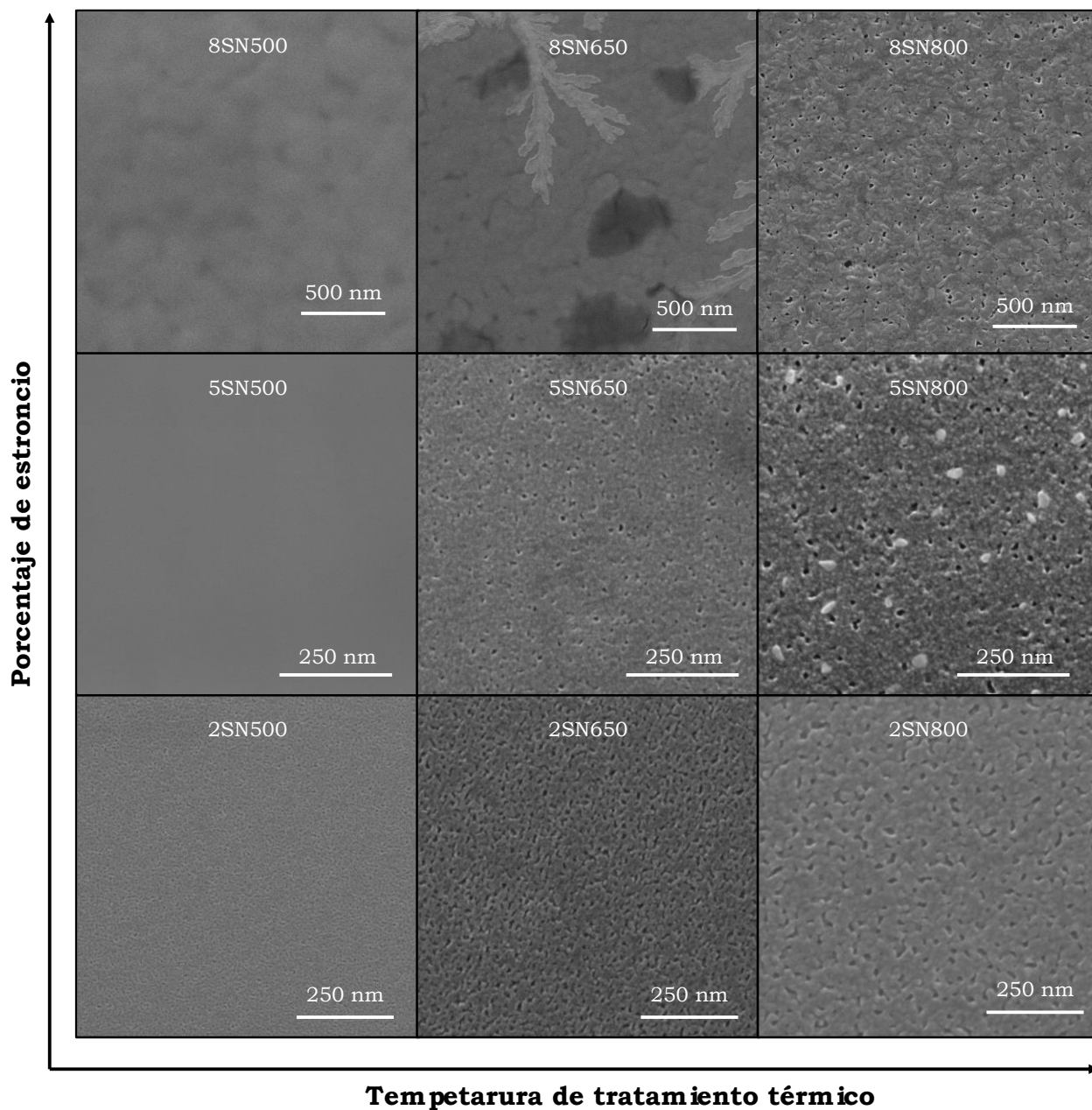
**Figura 31.** Etapas en el proceso de deposición por Spin-Coating, cambios en la coloración y defectos en los recubrimientos.

En la Figura 31 se pueden observar las películas y los sustratos durante el proceso que de deposición y tratamiento térmico. Estas películas presentan una excelente adherencia, tanto en sustratos de vidrio como en sustratos de silicio. El cambio de coloración es un indicativo de la modificación de las propiedades superficiales de los recubrimientos, así como de un cambio en la estructura cristalina que se está formando. Las películas, a simple vista, presentaron solo un tipo de defecto en la deposición por Spin-Coating, este defecto se conoce como “cometas” y se puede observar mejor después del tratamiento térmico. Los cometas se producen cuando una partícula de suciedad cae sobre el sustrato antes de realizar la deposición, esta suciedad interrumpe el flujo del precursor líquido y queda la marca característica con forma de cometa. Para controlar este tipo de defecto se requiere el uso de una sala limpia.

### III.2.3 Tamaños de grano

La Figura 32 presenta las micrografías por SEM correspondientes a los recubrimientos depositados sobre silicio, manteniendo 5 capas, con variación del tratamiento térmico de 500 a 800 °C y variación del porcentaje de estroncio de 20 a 80%.

En general, los recubrimientos con tratamiento a 500 °C presentaron una superficie muy homogénea y lisa, con granos difíciles de diferenciar; a esta temperatura no se encontró una diferencia significativa con la variación del porcentaje de estroncio. Para los recubrimientos con tratamiento térmico a 650 °C se pueden distinguir los granos con mayor facilidad, los recubrimientos 2SN650 y 5SN650 presentaron una morfología similar, con granos de geometría circular uniformemente distribuidos en estructura porosa, el recubrimiento 8SN650 mostró una morfología de granos agrupados en islas y algunos cristales con morfología dendrítica distribuidos a lo largo del recubrimiento.

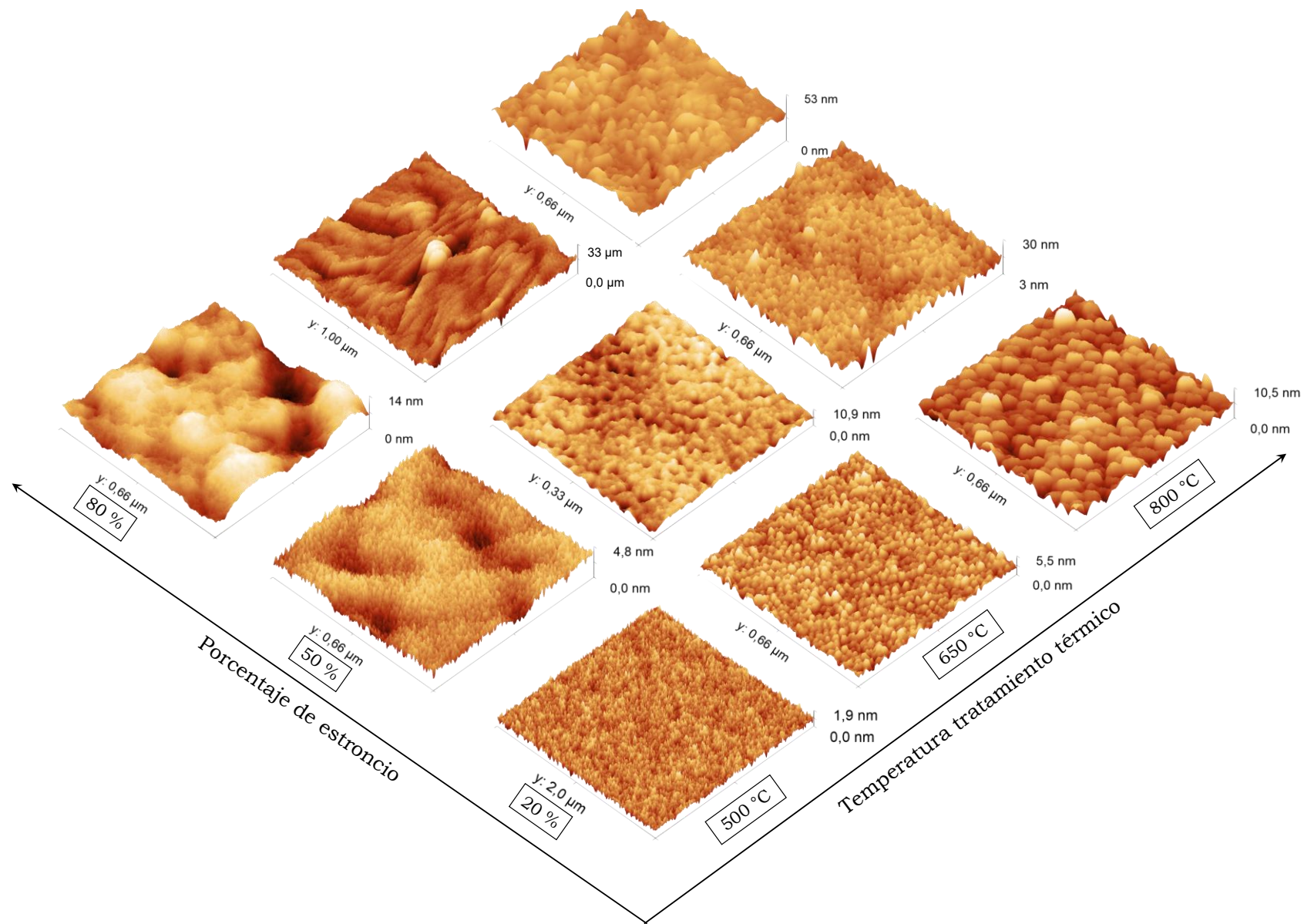


**Figura 32.** Resumen de las micrografías SEM de los recubrimientos de  $SrNiFe_2O_4$  depositados sobre silicio, efecto del porcentaje de estroncio y del tratamiento térmico.

Los recubrimientos con tratamiento a 800 °C se caracterizaron por poseer un tamaño de grano mayor y porosidad mayor que los demás. El recubrimiento 5SN800 presentó algunos granos diferentes y de mayor tamaño, que se observan de una tonalidad más clara. Los granos del recubrimiento 8SN800 presentaron una forma ovalada con una orientación aleatoria, esto se podría explicar por la formación de una estructura

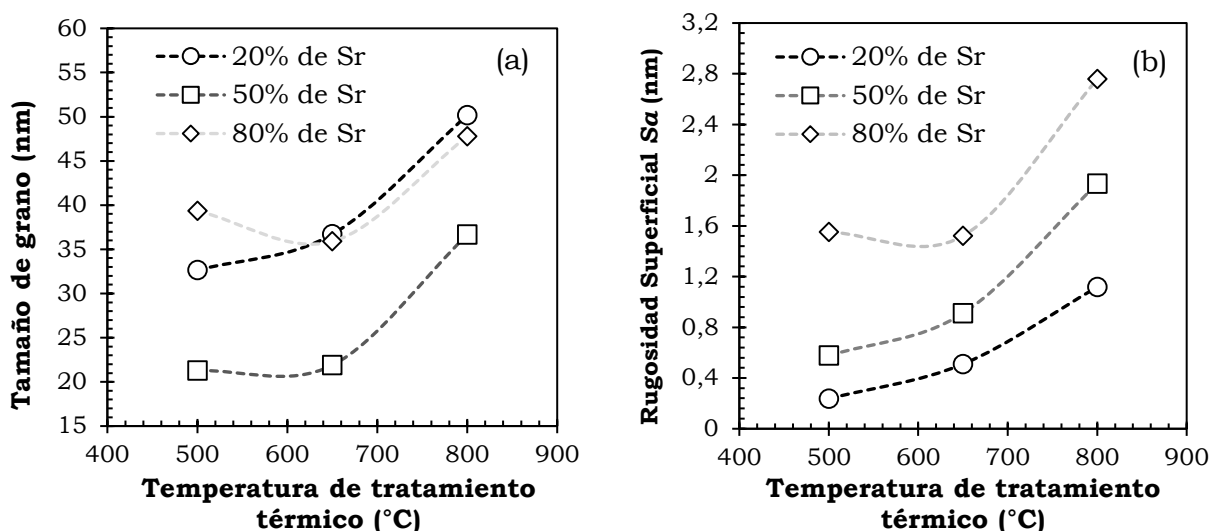
cristalina diferente o la mezcla de dos fases diferentes en el recubrimiento, debido a la alta cantidad de estroncio.

En la Figura 33 se presenta un comparativo de imágenes 3D por AFM de las películas de  $SrNiFe_2O_4$  depositadas sobre silicio, con variación del porcentaje de estroncio y la temperatura de tratamiento térmico.



**Figura 33.** Comparativo de imágenes 3D por AFM de las películas de  $SrNiFe_2O_4$  depositadas sobre silicio.

En la Figura 34 se presentan los resultados del análisis del tamaño de grano y de la rugosidad superficial sobre los recubrimientos de  $SrNiFe_2O_4$ .



**Figura 34.** Tamaño de grano (a) y rugosidad superficial (b), medidos por AFM en función de la temperatura de tratamiento térmico y del porcentaje de estroncio.

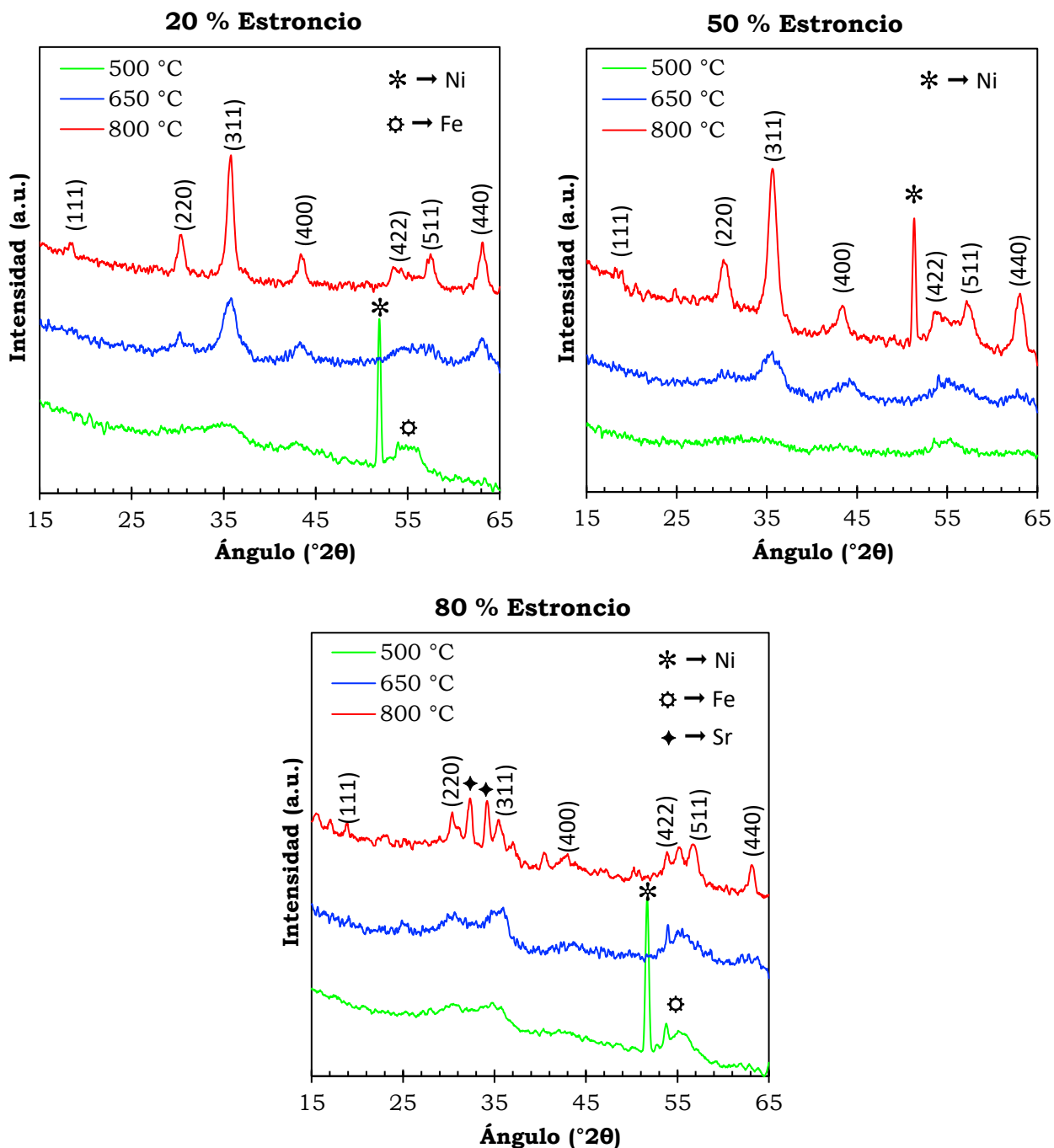
Se puede observar en la Figura 33, el efecto de la temperatura sobre el tamaño de grano, en especial sobre los recubrimientos con 20% de estroncio donde se favoreció el proceso de cristalización y crecimiento, pasando de granos desde  $30\text{ nm}$  a  $500\text{ °C}$  hasta granos de  $50\text{ nm}$  como se muestra en la Figura 34 (a). La incorporación de un 50% de estroncio en la estructura cristalina disminuyó significativamente el tamaño de grano, estos se encontraban en un rango de  $20$  a  $36\text{ nm}$ . Aparentemente el estroncio con un radio iónico mayor ( $Sr^{2+} = 1.26\text{ Å}$  ;  $Ni^{2+} = 0.69\text{ Å}$ ) deformó sustancialmente la estructura cristalina impidiendo el crecimiento de los cristales.

La morfología que presentaron los recubrimientos con 80 % de estroncio fue más irregular que las demás, esto se puede observar en la barra de altura del AFM y en la gráfica de rugosidad superficial de la Figura 34 (b), aunque el tamaño de grano fue similar al de los recubrimientos con 20 % de estroncio, la formación de estructuras como cristales dendríticos y granos agrupados en islas aumento su rugosidad superficial.

El efecto del tratamiento térmico y del porcentaje de estroncio es más notorio sobre rugosidad superficial medida en el AFM, como se muestra en la Figura 34 (b). Entre mayor temperatura y porcentaje de estroncio mayor es la rugosidad de los recubrimientos. Esto es debido al crecimiento de los granos y a la formación de estructuras irregulares con mayor porcentaje de estroncio. Las películas de 20 % de estroncio son las de menor rugosidad, en un rango de  $0.23$  a  $1.12\text{ nm}$  mientras que las películas con 80 % son las más rugosas, estando en un rango de  $1.5$  a  $2.75\text{ nm}$  (a modo de comparación, la rugosidad de un sustrato de silicio pulido es de  $0.1\text{ nm}$ ).

### III.3 Caracterización de fases cristalinas por DRX

El comportamiento de cristalización y la identificación de fases de las películas delgadas de ferrita de níquel-estroncio, depositadas sobre silicio se presentan en la Figura 35.



**Figura 35.** Espectros de Rayos-X para los recubrimientos de  $SrNiFe_2O_4$  depositados sobre silicio, efecto del porcentaje de estroncio y el tratamiento térmico.

Los patrones de DRX de las películas delgadas de  $SrNiFe_2O_4$ , concuerdan bien con los valores estándar para la ferrita de níquel (archivo ICSD 98-015-8834). Los picos de difracción característicos que corresponden a los planos de reflexión (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) indican que, mediante el procedimiento de síntesis descrito, se ha logrado la estructura espinela cúbica centrada en la cara. La película delgada preparada con 20 % de Sr no contiene picos secundarios, lo que sugiere que la muestra tiene una estructura de espinela pura. Las fases no deseadas marcadas en la Figura 35 corresponden a: Ni estructura FCC (archivo ICSD 98-026-0172), Fe estructura FCC (archivo ICSD 98-063-1727) y Sr estructura tetragonal (archivo ICSD 98-010-9024).

A medida que aumenta el porcentaje de estroncio en la muestra, los iones  $Sr^{2+}$  se introducen en la red cristalina de la espinela, sustituyendo los iones de  $Ni^{2+}$  en los sitios octaédricos. Debido al mayor tamaño iónico del  $Sr^{2+}$  en comparación con el  $Ni^{2+}$  ( $Sr^{2+} = 1.26 \text{ \AA}$  ;  $Ni^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$ ), se produce una distorsión de la celda cristalina, induciendo defectos en esta, lo que modifica significativamente las propiedades del material. Esto podría explicar la menor cristalinidad de las muestras dopadas con mayor porcentaje de estroncio, así como la formación de nuevas fases de Sr en las películas con 80 % de estroncio. En las películas de 20 y 80 % de estroncio con tratamiento a 500 °C se presentó una fase de níquel metálico, que desaparece con los tratamientos de 650 y 850 °C. Esta fase de níquel también se presentó en la película 5SN800, y se puede observar en la Figura 32 como los granos de tonalidad clara. No fue posible identificar la fase con morfología dendrítica en el recubrimiento 8SN650.

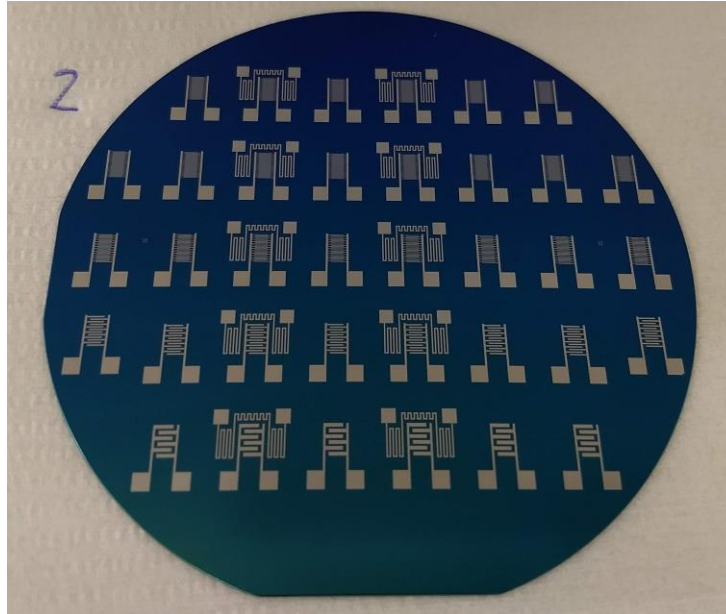
La Figura 35 también ilustra la evolución de la cristalinidad de las películas delgadas de ferritas de estroncio-níquel con el aumento de las temperaturas de recocido. A partir de los patrones de difracción de rayos X, es evidente que a una temperatura de 500 °C las películas de ferritas de estroncio-níquel son mayoritariamente de naturaleza amorfa, mientras que a temperaturas de tratamiento térmico de 650 y 850 °C, las películas son más cristalinas. La cristalinidad aumenta con el aumento de la temperatura, a mayor temperatura la intensidad de reflexión de los picos de espinela aumenta, los picos de difracción se vuelven más estrechos y más agudos, lo que sugiere un aumento en el tamaño del cristalito.

### **III.4 Procesos de litografía y microfabricación empleados en la fabricación de los electrodos del sensor**

En la Figura 36 se muestra una oblea de silicio con los electrodos de platino para medir la resistencia de las películas de  $SrNiFe_2O_4$ . Cada oblea contiene 36 electrodos interdigitados. Los electrodos están hechos de Platino, el cual fue depositado por sputtering. Los electrodos tienen un área activa de aproximadamente  $3.5 \times 3.5 \text{ mm}$ , en esta área fueron acomodadas líneas de espesor y distancia constante entre ellas.

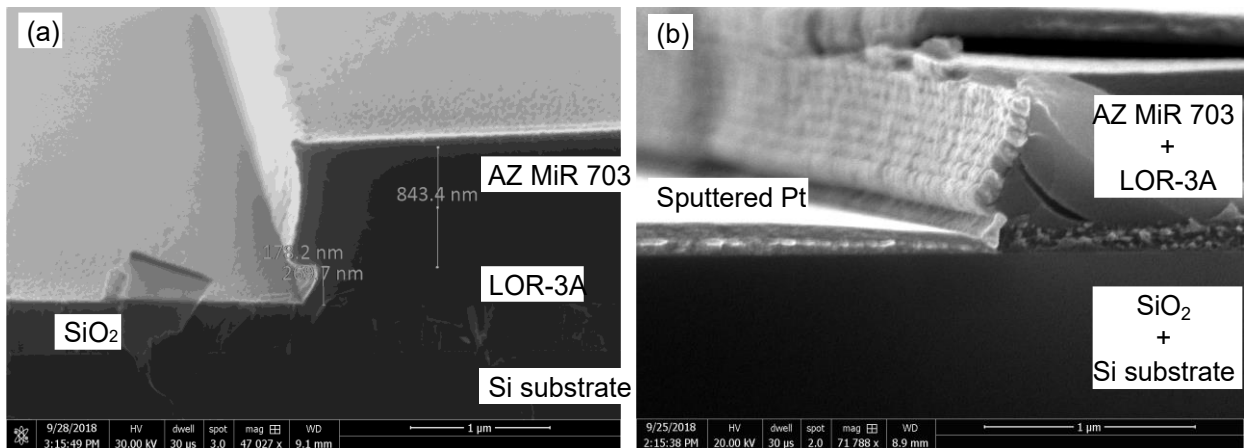
Se fabricaron electrodos con líneas de 20, 50, 100, 200 y 500  $\mu\text{m}$  de ancho y separación. En esta muestra, los electrodos de platino tienen un espesor de 220  $\text{nm}$ . Como puede

verse, los diseños en las columnas 3 y 5 tienen un elemento extra. Este elemento es una resistencia para ser utilizada para calentar los sensores a través del fenómeno de calentamiento de Joule debido al paso de una corriente eléctrica. El valor de la resistencia es de 191 *Ohm* en el caso de las películas de 220 *nm* de espesor y de 61 *Ohm* en el caso de las películas de 976 *nm* de espesor.



**Figura 36.** Oblea de Silicio con un acercamiento a los electrodos de platino depositados en el dióxido de Silicio que cubre la película.

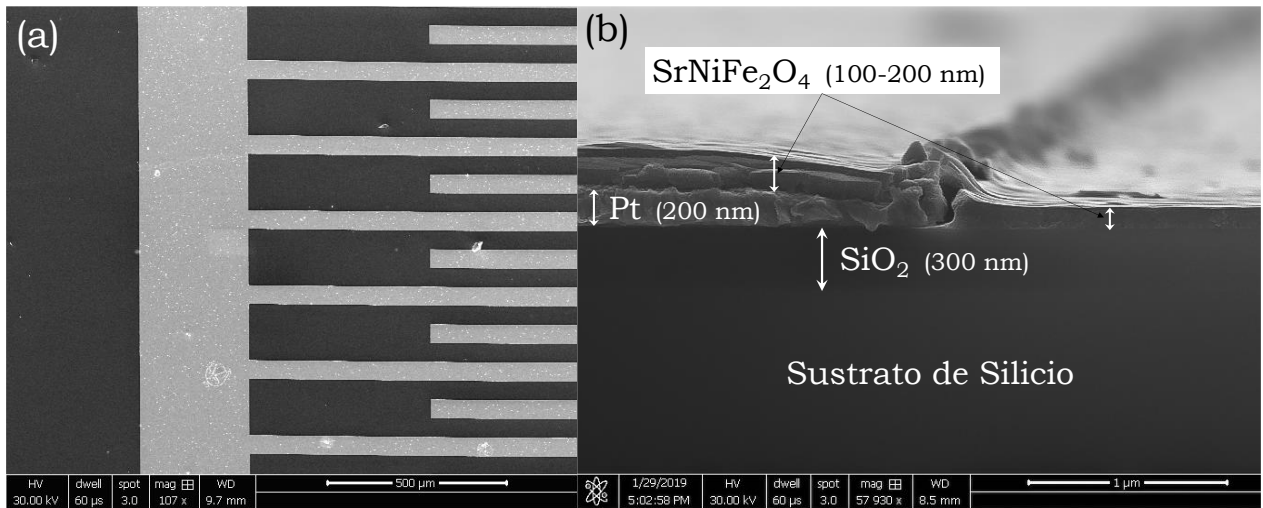
La Figura 37 presenta imágenes por SEM de la sección transversal de la resina de doble capa antes (a) y después de la deposición de los electrodos de platino vía Sputtering (b). En la primera etapa, se pueden ver los dos tipos diferentes de resinas una encima de la otra, la de abajo tiene un espesor de 269 *nm* y la superior es de 843 *nm*, con un gap lateral de 178 *nm*. También se observa claramente la capa aislante de  $SiO_2$ . En la Figura 37 (b) se puede ver que la película delgada de platino se depositada sobre la sección descubierta de  $SiO_2$  y sobre las dos capas de resina. El siguiente paso, consiste en la eliminación de las estructuras de resina por disolución química y solo queda en la oblea los patrones de los electrodos de platino, como se muestra en la Figura 38 (a).



**Figura 37.** Imágenes por SEM de la sección transversal de la resina de doble capa antes y después de la deposición de los electrodos de platino vía Sputtering.

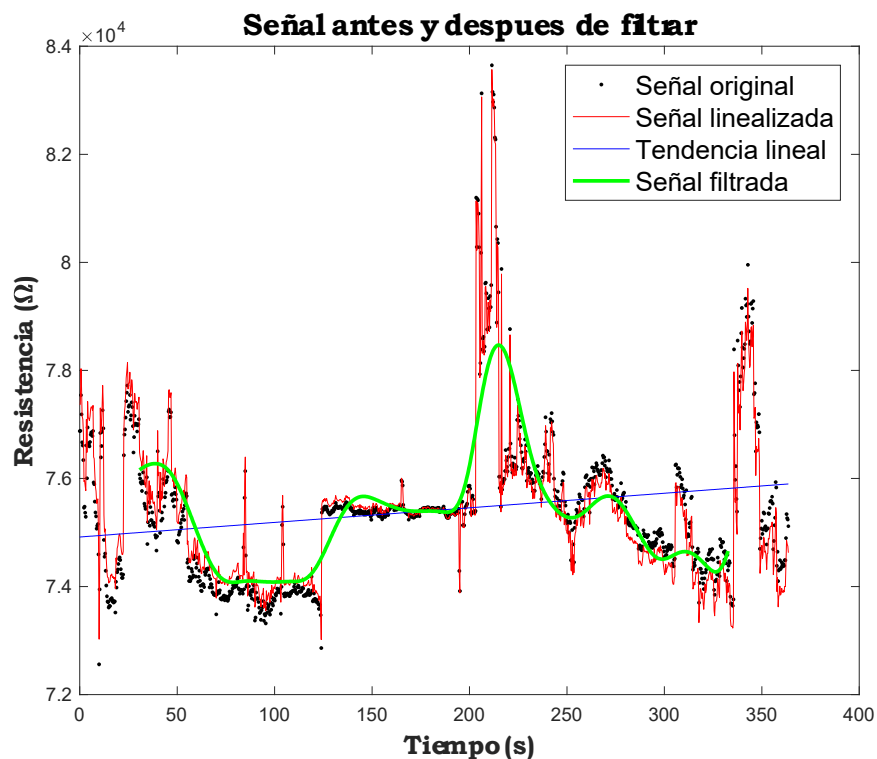
### III.4.1 Integración de las películas de ferrita con los electrodos de platino

Utilizando las condiciones optimas que se determinaron para la deposición de películas delgadas de ferritas de estroncio-níquel por el método de Spin-Coating, estas se depositaron sobre los sustratos de silicio con electrodos de platino. En la micrografía presentada en la Figura 38 (a) se muestra una imagen detallada de los electrodos de platino cubiertos con las películas de ferritas. En este caso se muestran las películas correspondientes al tratamiento 5SN650. Puede verse como la película cubre los electrodos, indicando que el proceso para depositar películas de ferritas sobre los electrodos de platino esta bien establecido y los resultados son reproducibles.



**Figura 38.** Imagen de SEM de uno de los sensores cubiertos con películas de ferrita, (a) vista superior, (b) sección transversal.

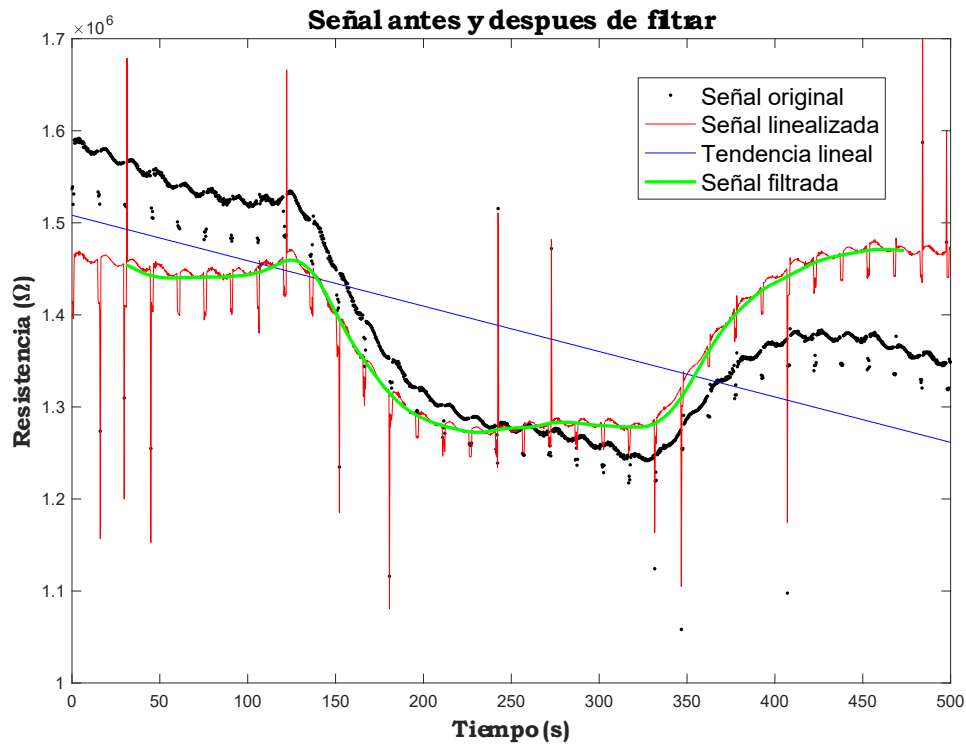
La Figura 38 (b) muestra una imagen de la sección transversal de uno de los electrodos cubiertos con películas de  $SrNiFe_2O_4$ . Esta imagen muestra que los espesores aproximados de las películas de ferritas y los electrodos de platino están alrededor de 100-200 nm y 200 nm respectivamente. No obstante, también se observa una discontinuidad en las películas de ferritas en la región cercana al borde de los electrodos de platino. Esta discontinuidad se presenta en las mediciones de resistencia eléctrica de las películas como un exceso de ruido, como se muestra en la Figura 39. En esta, la medida presenta cambios aleatorios y repentinos del valor de resistencia eléctrica, lo que dificulta la obtención de resultados confiables. Se realizaron intentos para corregir esta continuidad incrementando el espesor de las películas de ferritas de estroncio-níquel, sin embargo, estos intentos de aumentar el espesor desencadenaron en delaminación de las películas de ferrita por exceso de estrés residual de las mismas. A partir de este problema se decidió realizar los recubrimientos de  $SrNiFe_2O_4$  sobre sustratos de vidrio y colocar en la superficie 2 electrodos con pasta de plata, además, se recortó el diseño experimental para adecuarse a los nuevos sustratos, este diseño es el descrito en la Tabla 4 (ver pagina 35).



**Figura 39.** Señal de resistencia eléctrica con ruido de un sensor con electrodos de platino y su procesamiento.

### III.5 Pruebas de sensibilidad de los sensores

En la Figura 40 se muestra un caso típico de las señales recolectadas por el electrómetro, cuando se realizaron las pruebas de sensibilidad a GLP de las películas de  $SrNiFe_2O_4$  depositadas sobre vidrio.



**Figura 40.** Señal típica de resistencia eléctrica del sensor, su procesamiento para eliminar el ruido y la tendencia lineal para su posterior tratamiento.

Lo primero a notar en la Figura 40 es que la resistencia eléctrica de la película disminuye al contacto con el GLP, como el GLP es un gas de tipo reductor y la resistencia disminuye, se puede concluir que la película se está comportando como un semiconductor tipo n. En este caso, los electrones que estaban ligados al oxígeno adsorbido en la superficie de la película vuelven a esta, con lo que aumenta la densidad de portadores de carga y disminuye la resistencia eléctrica de la película.

Las señales en general presentaron 2 factores de error que debieron ser corregidos con un procesamiento posterior. El primer factor de error consiste en un ruido con frecuencia regular, cada 15 segundos se presenta un pico en la señal, los cuales se pueden apreciar claramente en la señal de color rojo en la Figura 40, estos picos coinciden con el momento en el que el control PID de temperatura activa el paso de corriente a la resistencia de la placa de calentamiento, aparentemente los campos electromagnéticos generados en la placa de calentamiento alteran la lectura de la resistencia por parte del electrómetro. Este problema fue corregido con el uso de un filtro

digital en MATLAB®, que elimina las altas frecuencias que no pertenecen a la señal generada por las películas en contacto con GLP. El segundo factor de error consiste en una disminución constante del valor de resisten con tendencia lineal, conocido como “signal drift”. Este comportamiento es común en los sensores de gases y puede deberse a diferentes factores como: perturbaciones inesperadas de factores ambientales, como la temperatura, la humedad relativa, la presión del gas, el caudal de gas, incluso los campos eléctricos y magnéticos, la luz, las ondas acústicas, difusión química de oxígeno y degradación de los contactos eléctricos [67], [68]. Este problema se corrigió realizando una regresión lineal y restando ese valor de la señal.

La Figura 41 presenta la conversión de la señal anterior (Figura 40) a sensibilidad (%) mediante la ecuación [12]. En esta etapa de procesamiento, primero obtiene el valor máximo de la señal, que corresponde a la sensibilidad de cada película, luego, para encontrar los tiempos de respuesta y recuperación, se calcula la derivada de la señal con respecto al tiempo, se marcan los puntos de inflexión y a partir de estos se pueden calcular los tiempos.



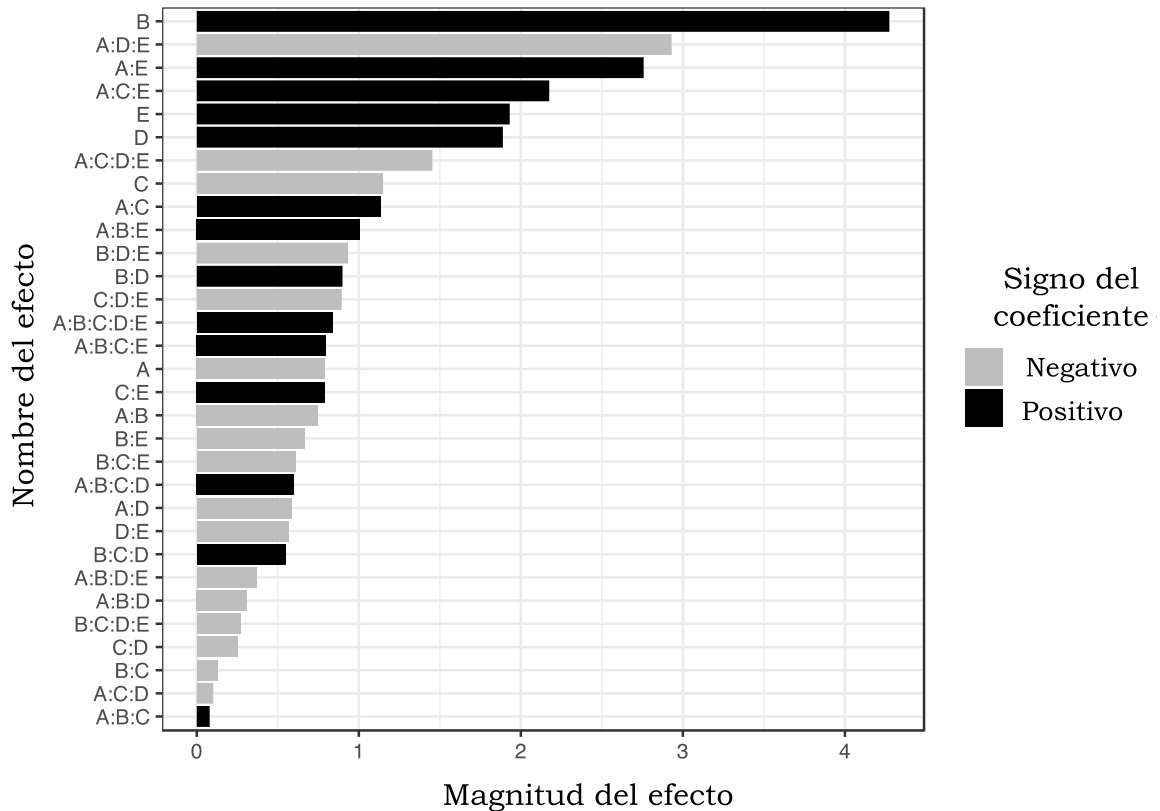
**Figura 41.** Resultado final del procesamiento de la señal utilizando la derivada para encontrar los puntos de inflexión.

Los resultados de todos los ensayos realizados se resumen en la Tabla 7, la cual presenta la propuesta DDE. En el diseño experimental llevado a cabo, los tratamientos A, B, C y D solo tienen dos niveles y se pueden tratar como un diseño  $2^4$ , con lo que se obtendrían 16 corridas, sin embargo, la temperatura (tratamiento E) tiene 3 niveles, es decir, un diseño  $3 \times 2^4$ , se realizaron  $16 \times 3$  experimentos, más 4 puntos centrales, para un total de 52 experimentos. Para cada uno de estos experimentos se midió la sensibilidad, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación.

**Tabla 7.** Conglomerado de resultados del diseño estadístico de experimentos.

Corrida	NIVELES				Sensibilidad (%)			Tiempo respuesta (s)			Tiempo recuperación (s)		
	A	B	C	D	E			E			E		
	Balance Sr:Ni	Concentración (ppm)	# Capas	Tratamiento térmico (°C)	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C	100 °C	200 °C	300 °C
1	0.2	1000	1	500	9.47	12.20	8.59	84.66	74.78	156.50	166.60	95.58	177.50
2	0.2	1000	1	650	6.36	21.54	10.53	64.09	65.26	148.56	103.10	101.70	179.86
3	0.2	1000	9	500	7.45	10.94	0	64.80	53.24	-	85.79	73.60	-
4	0.2	1000	9	650	0	14.46	10.95	-	76.09	34.65	-	146.51	152.86
5	0.2	2000	1	500	17.43	23.32	13.32	107.54	92.98	220.65	108.79	95.21	213.43
6	0.2	2000	1	650	21.61	28.88	26.90	58.93	78.95	86.85	61.45	66.59	148.24
7	0.2	2000	9	500	18.09	17.24	5.00	88.69	71.08	91.43	89.43	72.74	111.62
8	0.2	2000	9	650	22.53	24.27	14.43	84.43	93.16	94.25	130.76	80.30	149.74
9	0.8	1000	1	500	5.23	8.97	6.92	103.16	66.13	136.98	174.97	134.62	176.02
10	0.8	1000	1	650	7.48	14.86	12.06	100.13	102.48	166.47	91.38	98.03	153.99
11	0.8	1000	9	500	0	5.83	24.48	-	128.68	74.06	-	79.10	196.29
12	0.8	1000	9	650	3.56	14.44	7.59	80.94	107.83	127.14	85.52	82.55	138.81
13	0.8	2000	1	500	11.25	13.63	21.04	76.78	70.08	49.80	241.67	90.27	164.83
14	0.8	2000	1	650	15.93	22.94	13.65	67.40	65.31	111.05	68.58	101.24	206.21
15	0.8	2000	9	500	0	11.23	29.53	-	130.98	53.37	-	93.72	166.95
16	0.8	2000	9	650	11.48	30.73	14.69	102.29	55.04	106.80	112.43	56.72	255.89
17	0.5	1500	5	575	-	22.17	-	-	81.59	-	-	113.28	-
						21.03			93.84			95.20	
18	0.5	1500	5	575	-	19.11	-	-	78.14	-	-	91.71	-
						20.19			84.87			108.88	

Después de recolectar y organizar los datos de la Tabla 7, se realizó el análisis estadístico de estos datos mediante el software RStudio. La Figura 42 presenta el grafico de Pareto. En este se presenta la magnitud del efecto de los tratamientos y de sus interacciones sobre la variable sensibilidad.



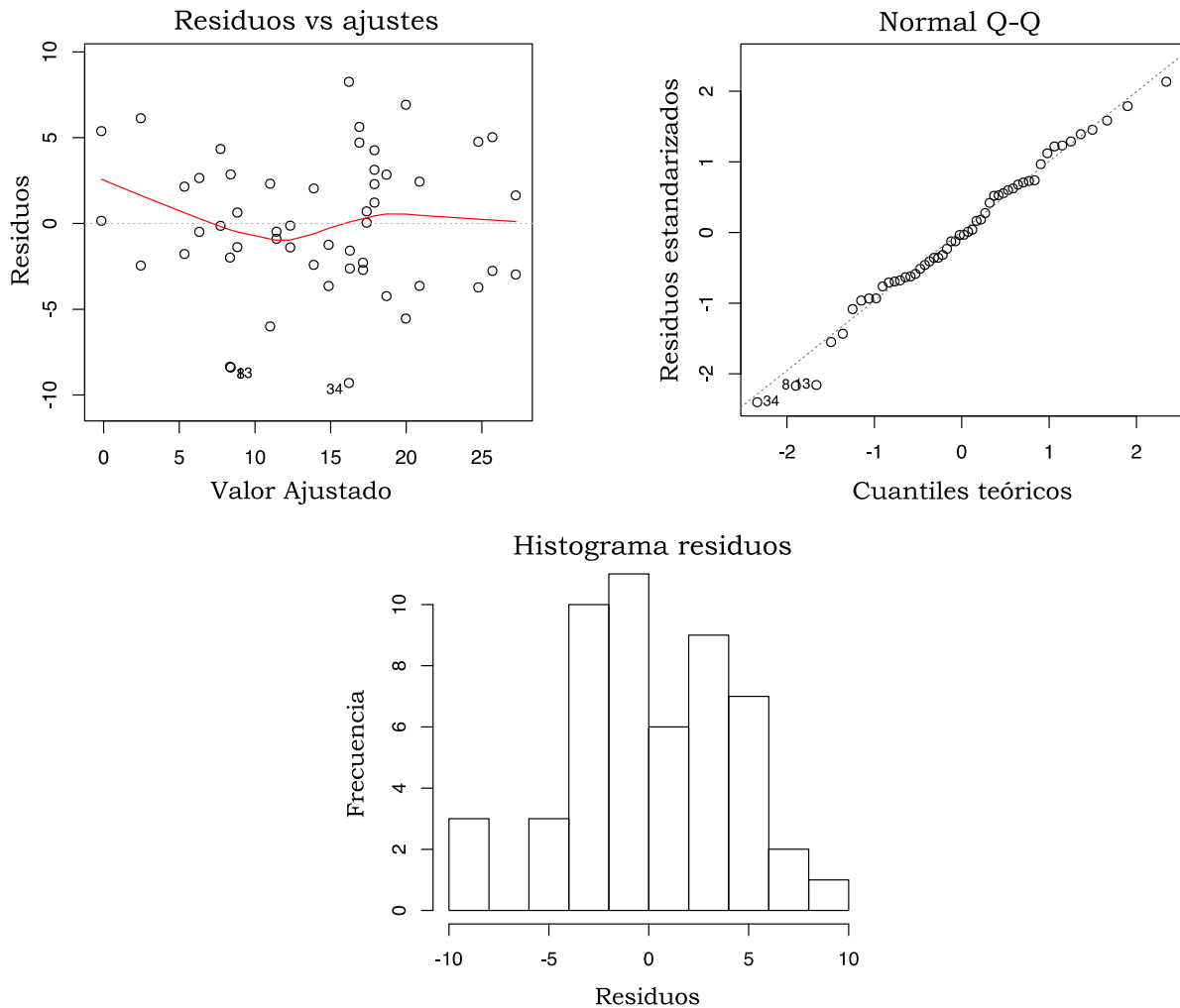
**Figura 42.** Grafico de Pareto, efecto de los tratamientos y sus interacciones sobre la variable sensibilidad.

Para el análisis estadístico se realizó una regresión simple con un ajuste polinómico, ya que la sensibilidad tiene una respuesta de tipo cuadrática respecto a la temperatura, como se había abordado en el marco teórico (ver Figura 8, pag. 19). Se descartaron todos los tratamientos e interacciones con un efecto menor a 1.5 para el tratamiento de los datos, debido a que de esta forma se obtenía el mejor ajuste del modelo de regresión. Adicionalmente, se analizó el valor P de la regresión simple para verificar que se tuviese un 95% de confianza en el ajuste.

El tratamiento que tiene mayor efecto sobre la sensibilidad de las películas es la concentración de GLP (tratamiento B), este es un resultado positivo, debido a que esta es la variable de mayor importancia en el experimento, esto significa que la respuesta de las películas se verá afectada en menor medida por factores externos como variaciones en la temperatura de operación.

Es de notar el efecto que tuvo el porcentaje de Sr en la sensibilidad de las películas, este, aunque individualmente no tiene mayor efecto, cuando interacciona con los tratamientos D y E (temperatura del tratamiento térmico y temperatura de ensayo) su efecto es mucho mayor, este tipo de comportamiento no es fácil de notar a menos que se realice un diseño factorial completo.

En la Figura 43 se presentan 3 gráficos que corresponden a la validación de la regresión lineal utilizada para el análisis de los datos.



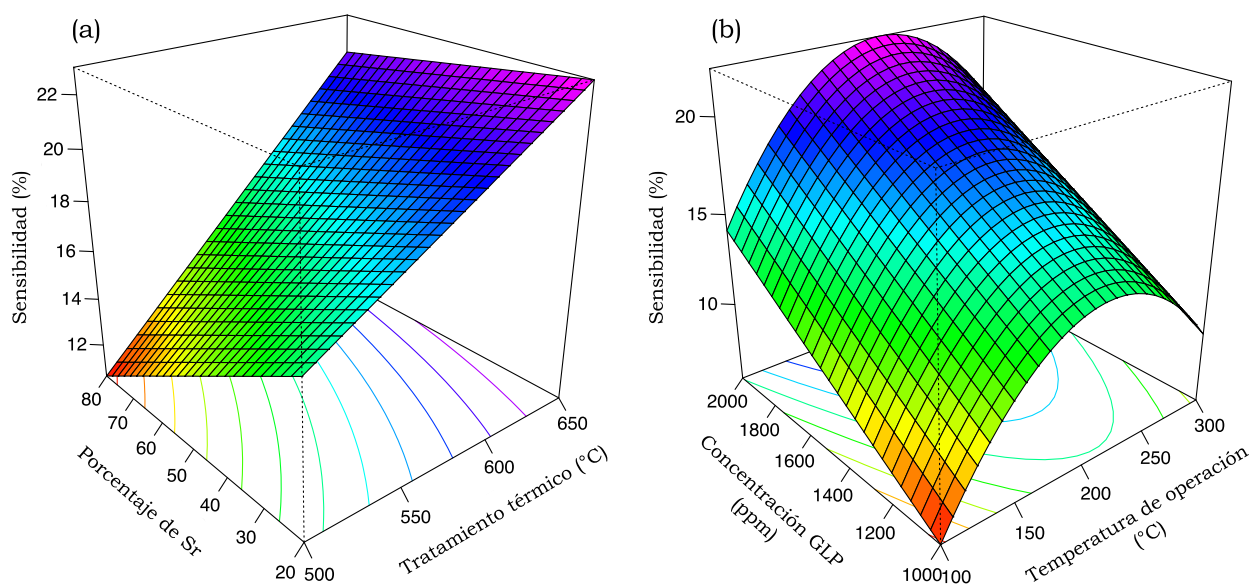
**Figura 43.** Pruebas de validación del modelo de regresión lineal utilizado para los análisis estadísticos.

Para aplicar un modelo de regresión no se requiere que los datos presenten una distribución normal o que exista homogeneidad de varianzas; sin embargo, para determinar si la función obtenida con el modelo de regresión es significativa, es necesario aplicar contrastes, y para ello se tienen que cumplir los siguientes requisitos, que en

gran medida están relacionados con los residuos (diferencia del valor observado en la variable dependiente y el valor ajustado por la función):

1. Los residuos obtenidos del modelo deben tener una distribución normal (Figura 43, histograma de residuos).
2. Debe existir homocedasticidad en los residuos, es decir, la varianza de los mismos debe ser constante (Figura 43, residuos vs ajustes).
3. No debe existir autocorrelación en la serie de residuos (deben ser independientes).

En la Figura 44 se presentan las superficies de respuesta de la sensibilidad, con respecto a los tratamientos más relevantes de síntesis de las películas y con respecto a las condiciones de operación de los sensores.



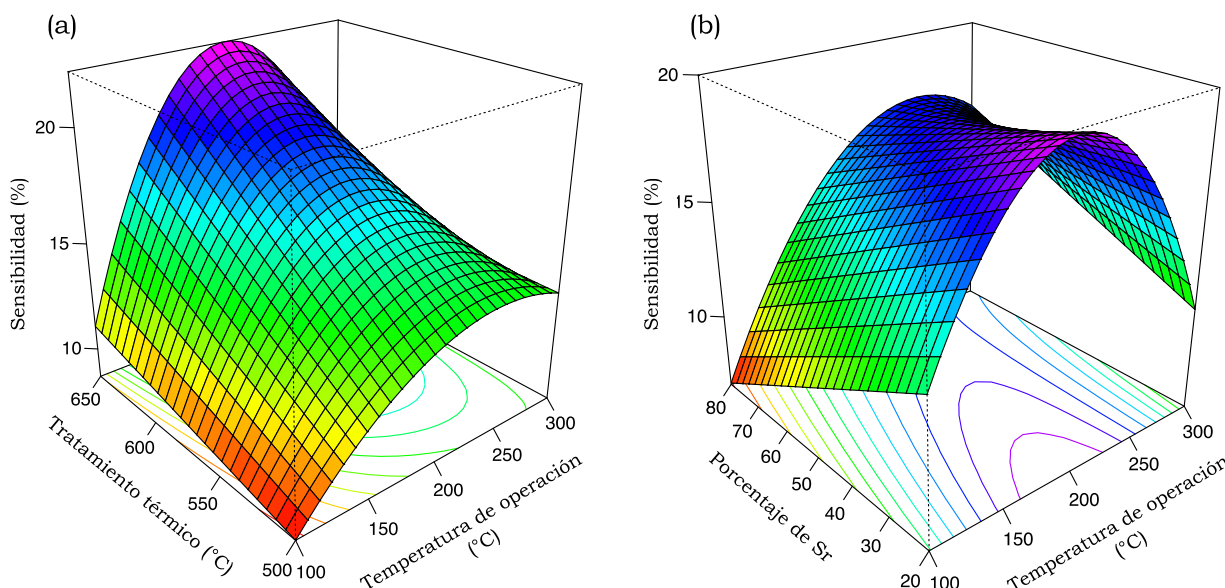
**Figura 44.** Superficies de respuesta de Sensibilidad, (a) tratamientos más relevantes de síntesis de las películas, (b) condiciones de operación de los sensores.

Cuando se analiza el efecto de las principales variables de síntesis de las películas en la Figura 44 (a), se observa que aumentar el porcentaje de estroncio y disminuir la temperatura del tratamiento térmico tiene un efecto negativo sobre la sensibilidad, en especial a 500 °C, este resultado concuerda con el análisis de DRX, a una baja temperatura la estructura cristalina de la espinela no se forma correctamente y la película es mayoritariamente amorfa, junto con el hecho que los iones más grandes de estroncio deforman la celda cristalina de la espinela y se forman fases no deseadas, sin embargo, a 650 °C el efecto del porcentaje de estroncio es menos significativo.

En cuanto a los parámetros de operación de los sensores (Figura 44 (b)), como era de esperarse, el aumento en la concentración de GLP lleva a una mayor respuesta de la película, además, este incremento de la respuesta es lineal y constante con la

temperatura de operación. La temperatura de operación, tuvo un efecto cuadrático sobre la sensibilidad con su punto máximo cercano a los 200 °C.

La temperatura de operación fue la variable con mayor cantidad de interacciones significativas. En la Figura 45 se presentan sus interacciones con el porcentaje de estroncio y con la temperatura de tratamiento térmico.



**Figura 45.** Superficies de respuesta de sensibilidad para las principales interacciones entre los parámetros de síntesis y la temperatura de operación de los sensores.

En la Figura 45 (a), la interacción entre la temperatura de operación y de tratamiento térmico es mucho mayor cuando la película está a 200 °C, sin embargo, a 100 °C es mucho menor y a 300 °C la interacción es prácticamente nula. En cuanto a las interacciones mostradas en la Figura 45 (b), se presentó un comportamiento inverso entre la temperatura de operación a 100 y 300 °C con respecto al porcentaje de estroncio, a 100 °C la sensibilidad baja con aumento en el porcentaje de estroncio y a 300 °C sucede lo contrario, la sensibilidad aumenta con el porcentaje de estroncio.

Se puede concluir que se sintetizaron y depositaron películas de sistema  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  de forma exitosa. Las películas presentaron una estructura cristalina tipo espinela. Los sensores con películas de ferritas de estroncio-níquel de 1 capa, 20% de estroncio y tratamiento térmico a 650 °C, presentaron el mejor desempeño en términos de sensibilidad y tiempo respuesta al GLP, la temperatura ideal de trabajo fue de 200 °C.

# **CAPITULO IV: CONCLUSIONES, PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES**

Este capítulo proporciona las conclusiones alcanzadas para cada área de investigación explorada durante este estudio. También se proporcionan recomendaciones para trabajos futuros de investigación.

## **IV.1 Desarrollo instrumental**

En este documento se presenta la construcción y el funcionamiento de un Vacuum-Chuck de baja vibración para un Spin-Coater desarrollado en EAFIT. Se consideraron dos diseños de Vacuum-Chuck, uno con rodamientos y otro con juntas tóricas. Se encontró que el VC con juntas tóricas tenía un mejor acoplamiento al sistema de vacío y al eje del motor. Este VC se puede acoplar a una variedad de motores eléctricos. El sistema descrito aquí se puede operar en un amplio rango de velocidades de rotación, pasando de 100 a 8000 RPM. Puede operarse en modo continuo a velocidades de rotación de hasta 3000 RPM. Para velocidades de rotación entre 3000 y 8000 RPM, se recomienda que el sistema funcione por etapas, lo que permite que todo el conjunto se enfríe después de cada 60 segundos de operación.

Se diseñó y fabricó de forma exitosa un montaje instrumental para evaluar la respuesta de detección de películas frente a un gas objetivo, manteniendo control sobre la concentración del gas objetivo y la temperatura del material sensible. Cuenta con puertos de alimentación y adquisición de señales eléctricas, una entrada de gas y una salida con un conector a bomba de vacío. El máximo nivel de vacío alcanzado fue de  $8.7 \times 10^{-2}$  Torr. El sistema permite un cambio rápido entre aire seco y la mezcla de concentración deseada, lo que es primordial para poder medir de forma adecuada los tiempos de respuesta y recuperación de las películas a evaluar.

## **IV.2 Síntesis y deposición de las películas**

Se depositaron recubrimientos a base de ferritas de estroncio-níquel en sustratos de silicio y vidrio, destacando que este sistema aun no ha sido reportado en la literatura. Se estudiaron diferentes parámetros de las técnicas Sol-Gel y Spin-Coating y sus efectos en los en las películas delgadas. Para la medida de la resistencia eléctrica de las películas, se depositaron electrodos interdigitados de platino sobre silicio, sin embargo, no hubo una buena integración debido al deterioro en la zona de contacto. La resistencia se midió solo con dos electrodos de pasta de plata sobre las películas depositadas en vidrio.

Los recubrimientos sintetizados fueron caracterizados satisfactoriamente mediante las técnicas SEM, AFM y DRX. Se encontró que los recubrimientos presentan diferentes tamaños de grano y diferentes morfologías superficiales, que se ven afectados directamente por el porcentaje de estroncio y por la temperatura del tratamiento térmico efectuado. Los tamaños de grano varían entre 20 a 50 *nm* y la rugosidad superficial  $S_a$  entre 0.2 y 2.7 *nm*.

Las películas delgadas en su mayoría presentaron la fase cristalina deseada con estructura tipo espinela. Esta fase se comporta como un MOS y permite la detección de GLP. El efecto de la temperatura de tratamiento térmico se evidenció en el aumento de la cristalinidad de las películas. A 500 °C estas fueron en su mayoría amorfas, sin embargo, a 800 °C los picos de reflexión característicos de la espinela se pueden identificar claramente. La adición de estroncio deformó la celda cristalina de la espinela, disminuyendo la cristalinidad y promoviendo la aparición de fases indeseadas.

### **IV.3 Pruebas de sensibilidad al GLP**

Los resultados de los estudios de sensibilidad de las películas proporcionaron muchos datos sobre las relaciones e interacciones entre la microestructura de los materiales de detección, los parámetros de síntesis y las variables de operación de los sensores de GLP. Para realizar comparaciones significativas del rendimiento del sensor en función de la microestructura y la composición, es fundamental crear un procedimiento de fabricación del sensor que sea consistente y repetible.

Se observó un muy buen rendimiento de los sensores con películas de ferritas de estroncio-níquel de 1 capa, 20% de estroncio y tratamiento a 650 °C, en términos de sensibilidad y tiempo respuesta al GLP a bajos niveles de concentración de 1000 ppm. En general una baja temperatura de tratamiento térmico y una alta concentración de estroncio desfavorecieron la respuesta de las películas.

#### IV.4 PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Como consecuencia de los análisis realizados en esta investigación se identifican las siguientes perspectivas y recomendaciones para trabajos futuros:

- Desarrollar un sistema de control de temperatura PID con corriente directa para la placa calentamiento, con esto se eliminaría el ruido asociado al accionamiento ON/OFF de corriente AC que se produce cada 15 segundos.
- Depositar electrodos de platino más delgados y encontrar el máximo espesor posible de las películas de  $SrNiFe_2O_4$  sin que estas se desprendan por esfuerzos residuales, para mejorar su integración y realizar medidas de resistencia eléctrica con un menor nivel de ruido.
- Utilizar un metal catalítico como el paladio durante la síntesis Sol-Gel de las películas y evaluar su efecto en la respuesta al GPL.
- Realizar nuevos modelos estadísticos de regresión para las variables de respuesta como tiempo de respuesta y tiempo de recuperación.
- Crear y evaluar un nuevo diseño de experimentos que permita optimizar la respuesta de las películas y encontrar el punto de máxima sensibilidad.
- Probar el desempeño de las películas frente a otros gases como  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$  y  $SO_2$ .
- Evaluar el desempeño del sistema  $Sr_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  sintetizado en forma de nanopartículas, debido a que esta morfología presenta mayor área superficial y potencialmente tendría una mayor sensibilidad al GLP.

## REFERENCIAS

- [1] G. Korotcenkov and B. K. Cho, "Metal oxide composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 244, pp. 182–210, 2016.
- [2] I. D. Kim, A. Rothschild, and H. L. Tuller, "Advances and new directions in gas-sensing devices," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 974–1000, 2013.
- [3] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, "Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring," *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 5469–5502, 2010.
- [4] A. S. Saluja and S. M. Hubbard, "A parametric study of gas sensing response of zinc oxide nanostructures and carbon nanotubes," 2009.
- [5] Global Sources, "Global Sources - Product Search: Gas sensors." [Online]. Available: [http://www.globalsources.com/gsol/GeneralManager?supplier\\_search=off&query=Gas+sensors&items\\_per\\_page=60&keywords=gas+sensors&matchtype=e&device=c&WT.mc\\_id=1001046&WT.srch=1&gclid=EAIaIQobChMI1ryH2f-b2gIVySSGCh2YdAquEAAYBCAAEgKkk\\_D\\_BwE&language=en&loc=t](http://www.globalsources.com/gsol/GeneralManager?supplier_search=off&query=Gas+sensors&items_per_page=60&keywords=gas+sensors&matchtype=e&device=c&WT.mc_id=1001046&WT.srch=1&gclid=EAIaIQobChMI1ryH2f-b2gIVySSGCh2YdAquEAAYBCAAEgKkk_D_BwE&language=en&loc=t). [Accessed: 02-Apr-2018].
- [6] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, "A survey on gas sensing technology," *Sensors (Switzerland)*, vol. 12, no. 7, pp. 9635–9665, 2012.
- [7] C. C. Lap, "Synthesis and Gas Sensing Property of Nanostructured Strontium Titanate Ferrite," Nanyang Technological University, 2013.
- [8] A. Šutka and K. A. Gross, "Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 222, pp. 95–105, 2016.
- [9] C. V. Gopal Reddy, S. V. Manorama, and V. J. Rao, "Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 55, no. 1, pp. 90–95, 1999.
- [10] C. L. Chow, W. C. Ang, M. S. Tse, and O. K. Tan, "Oxygen-sensing property of sol-gel-derived  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  thin films with different iron concentrations ( $x=0.2-0.8$ )," *Thin Solid Films*, vol. 542, pp. 393–398, 2013.
- [11] M. S. Khandekar, N. L. Tarwal, J. Y. Patil, F. I. Shaikh, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi, "Liquefied petroleum gas sensing performance of cerium doped copper ferrite," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5901–5907, 2013.
- [12] A. Singh, A. Singh, S. Singh, and P. Tandon, "Fabrication of copper ferrite porous hierarchical nanostructures for an efficient liquefied petroleum gas sensor," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 244, pp. 806–814, 2017.
- [13] Grand View Research, "Gas Sensors Market Analysis," 2014. [Online]. Available: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market>.

- [14] K. Seki, J. Shida, H. Matsuki, and K. Murakami, "A New Environmental Monitor Sensor Utilizing Thick-Film Magnetic Semiconductor," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 26, no. 5, pp. 2035–2037, 1990.
- [15] A. S. Poghosian, H. V. Abovian, P. B. Avakian, S. H. Mkrtchian, and V. M. Haroutunian, "Bismuth ferrites: New materials for semiconductor gas sensors," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 4, no. 3–4, pp. 545–549, 1991.
- [16] S. Darshane and I. S. Mulla, "Influence of palladium on gas-sensing performance of magnesium ferrite nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 319–323, 2010.
- [17] A. Sutka, J. Zavickis, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, and J. Barloti, "Ethanol monitoring by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film obtained by spray pyrolysis," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 176, pp. 330–334, 2013.
- [18] F. Tudorache, P. D. Popa, M. Dobromir, and F. Iacomi, "Studies on the structure and gas sensing properties of nickel–cobalt ferrite thin films prepared by spin coating," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 178, no. 19, pp. 1334–1338, 2013.
- [19] Y. M. Zhang, Y. T. Lin, J. L. Chen, J. Zhang, Z. Q. Zhu, and Q. J. Liu, "A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on silver doped lanthanum ferrite," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 190, pp. 171–176, 2014.
- [20] K. Mukherjee and S. B. Majumder, "Hydrogen sensing characteristics of nanocrystalline Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film: Effect of film thickness and operating temperature.," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 1185–1191, 2014.
- [21] P. Rao, R. V. Godbole, and S. Bhagwat, "Copper doped nickel ferrite nanocrystalline thin films: A potential gas sensor towards reducing gases," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 260–266, 2015.
- [22] P. Rao, R. V. Godbole, D. M. Phase, R. C. Chikate, and S. Bhagwat, "Ferrite thin films: Synthesis, characterization and gas sensing properties towards LPG," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 149, pp. 333–338, 2015.
- [23] P. Rao, R. V. Godbole, and S. Bhagwat, "Chlorine gas sensing performance of palladium doped nickel ferrite thin films," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 405, pp. 219–224, 2016.
- [24] A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, and B. C. Yadav, "Preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrite thin films for development of a gas sensor at room temperature," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 8, pp. 8047–8054, 2016.
- [25] S. Kotresh, Y. T. Ravikiran, S. K. Tiwari, and S. C. Vijaya Kumari, "Polyaniline–Cadmium Ferrite Nanostructured Composite for Room-Temperature Liquefied Petroleum Gas Sensing," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 8, pp. 5240–5247, 2017.
- [26] M. Karmakar, B. Mondal, M. Pal, and K. Mukherjee, "Acetone and ethanol sensing of barium hexaferrite particles: A case study considering the possibilities of non-conventional hexaferrite sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 190, pp. 627–

633, 2014.

- [27] A. F. S. Abu-Hani, S. T. Mahmoud, F. Awwad, and A. I. Ayesh, "Design, fabrication, and characterization of portable gas sensors based on spinel ferrite nanoparticles embedded in organic membranes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 241, pp. 1179–1187, 2017.
- [28] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, R. K. Sonker, and M. Kaur, "Detection of liquefied petroleum gas below lowest explosion limit (LEL) using nanostructured hexagonal strontium ferrite thin film," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 249, pp. 96–104, 2017.
- [29] X. Li *et al.*, "Double-Shell Architectures of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanosheets on ZnO Hollow Spheres for High-Performance Gas Sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 32, pp. 17811–17818, 2015.
- [30] S. Sen, P. Anand, M. Narjinary, S. K. M. Mursalin, and R. Manna, "Ethanol sensing evaluation of sol-gel barium calcium ferrite," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 11, pp. 12581–12585, 2016.
- [31] A. Sutka, J. Zavickis, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, and J. Barloti, "Ethanol monitoring by  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  thin film obtained by spray pyrolysis," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 176, pp. 330–334, 2013.
- [32] A. K. Yadav, R. K. Singh, and P. Singh, "Fabrication of lanthanum ferrite based liquefied petroleum gas sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 229, pp. 25–30, 2016.
- [33] E. R. Kumar, R. Jayaprakash, G. S. Devi, and P. S. P. Reddy, "Magnetic, dielectric and sensing properties of manganese substituted copper ferrite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 355, pp. 87–92, 2014.
- [34] S. Joshi, V. B. Kamble, M. Kumar, A. M. Umarji, and G. Srivastava, "Nickel substitution induced effects on gas sensing properties of cobalt ferrite nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 460–466, 2016.
- [35] M. Khairy, "Polyaniline- $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite core-shell composite: Preparation, characterization and properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 608, pp. 283–291, 2014.
- [36] Y. Cao, H. Qin, X. Niu, and D. Jia, "Simple solid-state chemical synthesis and gas-sensing properties of spinel ferrite materials with different morphologies," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 10697–10703, 2016.
- [37] E. Ranjith Kumar, P. Siva Prasada Reddy, G. Sarala Devi, and S. Sathiyaraj, "Structural, dielectric and gas sensing behavior of Mn substituted spinel  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Zn, Cu, Ni, and Co) ferrite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 281–288, 2016.
- [38] J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi, "Synthesis of glycine combusted  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite: A highly versatile gas sensor," *Mater. Lett.*, vol. 124, pp. 144–147, 2014.

- [39] E. Ranjith Kumar, R. Jayaprakash, G. Sarala Devi, and P. Siva Prasada Reddy, "Synthesis of Mn substituted  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for liquefied petroleum gas sensor applications," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 191, pp. 186–191, 2014.
- [40] A. Singh, A. Singh, S. Singh, P. Tandon, B. C. Yadav, and R. R. Yadav, "Synthesis, characterization and performance of zinc ferrite nanorods for room temperature sensing applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 618, pp. 475–483, 2015.
- [41] A. Singh, S. Singh, B. D. Joshi, A. Shukla, B. C. Yadav, and P. Tandon, "Synthesis, characterization, magnetic properties and gas sensing applications of  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ ) nanocomposites," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, pp. 934–949, 2014.
- [42] J. You, X. Chen, B. Zheng, X. Geng, and C. Zhang, "Suspension Plasma-Sprayed  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanostructured Coatings for ppm-Level Acetone Detection," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 728–734, 2017.
- [43] S. Kotresh, Y. T. Ravikiran, S. C. Vijayakumari, and S. Thomas, "Interfacial p-n heterojunction of polyaniline-nickel ferrite nanocomposite as room temperature liquefied petroleum gas sensor," *Compos. Interfaces*, vol. 24, no. 6, pp. 549–561, 2017.
- [44] S. Goutham, D. S. Kumar, K. K. Sadasivuni, J. J. Cabibihan, and K. V. Rao, "Nanostructure  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  with *Bacillus subtilis* for Detection of LPG at Low Temperature," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 4, pp. 2334–2339, 2017.
- [45] L. Ma *et al.*, "Preparation of Co-doped  $\text{LaFeO}_3$  nanofibers with enhanced acetic acid sensing properties," *Mater. Lett.*, vol. 200, no. 37, pp. 47–50, 2017.
- [46] F. Falsafi *et al.*, "Sm-doped cobalt ferrite nanoparticles: A novel sensing material for conductometric hydrogen leak sensor," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 1029–1037, 2017.
- [47] T. P. Sumangala *et al.*, "Study on the effect of cuprite content on the electrical and  $\text{CO}_2$  sensing properties of cuprite-copper ferrite nanopowder composites," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 937–943, 2017.
- [48] WAVESHARE ELECTRONICS, "Sensor de gas | MQ-5 Sensor de Gas." [Online]. Available: <http://www.waveshare.net/shop/MQ-5-Gas-Sensor.htm>. [Accessed: 02-Apr-2018].
- [49] R. Binions and A. J. T. Naik, *Semiconductor Gas Sensors*. 2013.
- [50] S. D. Bakrania and M. S. Wooldridge, "Combustion synthesis of tin dioxide nanocomposites for gas sensing applications," 2008.
- [51] G. Eranna, *METAL OXIDE NANOSTRUCTURES AS GAS SENSING DEVICES*, no. Series in sensors. 2012.
- [52] S. Roy and C. K. Sarkar, *MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors*. 2015.
- [53] D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, 1st ed. 2015.

- [54] K. Nishio and T. Tsuchiya, "Sol-Gel Processing of Thin Films with Metal Salts," in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 133–154.
- [55] P. MP, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and," *U.S. Pat. n° 3,330.697*, 1967.
- [56] S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volume I*, vol. 127, no. 16. 2005.
- [57] T. O. L. Sunde, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, "Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films," in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1–30.
- [58] S. L. Hellstrom, "Basic Models of Spin Coating' , Lecture note, Stanford University." 2007.
- [59] D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, "Spin Coating of a PMMA/Chlorobenzene Solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 1, p. 317, 1991.
- [60] K. Dunn, "Design and Analysis of Experiments," in *Process Improvement Using Data*, 2014, pp. 201–280.
- [61] B. D. Washo, "Rheology and Modeling of the Spin Coating Process," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 21, no. 2, pp. 190–198, 1977.
- [62] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, and D. W. Hess, "A mathematical model for spin coating of polymer resists," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 4, pp. 1199–1206, 1984.
- [63] S. A. Jenekhe and S. B. Schuldt, "Flow and film thickness of bingham plastic liquids on a rotating disk," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 33, no. 1–4, pp. 135–147, 1985.
- [64] P. C. Sukanek, "Dependence of Film Thickness on Speed in Spin Coating," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 6, p. 1712, 1991.
- [65] M. Sharmila *et al.*, "Effect of cobalt substitution on the optical properties of bismuth ferrite thin films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 34, pp. 109–113, 2015.
- [66] A. Z. Simões, C. S. Riccardi, M. L. Dos Santos, F. G. Garcia, E. Longo, and J. A. Varela, "Effect of annealing atmosphere on phase formation and electrical characteristics of bismuth ferrite thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 8, pp. 1747–1752, 2009.
- [67] S. Di Carlo and M. Falasconi, "Drift Correction Methods for Gas Chemical Sensors in Artificial Olfaction Systems: Techniques and Challenges of Control and Computer Engineering," *Adv. Chem. Sensors Chem. Sensors*, 2010.

- [68] C. Y. Chiu and Z. Zhang, "A novel gas sensor signal drift adjustment method based on controlled measurement," *China Semicond. Technol. Int. Conf. 2018, CSTIC 2018*, pp. 1-5, 2018.

# ANEXOS

En esta sección se presentan los resultados adicionales obtenidos durante el desarrollo de la tesis.

## Código en MATLAB para el análisis de la señal entregada por el electrómetro

```
% *****
%
% Programa MATLAB: Fitrado-Analisis_Sensor.m
% Filtra señales de calibración de un sensor de gases para eliminar ruido y
% suavizar la señal, evalúa parámetros de respuesta como: sensibilidad, tiempos de
% respuesta y recuperación.
%
% EFRAÍN GÓMEZ MÉNDEZ
% Creado: Mayo 24 2018
%
% *****
clc
clear
close all

list_archivos=dir(fullfile('DatosGLP','*.xlsx'));
list_archivos={list_archivos.name};
n= length (list_archivos);
Resumen{5, (n+1)}=1;

% Seleccionar como se van a procesar los datos
choice = menu('Seleccione el tipo de filtro','Procesar 1 archivo', 'Procesar todos los
archivos');

if choice==1

    Datafile = input('Tipe file name: ', 's'); % Permite escribir el nombre del archivo
    Datafile = [Datafile '.xlsx'];           % Añade la extensión .xlsx
    Datos = importdata(Datafile);           % Lee archivo de datos COL1=>Tiempo ; COL2=> Señal
    Raw_Y = Datos(:,2);                     % Señal
    Tiempo = Datos(:,1);                    % Tiempo

% Eliminación de la tendencia exponencial del desplazamiento:
Opol = 1; % Orden del polinomio
[p,~,mu] = polyfit(Tiempo,Raw_Y,Opol); % Ajuste polinómico de los datos
f_x = polyval(p,Tiempo,[],mu); % Curva de ajuste polinómica
Raw_YL = Raw_Y - f_x; % Extracción de la Curva de ajuste polinómica
(Linearización)
Raw_YLin = Raw_YL + mean(Raw_Y);
Resistencia_media = mean(Raw_Y);

% Diseño del filtro
Fpass = 0.01; % Passband Frequency
Fstop = 0.4; % Stopband Frequency
Apass = 1; % Passband Ripple (dB)
Astop = 80; % Stopband Attenuation (dB)
Fs = length(Tiempo)/max(Tiempo); % Sampling Frequency

hcheby2 = fdesign.lowpass('fp,fst,ap,ast', Fpass, Fstop, Apass, Astop, Fs);
Hdcheby2 = design(hcheby2, 'cheby2');
Filtro = Hdcheby2;
```

```

% Filtrado de la señal. Se resta el valor medio para minimizar el sobre impulso en el filtrado
Mgrpdelay = 25;
Raw_YLin = Raw_YLin - mean(Raw_YLin);
Raw_Y_filt = filter(Filtro, [Raw_YLin; zeros(Mgrpdelay,1)]); % Append D zeros to the input
data
Raw_Y_filt = Raw_Y_filt(Mgrpdelay+1:end); % Shift data to compensate for
delay

% Recortar 100 datos de la señal y el tiempo
Datos_recortados = 100;
Raw_Y_filt = Raw_Y_filt(Datos_recortados:length(Raw_Y_filt)-Datos_recortados);
Tiempo_Rec = Tiempo(Datos_recortados:length(Tiempo)-Datos_recortados);

% Sensibilidad en porcentajes
Raw_Y_filt = Raw_Y_filt + mean(Raw_Y);
Sens_Filt = 100*abs((Raw_Y_filt-max(Raw_Y_filt)))/max(Raw_Y_filt);

% Valor final de la sensibilidad
Sensibilidad = max(Sens_Filt);

% calculating derivative

Sens_dY = diff(Raw_Y_filt*-1); % Derivada de la señal filtrada
Tiempo_dY = Tiempo_Rec(1:(length(Tiempo_Rec)-1)); % Tiempo escalado a Dy
Tiempo_lin = linspace(min(Tiempo_dY), max(Tiempo_dY), length(Tiempo_dY)); % Tiempo lineal

% Intersecciones de la derivada con cero

Ceros=zeros(length(Sens_dY),1);
[xout,yout] = intersections(Tiempo_lin,Sens_dY,Tiempo_lin,Ceros,1);

% Posición del máximo de la derivada
[PKS,LOCS] = findpeaks(Sens_dY, 'MinPeakHeight', max(Sens_dY)*0.999);
Tiempo_max = Tiempo_Rec(LOCS);

% Posición del mínimo de la derivada
Sens_dY_inv = Sens_dY*-1;
[PKS_inv,LOCS_inv] = findpeaks(Sens_dY_inv, 'MinPeakHeight', max(Sens_dY_inv)*0.999);
Tiempo_max_inv = Tiempo_Rec(LOCS_inv);

% Posición de los ceros de interés
cer01 = xout(find(xout<Tiempo_max, 1, 'last' ));
cer02 = xout(find(xout>Tiempo_max, 1, 'first' ));
cer03 = xout(find(xout<Tiempo_max_inv, 1, 'last' ));
cer04 = xout(find(xout>Tiempo_max_inv, 1, 'first' ));

if (cer01 >= 0)
else
    cer01 = 0;
end
if (cer02 >= 0)
else
    cer02 = 0;
end
if (cer03 >= 0)
else
    cer03 = 0;
end
if (cer04 >= 0)
else
    cer04 = 0;
end
end

```

```

% Respuesta y recuperación al 90%
Sens_Max1 = Sens_Filt(find(Tiempo_lin>cer02, 1, 'first')); % Sensibilidad al llegar a la
saturación
Sens_Max2 = Sens_Filt(find(Tiempo_lin>cer03, 1, 'first')); % Sensibilidad al finalizar la
saturación
Linea_90_respuesta = ones(1,length(Tiempo_lin))*Sens_Max1*0.9;
Linea_90_recuperacion = ones(1,length(Tiempo_lin))*Sens_Max2*0.1;

% Intersección para encontrar los tiempos al 90%
Sens_Filt2 = Sens_Filt(1:length(Sens_Filt)-1);
[T_90_res,Res90] = intersections(Tiempo_lin,Sens_Filt2,Tiempo_lin,Linea_90_respuesta);
[T_90_rec,Rec90] = intersections(Tiempo_lin,Sens_Filt2,Tiempo_lin,Linea_90_recuperacion);
Tiempo_de_Respuesta = T_90_res(1) - cer01;
Tiempo_de_Recuperacion = max(T_90_rec) - cer03;
Sens_cer01 = Sens_Filt(abs(Tiempo_lin-cer01) < 0.2);

% RESULTADOS

fprintf ('La Sensibilidad fue del: %0.2f \n' ,Sensibilidad)
fprintf ('El tiempo de Respuesta fue: %0.2f s \n' ,Tiempo_de_Respuesta)
fprintf ('El tiempo de Recuperacion fue: %0.2f s \n' ,Tiempo_de_Recuperacion)
fprintf ('La resistencia media fue: %0.2f Ohmios \n' ,Resistencia_media)

figure()
plot(Tiempo,Raw_Y,'k.')
hold on
plot(Tiempo,(Raw_YLin + mean(Raw_Y)), 'r', Tiempo, f_x, 'b')
plot(Tiempo_Rec,(Raw_Y_filt), 'g','linewidth',2)
title('SeÑal antes y despues de filtrar','fontweight','bold','fontsize',16);
xlabel('Tiempo (s)','fontweight','bold','fontsize',14);
ylabel('Resistencia (\Omega)','fontweight','bold','fontsize',14)
legend({'SeÑal original','SeÑal linealizada','SeÑal
filtrada'}, 'Location','northeast','fontsize',14)
grid on

figure()
yyaxis right
plot(Tiempo_lin, Sens_dY, 'b')
ax = gca;
ax.YColor = 'b';
ylabel('(\Omega/s)','fontweight','bold','fontsize',14)
hold on
plot(Tiempo_lin,Ceros,'k')
plot(cer01,yout,'r.','markersize',18)
plot(cer02,yout,'r.','markersize',18)
plot(cer03,yout,'r.','markersize',18)
plot(cer04,yout,'r.','markersize',18)
yyaxis left
plot(Tiempo_lin, Sens_Filt2, 'g','linewidth',1.5);
text(T_90_res(1),Res90(1),sprintf('\bullet\rightarrow Respuesta\n al
90%%'),'fontsize',12)
text((max(T_90_rec)-5),max(Rec90),sprintf('\bullet\rightarrow Recuperaci3n\n al
90%%'),'fontsize',12)
text(cer03,Sens_Max2,'\bullet\rightarrow Gas OFF','fontsize',12)
text(cer01,min(Sens_cer01),'\bullet\rightarrow Gas ON','fontsize',12)
title('SeÑal filtrada y su derivada respecto al tiempo','fontweight','bold','fontsize',16);
xlabel('Tiempo (s)','fontweight','bold','fontsize',14);
ylabel('Sensibilidad (%)','fontweight','bold','fontsize',14)
legend({'SeÑal filtrada','Derivada de la seÑal','Linea cero', 'Puntos de
inflexi3n'}, 'Location','northwest')
ax = gca;
ax.YColor = 'k';
grid on

% Final

```

## Código de MATLAB para el análisis de vibración

```
% Análisis de datos de vibración mediante la segunda derivada de la aceleración

clc
clear
close all

list_archivos=dir(fullfile('Datos vibracion','*.xlsx'));
list_archivos={list_archivos.name};
n= length (list_archivos);

Resumen{12,(n+1)}=1;

for archivo = 1:n

    Datafile = list_archivos(archivo);
    Datafile_C = char(Datafile);
    fprintf ('Procesando datos del archivo %0.2f \n', round(archivo))
    Archivo = importdata(Datafile_C); % Lee el archivo .xlsx
    Datos_Num = (Archivo.data); % Parte numérica de los datos
    Tiempo = Datos_Num(:,1); % tiempo columna 1
    Ac_x = Datos_Num(:,4).*(9.8); % Datos aceleración y conversión de g a m/s^2
    Ac_y = Datos_Num(:,3).*(9.8);
    Ac_z = (Datos_Num(:,2)).*(-9.8); % Alineación con los ejes del montaje (-)

    Fs = 1250; % Frecuencia de muestreo
    f = linspace(0, Fs, length(Tiempo)); % Espectro posible de frecuencias

    %% Filtrado

    MINW = 1; %MinPeakWidth
    % Analisis frecuencial de vibracion en x,y,z:
    Frecuencias_x = fft(Ac_x);
    Frecuencias_y = fft(Ac_y);
    Frecuencias_z = fft(Ac_z);

    % Recorte de frecuencias muy cerca a cero
    rec = 8;
    Frecuencias_x = Frecuencias_x(rec:end);
    Frecuencias_y = Frecuencias_y(rec:end);
    Frecuencias_z = Frecuencias_z(rec:end);
    f=f(rec:end);

    %X
    % Principal frecuencia de vibración:
    [Picos] =
    findpeaks(abs(Frecuencias_x(1:round((length(Frecuencias_x))/2))), 'MinPeakHeight',...
        max(abs(Frecuencias_x(1:round((length(Frecuencias_x))/2))))*0.2, 'MinPeakWidth',MINW);
    Pmax = max(Picos);
    frec = abs(Frecuencias_x(1:round((length(Frecuencias_x))/2)));
    PPmax_x = find(frec==Pmax);
    Max_frec_x = f(PPmax_x);

    %Y
    % Principal frecuencia de vibración:
    [Picos] =
    findpeaks(abs(Frecuencias_y(1:round((length(Frecuencias_y))/2))), 'MinPeakHeight',...
        max(abs(Frecuencias_y(1:round((length(Frecuencias_y))/2))))*0.2, 'MinPeakWidth',MINW);
    Pmax = max(Picos);
    frec = abs(Frecuencias_y(1:round((length(Frecuencias_y))/2)));
    PPmax_y = find(frec==Pmax);
    Max_frec_y = f(PPmax_y);

    %Z
    % Principal frecuencia de vibración:
```

```

[Picos] =
findpeaks(abs(Frecuencias_z(1:round((length(Frecuencias_z))/2))), 'MinPeakHeight',...
max(abs(Frecuencias_z(1:round((length(Frecuencias_z))/2))))*0.2, 'MinPeakWidth',MINW);
Pmax = max(Picos);
frec = abs(Frecuencias_z(1:round((length(Frecuencias_z))/2)));
PPmax_z = find(frec==Pmax);
Max_frec_z = f(PPmax_z);

% Diseño del filtro pasa altos:

Fstop = 15;      % Stopband Frequency
Fpass = 16;      % Passband Frequency
Astop = 80;      % Stopband Attenuation (dB)
Apass = 1;       % Passband Ripple (dB)
Fs = 1200;      % Sampling Frequency

h = fdesign.highpass('fst,fp,ast,ap', Fstop, Fpass, Astop, Apass, Fs);

HdLP = design(h, 'butter');

Hdx=HdLP;
Hdy=HdLP;
Hdz=HdLP;

% Filtrado de la señal en x,y,z:
Ac_x_F = filter(Hdx, Ac_x);
Ac_y_F = filter(Hdy, Ac_y);
Ac_z_F = filter(Hdz, Ac_z);

% Análisis frecuencial de vibración en x,y,z después de filtrar:
Frecuencias_x_F = fft(Ac_x_F);
Frecuencias_y_F = fft(Ac_y_F);
Frecuencias_z_F = fft(Ac_z_F);

% Primera integral de la aceleración (velocidad) en x,y,z:
Vel_x_F = cumtrapz(Tiempo,Ac_x_F);
Vel_y_F = cumtrapz(Tiempo,Ac_y_F);
Vel_z_F = cumtrapz(Tiempo,Ac_z_F);

% Segunda integral de la aceleración (desplazamiento) en x,y,z:
Desp_x_F = cumtrapz(Tiempo,Vel_x_F);
Desp_y_F = cumtrapz(Tiempo,Vel_y_F);
Desp_z_F = cumtrapz(Tiempo,Vel_z_F);

% Eliminación de la tendencia exponencial del desplazamiento:
Opol = 22;      % Orden del polinomio

% para x:
[p,~,mu] = polyfit(Tiempo,Desp_x_F,Opol); % Ajuste polinómico de los datos
f_x = polyval(p,Tiempo,[],mu);          % Curva de ajuste polinómica
Desp_x_F_P = Desp_x_F - f_x; % Extracción de la Curva de ajuste polinómica

% para y:
[p,~,mu] = polyfit(Tiempo,Desp_y_F,Opol);
f_y = polyval(p,Tiempo,[],mu);
Desp_y_F_P = Desp_y_F - f_y;

% para Z:
[p,~,mu] = polyfit(Tiempo,Desp_z_F,Opol);
f_z = polyval(p,Tiempo,[],mu);
Desp_z_F_P = Desp_z_F - f_z;

%% Resultados

% Resultados en x:
figure(archivo)
subplot(3,3,1)
plot(f(1:round((length(f))/2)), abs(Frecuencias_x(1:round((length(Frecuencias_x))/2))));

```

```

title('Frecuencias en X','fontsize',16);
ylabel('Magnitud','fontsize',14, 'color', 'black');
xlabel('Frecuencia (Hz)','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

subplot(3,3,4)
plot (Tiempo,Ac_x_F);
title('Aceleración filtrada en X','fontweight','bold','fontsize',16);
ylabel('Aceleracion (m/s^2)','fontsize',14, 'color', 'black')
xlabel('Tiempo (s)','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

subplot(3,3,7)
plot (Tiempo, Desp_x_F_P);
title('Posición filtrada en X','fontweight','bold','fontsize',16);
ylabel('Desplazamiento (m)','fontsize',14, 'color', 'black');
xlabel('Tiempo (s)','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

% Resultados en Y:

subplot(3,3,2)
plot (f(1:round((length(f))/2)), abs(Frecuencias_y(1:round((length(Frecuencias_y))/2))));
title(['Resultados para: ',Datafile_C,]; 'Frecuencias en
Y'),'fontweight','bold','fontsize',16 );
xlabel('Frecuencia (Hz)','fontsize',14, 'color', 'black');
ylabel('Magnitud','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

subplot(3,3,5)
plot (Tiempo,Ac_y_F);
title('Aceleración filtrada en Y','fontweight','bold','fontsize',16);
xlabel('Tiempo (s)','fontsize',14, 'color', 'black');
ylabel('Aceleracion (m/s^2)','fontsize',14, 'color', 'black')
grid on

subplot(3,3,8)
plot (Tiempo, Desp_y_F_P);
title('Posición filtrada en Y','fontweight','bold','fontsize',16);
xlabel('Tiempo (s)','fontsize',14, 'color', 'black');
ylabel('Desplazamiento (m)','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

% Resultados en Z:

subplot(3,3,3)
plot (f(1:round((length(f))/2)), abs(Frecuencias_z(1:round((length(Frecuencias_z))/2))));
title('Frecuencias en Z','fontweight','bold','fontsize',16);
xlabel('Frecuencia (Hz)','fontsize',14, 'color', 'black');
ylabel('Magnitud','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

subplot(3,3,6)
plot (Tiempo,Ac_z_F);
title('Aceleración filtrada en Z','fontweight','bold','fontsize',16);
ylabel('Aceleracion (m/s^2)','fontsize',14, 'color', 'black')
xlabel('Tiempo (s)','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

subplot(3,3,9)
plot (Tiempo, Desp_z_F_P);
title('Posición filtrada en Z','fontweight','bold','fontsize',16);
xlabel('Tiempo (s)','fontsize',14, 'color', 'black');
ylabel('Desplazamiento (m)','fontsize',14, 'color', 'black');
grid on

% RMS de la aceleración:

```

```

Ac_x_F_RMS = rms(Ac_x_F);
Ac_y_F_RMS = rms(Ac_y_F);
Ac_z_F_RMS = rms(Ac_z_F);

% RMS del desplazamiento:

Desp_x_F_P_RMS = rms(Desp_x_F_P);
Desp_y_F_P_RMS = rms(Desp_y_F_P);
Desp_z_F_P_RMS = rms(Desp_z_F_P);

Resumen{1,1} = ('Ensayo:');
Resumen{2,1} = ('Frecuencia de filtrado X');
Resumen{3,1} = ('Frecuencia de filtrado Y');
Resumen{4,1} = ('Frecuencia de filtrado Z');
Resumen{5,1} = ('Ac RMS X');
Resumen{6,1} = ('Ac RMS Y');
Resumen{7,1} = ('Ac RMS Z');
Resumen{8,1} = ('Ac Mean RMS');
Resumen{9,1} = ('Desp RMS X');
Resumen{10,1} = ('Desp RMS Y');
Resumen{11,1} = ('Desp RMS Z');
Resumen{12,1} = ('Desp Mean RMS');

Resumen{1,(archivo+1)} = (Datafile_C);
Resumen{2,(archivo+1)} = (Max_frec_x);
Resumen{3,(archivo+1)} = (Max_frec_y);
Resumen{4,(archivo+1)} = (Max_frec_z);
Resumen{5,(archivo+1)} = (Ac_x_F_RMS);
Resumen{6,(archivo+1)} = (Ac_y_F_RMS);
Resumen{7,(archivo+1)} = (Ac_z_F_RMS);
Resumen{8,(archivo+1)} = ((Ac_x_F_RMS+Ac_y_F_RMS+Ac_z_F_RMS)/3);
Resumen{9,(archivo+1)} = (Desp_x_F_P_RMS);
Resumen{10,(archivo+1)} = (Desp_y_F_P_RMS);
Resumen{11,(archivo+1)} = (Desp_z_F_P_RMS);
Resumen{12,(archivo+1)} = ((Desp_x_F_P_RMS+Desp_y_F_P_RMS+Desp_z_F_P_RMS)/3);

end
% Final

```

## Código en RStudio para el análisis estadístico de las pruebas de sensibilidad de los sensores.

```

# Código de análisis para la sensibilidad del DoE

rm(list = ls()) # clear the workspace of all prior variables

library(pid)
library(lattice)
library(AlgDesign)
library(mlogit)

require("gmodels") # needed for qqnorm
require("gplots") # needed for qqnorm
require("alr3") # for Analysis of Variance Table with Lack of Fit and Pure error

```

```

require("grid")    # for grids on plots
require("graphics")
require("DoE.wrapper")
require("effects")
require("manipulate")

# Leer los datos
Datos <- read.csv('Gas_Response.csv')

#Ajuste polinómico 3
Modelo_LinPol3 = lm(Sensibilidad ~ Concentracion_gas +
                    Porcentaje_Sr*Tratamiento_Termico*(poly(Temperatura_Ensayo,2)),
                    data=Datos)
# Datos del ajuste
summary(Modelo_LinPol3)

# Anova del Ajuste
pureErrorAnova(Modelo_LinPol3)

# Gráficas de Validación del modelo
plot(Modelo_LinPol3, 1)
plot(Modelo_LinPol3, 2)

#Superficies de Respuesta
persp( Modelo_LinPol3, as.list(c( ~Concentracion_gas*Temperatura_Ensayo)),
contours="col", col=rainbow(50, end=5/6),
      theta = (320+90), phi = 25 ,zlab = "Sensibilidad (%)", main="Superficie de
respuesta")

persp( Modelo_LinPol3, as.list(c( ~Porcentaje_Sr*Tratamiento_Termico)), contours="col",
col=rainbow(50, end=5/6),
      theta = 320, phi = 25 ,zlab = "Sensibilidad (%)", main="Superficie de respuesta")

persp( Modelo_LinPol3, as.list(c( ~Porcentaje_Sr*Temperatura_Ensayo)), contours="col",
col=rainbow(50, end=5/6),
      theta = 320, phi = 25 , zlim = c(6.8,20) ,zlab = "Sensibilidad (%)",
main="Superficie de respuesta")

```

```
persp( Modelo_LinPol3, as.list(c( ~Tratamiento_Termico*Temperatura_Ensayo)),  
contours="col", col=rainbow(50, end=5/6),  
theta = 320, phi = 25 ,zlab = "Sensibilidad (%)", main="Superficie de respuesta")
```

## Tabla para el calculo de reactivos Sol-Gel

**Tabla 8.** Tabla dinámica para el cálculo de los reactivos de cada experimento.

Reactivo	Propiedades			Calculo de reactivos				
	Peso molecular (g/mol)	Peso atómico Metal (g/mol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Alicuota (mL)	Soluto (g)	Moles	Ácido cítrico por alicuota (g)	Concentración final (M/L)
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-9H<sub>2</sub>O</b>	403.997	55.845	-	129.854	26.23	0.06493	24.948	0.260
<b>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	211.630	87.620	-	12.985	1.37	0.00649	2.495	0.026
<b>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O</b>	290.795	58.693	-	51.942	7.55	0.02597	9.979	0.104
<b>Ácido cítrico (AC)</b>	192.124	-	1.66	-	37.42	0.19478	-	0.779
<b>etilenglicol (EG)</b>	62.068	-	1.11	32.675	36.27	0.58434	-	2.337
<b>Gramos de SrNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidos</b>	<b>7.797</b>		<b>Totales</b>	(ml)	(g)	<b>Moles iones metálicos</b>	(g)	
				<b>250.000</b>	108.85	0.0974	37.422	

Parámetro de entrada	Valor	Buscar objetivo variando:	
Balance Sr/Ni	0.2	Parámetros de salida del calculo	
Balance AC:M	2		
Balance EG:AC	3		
Concentración (M)	0.50		