



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES  
NANOESTRUCTURADOS DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS Y SU  
APLICACIÓN COMO SENSORES RESISTIVOS DE GASES.**

  
**Manuel Meléndrez Castro**

Tesis Presentada a la Escuela de Graduados Como Requisito Parcial Para la Obtención del  
Grado Académico de:

**Doctor en Ciencias con Mención en Química**

CONCEPCIÓN, CHILE  
Junio 2009

La necesidad de estudiar sistemas nanoestructurados se centra en el interés en los últimos años entre las sociedades industrializadas por el desarrollo de sensores para monitorear la composición de los gases del ambiente. Este interés deriva tanto de un entusiasmo de las economías que llevan a cabo estrictos controles de procesos tales como, la combustión y desde un crecimiento concerniente a la protección de la seguridad del medio ambiente y de la salud de las personas. Por lo que, la búsqueda de nuevos materiales para ayudar a la detección y control de gases contaminantes se ha incrementado actualmente, constituyendo esta un área de investigación promisoría para desarrollar nuevas tecnologías en la detección de gases nocivos.

Un sensor es un dispositivo que responde a un estímulo físico o químico como la luz, calor, presión, magnetismo o un analito en particular, la transmisión de este estímulo se traduce finalmente en un cambio en sus propiedades la cual es posible medir u operar. Estos dispositivos cambian la conductividad al ser expuestos a un gas en particular, pero esta respuesta se presenta débilmente a temperatura ambiente.

Hoy en día los principales esfuerzos en sensores semiconductores de Gases (SSG) apuntan a solucionar parámetros como: sensibilidad, selectividad, estabilidad y poder de consumo, este último parámetro es importante porque los diseños de sistemas portátiles para uso doméstico requieren un menor consumo energético. Para tal fin, existen distintas estrategias que se utilizan para resolver estas dificultades, una de ellas es la introducción de especies foráneas o dopantes que ayudan a reducir la temperatura de operación con un máximo de sensibilidad disminuyendo el poder de consumo.

El propósito de la presente investigación fue sintetizar, caracterizar y estudiar óxidos semiconductores nanoestructurados de ZnO y SnO<sub>2</sub> dopados con nanopartículas de Ga y Ge y su aplicación en sensores resistivos de gases para la detección de gases oxidantes como el CO y gases reductores como el NO<sub>2</sub>. La síntesis de los materiales se llevó a cabo por dos técnicas diferentes: i) oxidación de películas delgadas metálicas preparadas por deposición de vapores condensados (DVMC) y ii) oxidación de coloides metálicos obtenidos por DQL. Con el primer método se obtuvieron nanopelículas delgadas transparentes de ZnO y SnO<sub>2</sub> con espesores entre 50 y 150 nm dependiendo de la cantidad de moles evaporados del metal y la posición de los substratos respecto al centro de evaporación del metal. Mientras que en el segundo método se obtuvieron nanopartículas de los correspondientes óxidos con tamaños no mayores a 45 nanómetros. El proceso de dopaje se realizó con nanopartículas coloidales de Ge y Ga obtenidas por deposición química de líquidos en un reactor de átomo metálicos con diferentes solventes. Los estudios de estabilidad y propiedades de estos coloides determinaron que aquellos preparados con 2-propanol fueron los más estables con tamaños de partícula promedio de 3 nm propicios para utilizarlos como dopantes de los óxidos semiconductores.

Cada tipo de material (películas delgadas y nanopulvos) se doparon de dos formas diferentes: las películas mediante micropulverización y los nanopulvos por el método SMAD (*in situ*). Mediante HRTEM, XPS y mediciones de resistencia eléctrica se determinó el efecto dopante del Ga y el Ge en los óxidos de ZnO y SnO<sub>2</sub>.

Se confirmó también que el Ga por su alta reactividad cuando se encuentra nanoestructurado está dopando los materiales en su forma oxidada más estable (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esto indicó que los procesos de detección de los gases se realiza por dos mecanismos fundamentales: i) Sensitización electrónica y ii) Sensitización química. Después de la obtención de los materiales se diseñaron los sensores los cuales estaban compuestos por una resistencia calefactora (heater), los electrodos interdigitados y el material sensor. Los resultados con los gases de prueba CO y NO<sub>2</sub> arrojaron resultados promisorios e interesantes en su detección. Los parámetros de evaluación de los sensores fueron mejorados cuando se utilizaron materiales a base de SnO<sub>2</sub> dopados con Ga. Los tiempos de respuestas, la sensibilidad, la respuesta dinámica, los tiempos de recuperación y poder de consumo de los sensores, se optimizaron y fueron comparables con los sensores comerciales, para uso doméstico e industrial.

En el presente documento se detallan completamente las metodologías de síntesis, los mecanismo que se llevan a cabo en cada proceso, la caracterización estructural y estudios de sus propiedades físico-químicas mediante diversas técnicas como: Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM<sup>1</sup>), microscopía electrónica de barrido (SEM) y con emisión de campo (FE-SEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), difracción de electrones de área seleccionada (SAED), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), análisis termogravimétrico (TGA), movilidad electroforética (ME), Light scattering (LS) y microscopía de fuerza atómica (AFM). También se muestra la teoría correspondiente al proceso de detección de sensores sólidos debido a materiales a base de óxidos semiconductores y los resultados más sobresalientes de la aplicación de nanofilm y nanopulvos de ZnO y SnO<sub>2</sub> dopados con Ge y Ga en la detección de gases tóxicos.