

## Síntesis y caracterización de un semiconductor ZnO dopado con Au para sensores de gas

Synthesis and characterization of a ZnO doped with Au semiconductor for gas sensors

Alex Díaz Díaz<sup>1\*</sup>; Paul Acevedo Hurtado<sup>1</sup>; Pablo Aguilar Marin<sup>2</sup>

- 1 Departamento de Ingeniería de Materiales, Laboratorio de Materiales Electrónicos, Universidad Nacional de Trujillo. Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.
- 2 Departamento de Física, Universidad Nacional de Trujillo. Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

\* Autor correspondiente: [didialfanet@hotmail.com](mailto:didialfanet@hotmail.com) (A. Díaz).

Fecha de recepción: 24 10 2018. Fecha de aceptación: 21 11 2018.

### RESUMEN

En esta investigación se sintetizaron películas de ZnO dopadas con Au, a través del método sol-gel; evaluando el efecto del porcentaje molar (3, 5 y 7%) de dopante y de la temperatura de recocido (400, 500 y 600°C) sobre las propiedades estructurales, de absorbancia, de sensibilidad a los gases H<sub>2</sub> y CO, y eléctricas. Las mediciones de difracción de rayos X y la intensidad de las bandas de absorción ultravioleta-visible evidencian que, con el método utilizado, las películas delgadas de ZnO presentan la fase wurtzita. El aumento del porcentaje molar de Au disminuye el tamaño del cristal, mientras que la temperatura de recocido lo hace aumentar. Así también, con el incremento de Au y de la temperatura de recocido, disminuye el ancho de la banda prohibida y desplaza el pico del excitón hacia mayores energías. Con el aumento de porcentaje de dopante y de la temperatura de recocido, se incrementa el número de portadores de carga, mientras que la movilidad disminuye; incrementando también la sensibilidad a los gases CO e H<sub>2</sub>, obteniéndose como resultado una alta respuesta a la presencia de del gas H<sub>2</sub> en todas las temperaturas ensayadas, y una respuesta ligera a la presencia de CO.

**Palabras clave:** método sol-gel; películas de ZnO; sensibilidad a los gases CO e H<sub>2</sub>; nanopartículas de oro.

### ABSTRACT

In this research, ZnO doped Au thin films have been synthesized by the sol-gel method; in what, the effect of doping's molar percentage (3, 5 and 7%) and the annealing temperature (400, 500 and 600 °C) have been evaluated, on their electric properties and the relation with optical properties, absorbance, crystal structure and gas sensing for gases Co e H<sub>2</sub>. X-ray diffraction measurements and the UV – Vis absorption bands intensity evidenced that with the sol-gel method used, ZnO thin films showed hexagonal wurtzite structure. The particle size decreased with the Au percentage and increase with annealing temperature. The increase of Au and the temperature, decrease the band gap and move the exciton to greater energies. The molar percentage of Au and temperature, increase the carriers number, while the carriers mobility decrease by valence's induction effect; increasing the gas sensing sensitivity for gases Co e H<sub>2</sub>, resulting in a high response to the presence of H<sub>2</sub> gas at all temperatures tested, and a slight response to the presence of CO.

**Keywords:** sol-gel method; ZnO thin films; gas sensing for CO e H<sub>2</sub>; nanoparticles of gold.

### INTRODUCCIÓN

En la actualidad la actividad industrial afecta principalmente al ecosistema a través de emisiones a la atmósfera de sustancias nocivas como el monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). Estos gases no permiten el ingreso de

luz solar o radiación ultravioleta en la corteza terrestre, además producen envenenamiento y enfermedades cardiorrespiratorias por la exposición humana en zonas industriales (Umeokwonna y Ekpunobi, 2015).

Para detectar y controlar la emisión de estos contaminantes atmosféricos se utilizan

los sensores de gases, siendo importante que posean alta sensibilidad, selectividad y estabilidad (Nickel y Terukov, 2005). El ZnO ha sido ampliamente usado como sensor químico (Pérez, 2014), debido a que posee propiedades únicas tales como transparencia a la reflectividad infrarroja, alta estabilidad electroquímica y excelentes propiedades electrónicas (Sriram y Thayumanavan, 2013).

Para la preparación de películas de ZnO se utiliza una diversidad de técnicas utilizan tales como: pulverización (Farfán, 2015), deposición química de vapor (Zayer *et al.*, 2009), rociado pirolítico (Jlassi *et al.*, 2014) y procesos sol-gel (Capper, 2006). No obstante, se debe elegir la técnica más económica, considerando las propiedades de interés y su fácil reproducibilidad para su aplicación a gran escala como sensores de gas de manera eficiente (Verónica, 2010).

Se han realizado diversas investigaciones sobre el desarrollo de películas delgadas de óxido de zinc usando estas técnicas, operando en condiciones de presión atmosférica y de presiones cercanas al vacío, siendo las que operan en condiciones de presión controlada mucho más costosas (Pérez, 2014). Películas de ZnO de buena calidad se sintetizaron en atmósfera controlada (magnetron sputtering), y en ultra alto vacío como epitaxia de haces moleculares (molecular beam epitaxy); resultando películas que son muy transparente en la región visible y con baja resistividad eléctrica ( $\rho$ ), del orden de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  (Zúñiga, 2011). Con la técnica de deposición química de vapor de metal orgánico (MOCVD), se han obtenido películas delgadas de ZnO con resistividades del orden  $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  usando dietil zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) como precursor (Jauregui, 2015). Sin embargo, es difícil conseguir los compuestos alquílicos de dietil zinc, y difícil de manejar en técnicas de MOCVD.

Recientemente se han utilizado compuestos de sales metálicas diferentes como el acetilacetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) y el acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) (Dilonardo *et al.*, 2016), los cuales son más fáciles de obtener. Así también, se ha obtenido películas de ZnO mediante CVD usando  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  y algunas fuentes de oxígeno como agua y/o peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Se ha reportado, que el uso de

estos materiales ha mejorado en mucho las propiedades físicas de las películas delgadas de ZnO (Ferro, 2005). El uso de acetilacetato y la adición de ozono durante el depósito por APCVD, ha disminuido la resistividad de  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . Sin embargo, no solo los materiales, sino también la temperatura y el método de deposición influyen en la calidad de las películas (Estrella, 2016).

El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor que, en condiciones ambientales cristaliza en la estructura wurtzita; precisamente, debido a su amplia banda prohibida, el ZnO es transparente a la luz visible, pero absorbe fuertemente la luz ultravioleta (Shaviv *et al.*, 2005).

## MATERIAL Y MÉTODOS

Para la síntesis de ZnO dopados con nanopartículas de Au, se procedió de la siguiente manera: 600 mg de acetato de zinc dihidratado,  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $M = 219,5276 \text{ gr/mol}$ ; se disolvieron en 5.4 mL de etanol,  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ ,  $M = 46,0684 \text{ gr/mol}$ ; y subsecuentemente se agregaron 0.2 mL de dietanolamina (DEA),  $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ ,  $M = 105,14 \text{ gr/mol}$ ; en agitación constante durante 45 minutos.

Las nanopartículas de Au se sintetizaron con 18 mg de ácido cloroaurico,  $[\text{HAuCl}_4]$ ,  $M = 339,785 \text{ gr/mol}$ ; en 3 mL de etanol (EtOH), agregando a esta mezcla una solución de 75mg de Polivinilpirrona [PVP-10K], en 38 mL de metanol bajo agitación constante. Después de 30 minutos, se disolvieron por separado 8 mg de Borohidruro de sodio  $[\text{NaBH}_4]$ ,  $M = 37,83 \text{ g/mol}$  en 3 mL de metanol, y se agregó bajo fuerte agitación. La solución resultante se dejó mezclar durante 30 minutos, posteriormente se removió el etanol en un tambor de evaporación y se redispersó el sedimento en agua. Se precipitó las partículas con exceso de acetona, centrifugadas a 4000 rpm durante 5 min y se redispersaron en etanol para obtener una solución concentrada a 0.03 M. Se determinaron las concentraciones molares de cada solución y se realizó el dopado correspondiente a 3, 5 y 7% molar de las AuNPs (0,5 mL). El dopaje con las nanopartículas de Au se hizo 10 minutos antes de efectuar la deposición sobre silicio usando un spin coater a una

velocidad de rotación de 2000 rpm durante 50 segundos. Este procedimiento se realizó 5 veces, obteniéndose un espesor adecuado que permita realizar los ensayos. Los substratos recubiertos fueron transferidos a un agitador magnético a 80°C durante 10 minutos y después se realizó el tratamiento térmico de recocido a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C durante 2 horas en un horno eléctrico tipo mufla Termo Scientific a una velocidad de calentamiento de 6,7 °C/min.

#### Técnicas de caracterización

*Espectroscopia UV*, permitió en primera instancia reconocer las bandas de absorción en el espectro visible atribuidas a la incorporación exitosa del Magnesio a la red de ZnO y descartar la formación de fases secundarias que fueron contrastadas con los resultados de DRX.

*Difracción de rayos X (DRX)*, Este ensayo permitió observar el cambio en la estructura cristalina con la temperatura de recocido de las películas semiconductoras dopadas con oro respecto de las películas patrón así como la orientación, parámetros de red y tamaño de los cristales de las películas. Determinando así su influencia sobre el número de portadores y resistividad eléctrica.

*Funcionalidad por efecto hall*. El ensayo consistió en determinar en primera instancia el campo magnético neto producido, utilizando la ley de Biot – Savart, anulando el componente del campo magnético terrestre, ubicando paralelamente al campo producido por los dos electroimanes.

*Ensayo de sensor de gas*. La respuesta eléctrica de las películas a los gases H<sub>2</sub> y CO fueron medidos en un sistema automatizado. La funcionalidad del sensor óptico se determinó con mediciones de absorbancia óptica en el rango de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 900 nm con muestras montadas sobre un calentador en una celda de flujo gaseoso especialmente diseñada. El tamaño de las muestras fue de aproximadamente de 1 cm x 2 cm, y el haz incidente del Espectrofotómetro fue normal a la superficie de la muestra y cubrió un área superficial de 6 mm x 1,5 mm.

En el ensayo se determinó la sensibilidad a los gases H<sub>2</sub> y CO relacionando la variación de la absorbancia óptica de las

muestras en los gases (Abs gas), H<sub>2</sub> a 1 ppm y CO a 10 ppm, respecto de la absorbancia óptica de las muestras en el aire (Abs aire), según la ecuación (1); en función del tiempo de exposición (en minutos) y las temperaturas de recocido (°C).

$$S = \frac{Abs_{gas}}{Abs_{aire}} \quad (1)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Películas de ZnO dopadas con nanopartículas de Au al 3% molar

*Propiedades cristalográficas y microestructurales*

En la figura 1 se presentan los difractogramas de las películas de ZnO dopadas con nanopartículas de Au al 3%, recocidas a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C. En los difractogramas de las películas recocidas a 400 y 500 °C, se observan con claridad las nanopartículas de Au y el desarrollo no muy pronunciado de las fases cristalinas, en cambio; en las películas recocidas a 600 °C se observa fases cristalinas bien definidas, debido a que esta temperatura es suficientemente alta para que ocurra la pirolisis de los solventes orgánicos dentro de la película, promoviendo la reducción de iones Au<sup>+</sup> dispersos dentro de los óxidos, y también permitiendo la cristalización del óxido de zinc (Zhang et al., 2015). Analizando las reflexiones del ZnO, el pico de difracción (002) es mucho más intenso que los demás, mientras que los otros picos son muy débiles, indicando una extensiva orientación a lo largo de los ejes c.

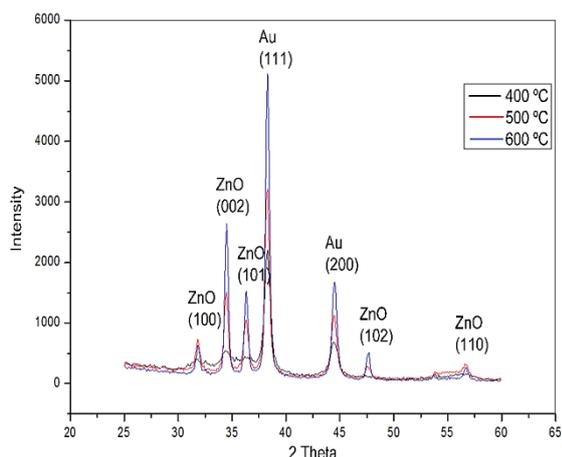
Así también, se nota claramente que los picos incrementan progresivamente en intensidad conforme aumenta la temperatura de recocido, indicando la formación de la estructura wurtzita. Los picos de difracción para cada fase son muy similares en intensidad y amplitud.

El tamaño promedio de los cristales pudo estimarse por la ecuación de Debye – Scherrer (ecuación 2).

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

En esta ecuación  $\tau$  es el tamaño promedio del cristal (en nm), K es el factor forma de la ecuación (0,9 para esferas),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (1,54 Å),  $\beta$  es la línea del ancho total a la mitad de

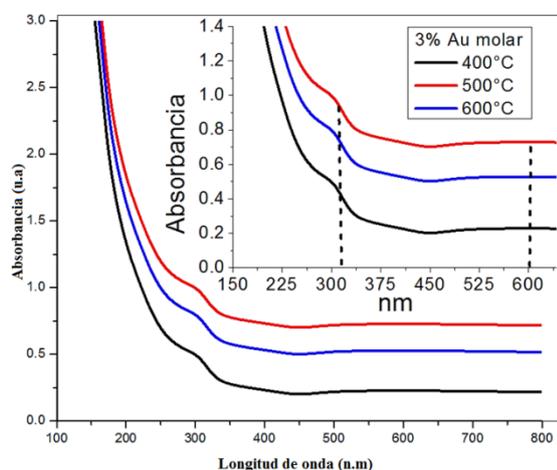
las máxima reflexiones (FWHM) y  $\beta$  es el ángulo de Bragg. El tamaño de los cristales de ZnO y Au estuvieron dentro de los rangos de 20 - 32 nm y de 17 - 31 nm, respectivamente.



**Figura 1.** Difractograma de películas compuestas de ZnO dopadas con nanopartículas de 3% Au a 400, 500 y 600 °C.

#### Propiedades Ópticas

En la figura 2, se muestran la medición de absorbancia óptica en el rango UV de compuestos recocidos a temperaturas de 400, 500 y 600 °C. El borde típico de absorbancia del ZnO es cercano de 325 nm. Los compuestos también muestran la banda de resonancia superficial plasmónica (SPR) de las nanopartículas de Au entre 570-630 nm (Della Gaspera y Martucci, 2015).

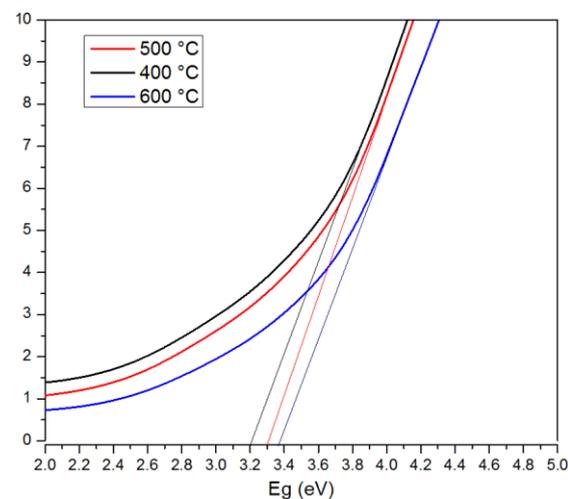


**Figura 2.** Espectros de absorbancia óptica para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 3% Au recocido a 400, 500 y 600 °C. En la parte superior se representa la ampliación a mayores longitudes de onda.

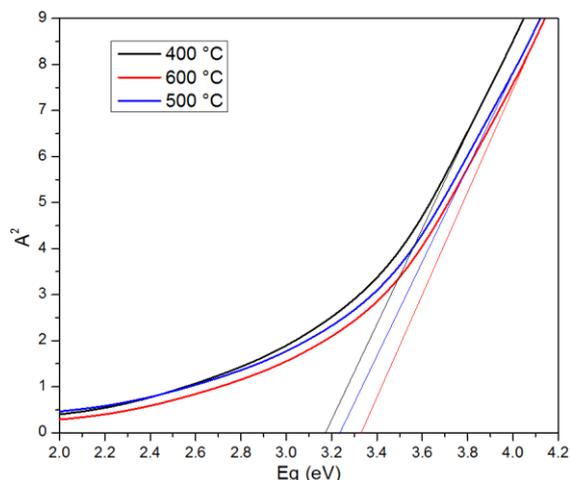
El pico de plasmón superficial de las AuNPs a 600 nm, es bastante pequeño comparado con la del ZnO a 325nm; debido a su baja frecuencia de vibración

con las nanopartículas vecinas; lo cual está relacionado además con la diferencia de índices de refracción entre los dos óxidos, siendo  $n=0,27732$  para el Au y de  $n=2,0034$  para el ZnO. Acorde a la teoría de Mie (Wang et al., 2005), el mayor valor de índice de refracción en el que esté relacionado las ZnO alcanzara la mayor resonancia plasmónica en cualquier metal (Della Gaspera et al., 2018).

Las figuras 3 y 4, y las tablas 1 y 2, muestran la determinación de las bandas de energía del ZnO sin dopar y dopado al 3% molar con Au recocido a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C. Para el caso ZnO dopado con 3% de nanopartículas de Au, el  $E_g$  disminuye para la temperatura de 400 °C de 3,20 eV a 3,18 eV, para la temperatura de 500 °C disminuye de 3,30 eV a 3,23 eV y para la temperatura de 600 °C de 3,38 eV a 3,32 eV; ocasionado la presencia del Au una disminución de la brecha energética, generando un aumento de electrones o huecos en la subred, y por consecuencia una mayor movilidad de los portadores (Della Gaspera, 2018; Buso, 2006; Dai Pre, 2015). La disminución del ancho de banda prohibida en los materiales obtenidos, es también el resultado de producir niveles de energía adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción en el semiconductor. Esto se debe a que, al introducir defectos en la red de ZnO, en forma de vacancias de oxígeno y cationes intersticiales de Au, estos defectos actuarán como sitios donadores o aceptores de electrones.



**Figura 3.** Brecha energética para el compuesto ZnO recocido a 400, 500 y 600 °C.



**Figura 4.** Brecha energética para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 3% Au recocido a 400, 500 y 600 °C.

**Tabla 1.** Valores de la brecha energética para el ZnO recocido a 400, 500 y 600 °C

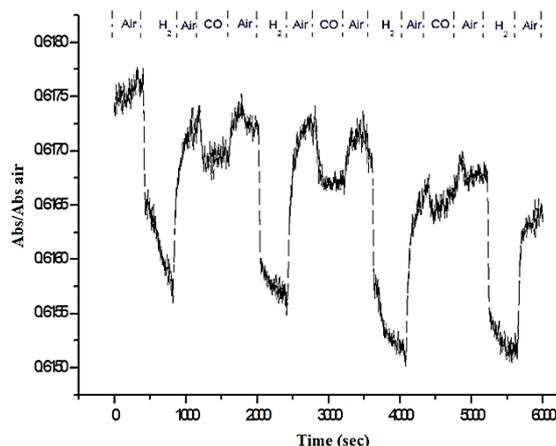
Temperatura de recocido (°C)	Eg (eV)
400	3,20
500	3,30
600	3,38

**Tabla 2.** Valores de brecha energética para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 3% Au recocido a 400, 500 y 600 °C

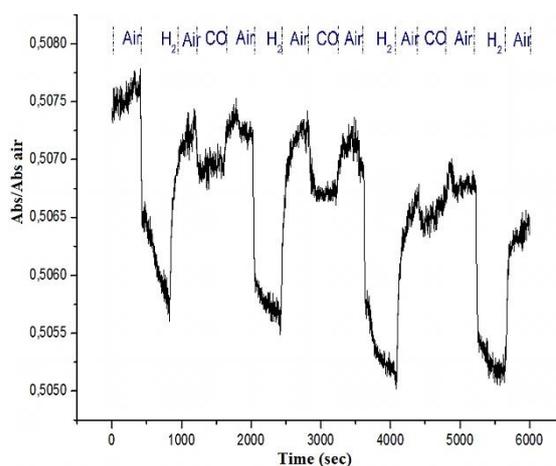
Temperatura de recocido (°C)	Eg (eV)
400	3,18
500	3,23
600	3,32

*Capacidad sensora a los gases H<sub>2</sub> y CO*  
 Estos ensayos se desarrollaron a la temperatura de 300 °C, con una aceptable respuesta. Debajo de esta temperatura la respuesta de los sensores fue muy pequeña. Los gases introducidos dentro de la cámara fueron 1 ppm de H<sub>2</sub> y 10 ppm de CO respectivamente. La absorbancia de estas láminas disminuye cuando se expone a los gases ensayados, debido a la interacción entre gases reductores como CO y semiconductores tipo n, como el ZnO.

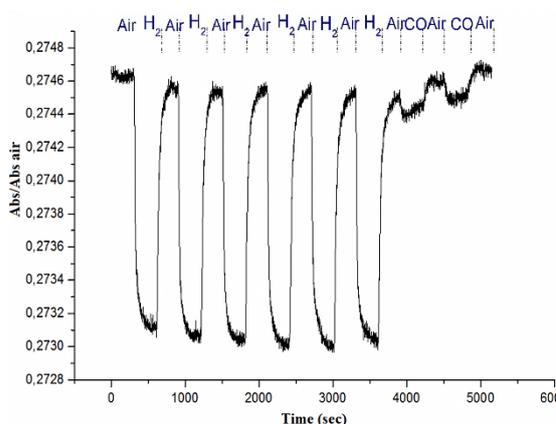
Si solamente el H<sub>2</sub> necesita ser detectado, puede realizarse a temperatura ambiente usando la máxima o mínima Δabs observada, de 600 o 390 nm. De otro lado, para detectar al CO se debe trabajar a 300 °C escogiendo una longitud de onda entre 390 nm (Zak, 2011; Buso, 2006; Wang, 2008). Para detectar los dos gases secuenciales, se escoge la longitud de onda de 390 nm, debido a los cambios en absorbancia para ambos gases son del mismo sentido y orden de magnitud.



**Figura 5.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 3% Au recocido a 400 °C.



**Figura 6.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 3% Au recocido a 500 °C.



**Figura 7.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 3% Au recocido a 600°C.

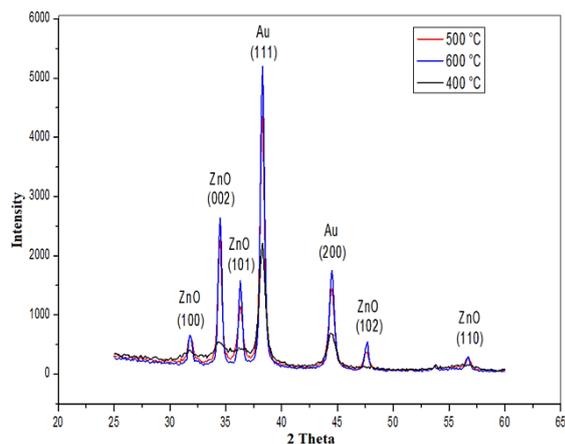
En la figuras 5, 6 y 7, se muestran el tiempo de respuesta del semiconductor ensayado a un mínimo OAC de 390 nm. Se puede notar que el compuesto ZnO dopado con 3% de Au, muestra una señal óptica detectable a los gases a todas las

temperaturas de recocido de 400, 500 y 600 °C, confirmando la respuesta óptica del ZnO a los gases reductores. Esta muestra presenta una alta sensibilidad al gas hidrógeno y una baja respuesta al CO (Korzhand *et al.*, 2011; Della Gaspera, 2012; Buso, 2007).

## 2. Películas de ZnO dopadas con nanopartículas de Au al 5% molar

### Propiedades cristalográficas y microestructurales

Los patrones DRX de las películas de óxido de zinc dopadas con 5% AuNPs se muestran en la figura 8.



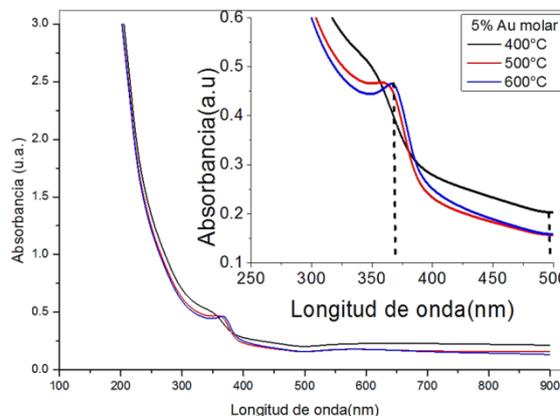
**Figura 8.** Difractograma de películas compuestas de ZnO dopadas con nanopartículas de 5% Au a 400, 500 y 600 °C.

El ancho y forma del pico, brindan información sobre: cristalinidad, textura, defectos estructurales, direcciones preferenciales de crecimiento y vacancias; pues de ello dependen los comportamientos eléctricos de dichos materiales. Los patrones realizados en el ensayo DRX a las películas de ZnO y dopadas con 5% de Au, muestran picos en  $2\theta = 33,1$  y  $37,8$ , los que corresponden a los planos (002) y (100). Ello demuestra que los nano cristales de las películas  $Zn_{1-x}Au_x$  son de una estructura cúbica centrada en la caras según consta en el JCPDS (Nº.47 – 1049). Así mismo, en las tres temperaturas se observa una similitud en la forma de los picos conforme aumenta la cantidad de Au en la posición (111) se van dando desplazamientos hacia menores ángulos, esto es atribuido a la introducción de los iones Au dentro de la estructura del ZnO. Ello puede ocurrir debido al fenómeno explicado por Mahmoud y Yaghmour (2012), donde sustentan que el Au, al aumentar la

temperatura por encima de 300 °C en presencia de un radical amino y agentes reductores como el oxígeno, su estructura inmediatamente cambia de HCP a FCC.

### Propiedades ópticas

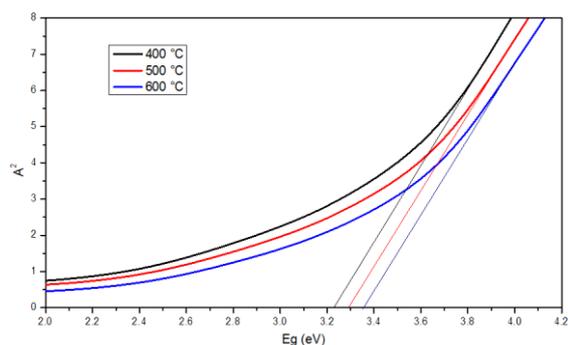
La figura 9 muestra del espectro de absorbancia de las películas de  $Zn_{1-x}Au_xO$ , en la cual se observa una gran absorción por parte del ZnO a las temperaturas de recocido de 400 °C, 500 °C y 600 °C; coincidiendo con el trabajo realizado por Hasuike *et al.* (2007). Se observa un pequeño aumento en la absorción óptica a medida que incrementa la temperatura de recocido; esto se debe a que en el ZnO a mayores temperaturas hay una disminución de defectos puntuales del tipo Schottky, o defectos catiónicos (metal-deficiente), quienes a la vez generan una disminución de la brecha energética, como referencian los autores Al-Ghamdi *et al.* (2013) y Dilonardo *et al.* (2016).



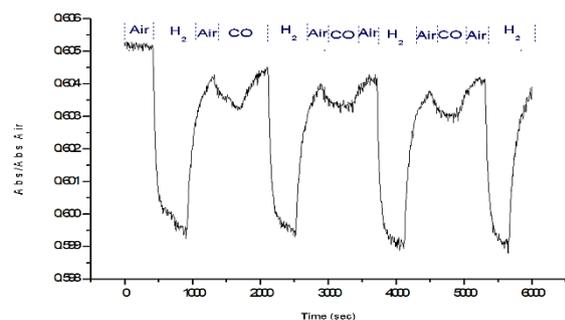
**Figura 9.** Espectros de absorción óptica para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 5% Au recocido a 400, 500 y 600 °C. En la parte superior se representa la ampliación a mayores longitudes de onda.

En la figura 10 se ploteo el gráfico de  $(hv * \alpha)^{1/2}$  característico del modelo de Tauc, como una función la energía del fotón ( $hv$ ). Se muestra una disminución de la brecha energética al aumentar la temperatura, de la misma manera se obtuvo los datos en la tabla 3. Para el caso del ZnO dopado con 5% de nanopartículas de Au, el  $E_g$  permanece casi constante a 400 °C, para la temperatura de 500 °C disminuye de 3,30 eV a 3,29 eV y para la temperatura de 600 °C de 3,38 eV a 3,35 eV; ocasionado debido a que el dopaje con AuNPs favorece la disminución de la brecha

energética por una mayor movilidad de los portadores de carga (Zhang, 2015).



**Figura 10.** Brecha energética para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 5% Au recocido a 400, 500 y 600 °C.



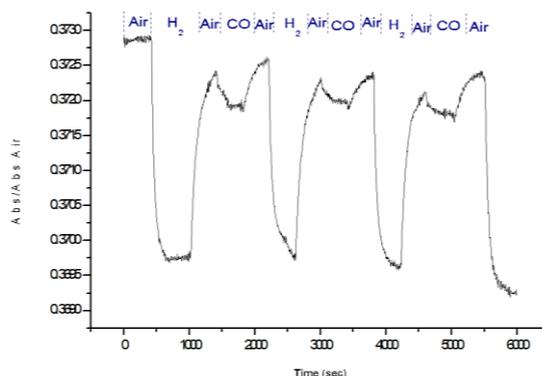
**Figura 11.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 5% Au recocido a 400 °C.

**Tabla 3.** Valores de brecha energética para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 5% Au recocido a 400, 500 y 600 °C.

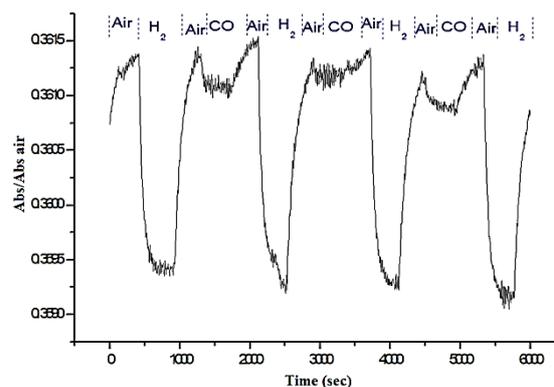
Temperatura de recocido (°C)	Eg (eV)
400	3,18
500	3,23
600	3,32

**Capacidad sensora a los gases H<sub>2</sub> y CO**

En la figuras 11, 12 y 13, se observa que el compuesto ZnO dopado con 5% de Au muestra una señal óptica detectable con la presencia de Au a todas las temperaturas de recocido 400, 500 y 600°C; confirmando la respuesta óptica del ZnO a los gases reductores H<sub>2</sub> y CO. Esta muestra presenta una alta sensibilidad al gas hidrógeno y una baja respuesta al CO, con una mejor respuesta a la temperatura de 600°C. Esto se puede deber, a que los procesos cinéticos tales como adsorción son térmicamente activados, mejorando el rendimiento a altas temperaturas (Della Gaspera et al., 2012). Así también se confirma el óptimo porcentaje de dopaje de Au; y la alta respuesta al H<sub>2</sub> y ligera respuesta al CO; no habiendo diferencia de sensibilidad contra un sensor electrónico (Dai Pre et al., 2015).



**Figura 12.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 5% Au recocido a 500 °C.

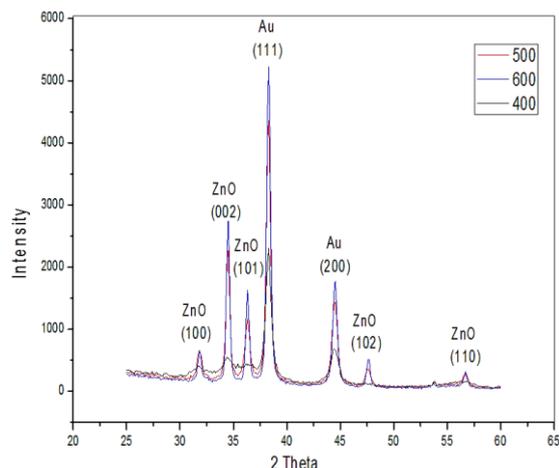


**Figura 13.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 5% Au recocido a 600 °C.

**3. Películas de ZnO dopadas con nanopartículas de Au al 7% molar**  
*Propiedades cristalográficas y microestructurales*

En la gráfica de la difracción de rayos X de las tres temperaturas se observa una similitud en la forma de los picos conforme aumenta la cantidad de Au en la posición (111), se van dando ligeros desplazamientos de sus ángulos de difracción; esto es atribuido a la introducción de los iones Au dentro de la estructura del ZnO (Zak, 2011).

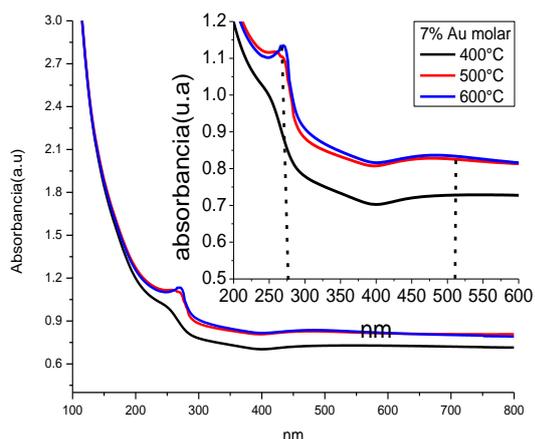
Sin embargo, a pesar de la similitud en la forma de los patrones con ayuda del software Origin 8.5, podemos darnos cuenta que con el aumento de la cantidad de Au en las películas de ZnO ligeramente se generan desplazamientos y reducción de los picos, en especial de la posición (100). Esto se debe que a medida que los iones Au se introducen en el ZnO generan cambios en su parámetro de red y en el tamaño promedio del cristalito, que es determinado mediante la ley de Scherrer (Della Gaspera, 2018; Buso, 2006; Dai Pre, 2015).



**Figura 14.** Difractograma de películas compuestas de ZnO dopadas con nanopartículas de 7% Au a 400, 500 y 600 °C.

### Propiedades ópticas

En las tres figuras 15 y 16 se observa un aumento de la absorbancia óptica de las películas  $Zn_{1-x}Au_xO$  a medida que se incrementó la temperatura de recocido. Esto nos da a entender la posición energética de los niveles localizados en estas películas, siendo características de las transiciones  $Zn^{+2}$  d-d; además del aumento de la concentración de iones Au dentro de la nanoestructura de ZnO.

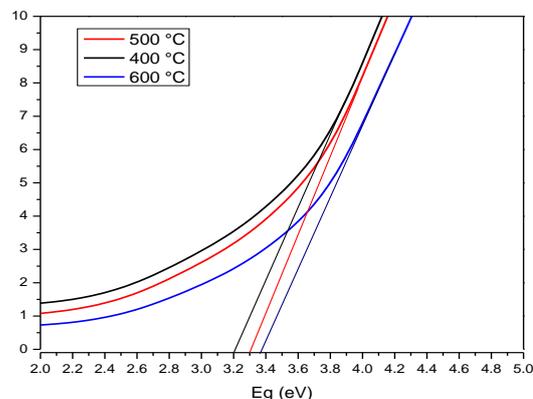


**Figura 15.** Espectros de absorción óptica para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 7% Au recocido a 400, 500 y 600 °C. En la parte superior se representa la ampliación a mayores longitudes de onda.

Los espectros de absorción se desplazaron hacia la longitud de onda más alta, esto se debe a la incorporación de iones Au dentro del cristal cúbico de ZnO, con lo cual por cada  $Au^{+1}$  genera un electrón, para mantener la neutralidad en las cargas así como la movilidad de los átomos a través de la red, estos átomos pueden viajar fácilmente hacia los sitios

deficientes de oxígeno y llenar estos espacios empleando menor cantidad de energía como referencian los autores Al-Ghamdi et al. (2013) y Dilonardo et al. (2016).

En la figura 16 y la tabla 4, se observa que la brecha energética disminuye ligeramente para la temperatura de 400 °C de 3,20 eV a 3,19 eV; de la misma forma para las temperaturas de 500 °C de 3,30 eV a 3,29 eV, y a la temperatura de 600 °C de 3,38 eV a 3,37 eV.



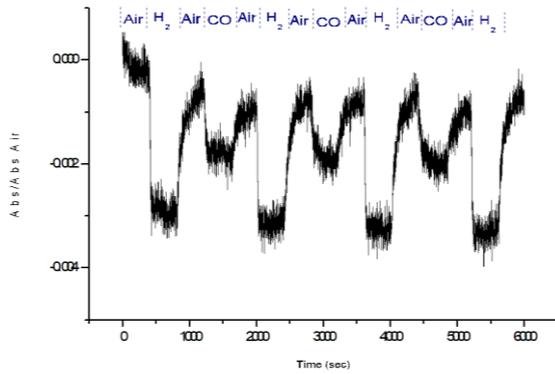
**Figura 16.** Brecha energética para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 7% Au recocido a 400, 500 y 600 °C.

**Tabla 4.** Valores de brecha energética para el compuesto ZnO dopado con nanopartículas de 7% Au recocido a 400, 500 y 600 °C

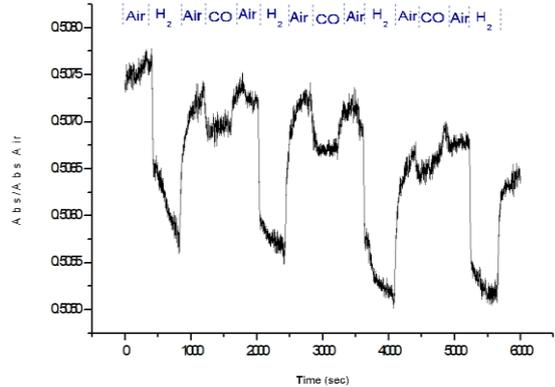
Temperatura de recocido (°C)	Eg (eV)
400	3,19
500	3,29
600	3,37

### Propiedades de capacidad sensora a los gases $H_2$ y $CO$

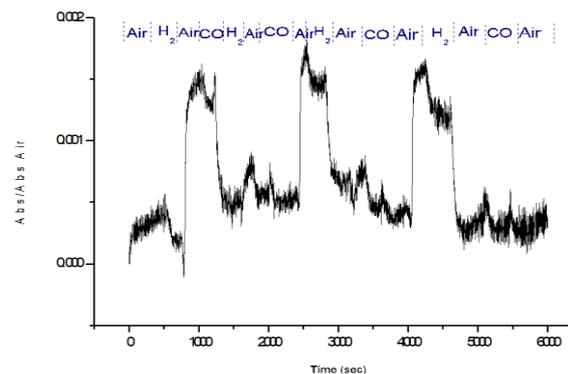
En las figuras 17, 18 y 19, se muestra el tiempo de respuesta del semiconductor ensayado a un mínimo OAC de 390 nm, se puede notar que el compuesto ZnO dopado con 3% de Au muestra una señal óptica detectable con la presencia de Au a todas las temperaturas de recocido 400, 500 y 600 °C, confirmando la respuesta óptica del ZnO a los gases reductores. Sin embargo, esta muestra no presenta una alta sensibilidad al gas hidrógeno y ni buena respuesta al  $CO$ . Siendo la respuesta a la sensibilidad óptica de este dopaje de 7% molar de Au, mucho menor respecto a los otros porcentajes dopados de 3% y 5% de AuNPs (Deshwal y Arora, 2018).



**Figura 17.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 7% Au recocido a 400 °C.



**Figura 18.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 7% Au recocido a 500 °C.



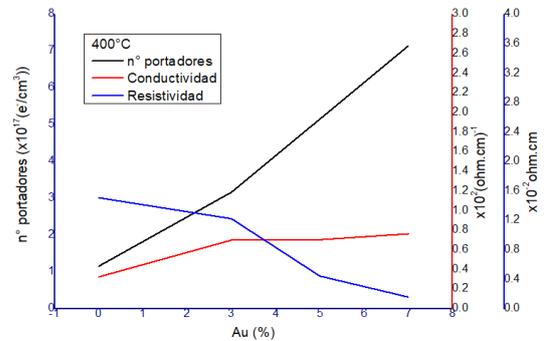
**Figura 19.** Ensayo de sensor de gas en función del tiempo a 390 nm para un compuesto de ZnO - 7% Au recocido a 600 °C.

Entre los mecanismos propuestos de captación de los gases por Deshwal y Arora (2018), se especifica que es causado por fenómenos de adsorción y desorción de moléculas gaseosas, que causan cambios en la resistencia superficial y sensibilidad del ZnO-Au. Conforme la película de ZnO-Au se expone al ambiente; las moléculas de O<sub>2</sub> presentes en la atmosfera son adsorbidas sobre su superficie formando iones O<sup>-</sup> or O<sup>2-</sup>, debido a la inducción de electrones

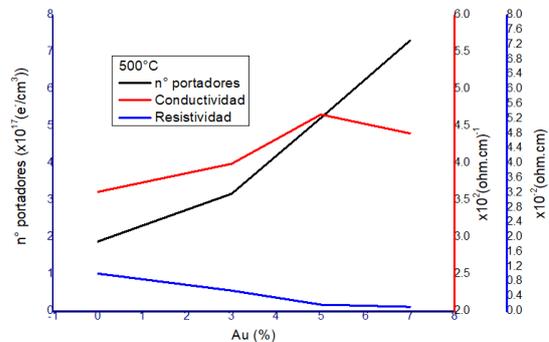
en la banda de conducción, resultando una zona de agotamiento de electrones en la superficie; incrementando su resistividad.

4. Propiedades eléctricas de los sensores de gas de ZnO dopadas con nanopartículas de Au

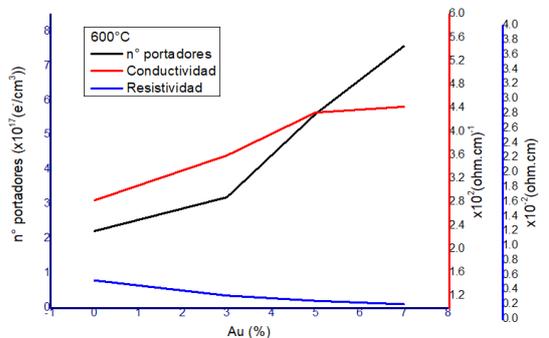
En las figuras 20, 21 y 22 se muestran el incremento de la conductividad eléctrica y del número de portadores al aumentar la temperatura de recocido.



**Figura 20.** Numero de portadores, conductividad y resistividad eléctrica del ZnO dopado con Au a 400°C.



**Figura 21.** Numero de portadores, conductividad y resistividad eléctrica del ZnO dopado con Au a 500°C.



**Figura 22.** Numero de portadores, conductividad y resistividad eléctrica del ZnO dopado con Au a 600 °C.

La conductividad eléctrica aumenta a causa de la presencia de mayor número de portadores, debido a ello aumenta el espacio para desplazarse bajo la acción

de un campo eléctrico externo. Este comportamiento se le atribuye a la presencia de menores defectos puntuales en la red cristalina iónica y a la aglomeración de las AuNPs; estos resultados coinciden con los obtenidos por Della Gaspera *et al.* (2012).

Los datos también nos permiten comprender el efecto de la temperatura y la cantidad de dopante de Au. Así queda establecido que sólo la temperatura mejora la calidad cristalina y aumenta el tamaño del cristal; mientras que el porcentaje de Au lo hace disminuir.

## CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X permiten observar que las direcciones y planos cristalográficos de difracción para el ZnO son: [100], [002] y (100), (002); que son característica de una estructura cristalina del tipo pseudo - fcc los mismos que nos permitió calcular el tamaño de grano y los parámetros de red. Se obtuvieron tamaños de grano promedio del Au, de 17 nm a 400 °C, 22 nm a 500 °C y 32 nm a 600 °C.

Mediante los ensayos de espectroscopia de absorción en el ultravioleta - visible (UV-Vis) se logró determinar las bandas prohibidas asociadas a los espectros tanto del ZnO dopado con oro, como del ZnO puro. El aumento de la temperatura de recocido generó una disminución de la brecha energética. Los espectros de mayores absorbancia, nos indican que al aumentar la temperatura de recocido y la cantidad de dopante, se mejora la formación de la estructura cristalina.

Para el dopaje con 3% de AuNPS, el  $E_g$  a 400 °C varió de 3,20 a 3,18 eV, a 500 °C fue de 3,30 a 3,23 eV y a 600 °C disminuyó de 3,38 a 3,32 eV.

Para el dopaje con 5% de AuNPS, el  $E_g$  a 400 °C varió de 3,20 a 3,21 eV, a 500 °C fue de 3,30 a 3,29 eV y a 600 °C disminuyó ligeramente 3,38 a 3,35 eV.

Para el dopaje con 7% de AuNPS, el  $E_g$  a 400 °C varió de 3,20 a 3,19 eV, a 500 °C fue de 3,30 a 3,29 eV y a 600 °C disminuyó ligeramente 3,38 a 3,37 eV.

Mediante el uso de la técnica de cuatro puntas basado en el método de Lord Kelvin, se logró determinar la y conductividad eléctrica de las películas de óxido de zinc dopadas con oro a

diferentes temperaturas de recocido; observándose que, mientras la cantidad de dopante y la temperatura de recocido aumentan, la conductividad eléctrica aumenta. A 600 °C y 7% de dopado, se obtuvo una conductividad de  $5,83 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; el mayor valor de conductividad en la presente investigación.

Se evaluó el efecto de la temperatura de recocido y porcentaje de dopaje de Au sobre la sensibilidad a los gases  $\text{H}_2$  y CO de las películas delgadas de ZnO dopadas con nanopartículas de oro, obteniéndose una alta respuestas la presencia de  $\text{H}_2$  en todas las temperaturas ensayadas; y una respuesta ligera a la presencia de CO; notándose que al incrementar el porcentaje de Au (7%), la sensibilidad a los gases es mucho menor que a los dopajes de 3%, 5% molar.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Ghamdi, S.; Al-Heniti, S.; Mahmoud, A. 2013. Schottky barrier effect of ZnO modified methyl glycol thin films for detection of hydrogen sulfide gas. *Ceramic International* 39: 5025–5030.
- Buso, D.; Guglielmi, M.; Martucci, A.; Mattei, G.; Mazzoldi, P.; Sada, C.; and Post, M. 2006. Au and NiO nanocrystals doped into porous sol-gel  $\text{SiO}_2$  films and the effect on optical CO detection. *Nanotechnology* 17(10).
- Buso, D.; Busato, G.; Guglielmi, M.; Martucci, A.; Bello, V.; Mattei, G.; Mazzoldi P.; and Post, M. 2007. Selective optical detection of  $\text{H}_2$  and CO with  $\text{SiO}_2$  sol-gel films containing NiO and Au nanoparticles. *Nanotechnology* 18(47).
- Capper, K. 2006. *Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Optical & Electronic Materials. Springer, USA.
- Dai Pre, M.; Martucci, A.; Martin, J.; and Lavina, S. 2015. Structural features, properties, and relaxations of PMMA-ZnO nanocomposite. *J Mater Sci* 50: 2218–2228.
- Della Gaspera, E.; Guglielmi, M.; Martucci, A.; Giancaterini L.; and Cantalini, C. 2012. Enhanced optical and electrical gas sensing response of sol-gel based NiO-Au and ZnO-Au nanostructured thin films. *Sens. Actuators B Chem* 164: 54–63.
- Della Gaspera, E.; Martucci, A. 2015. Sol-Gel Thin Films for Plasmonic Gas Sensors. *Sensors* 15: 16910–16928.
- Della Gaspera, E.; Menin, E.; and Maggioni, G. 2018. Au Nanoparticle Sub-Monolayers Sandwiched between Sol-Gel Oxide Thin Films. *Materials* MDPI.
- Deshwal, M.; and Arora, A. 2018. Enhanced acetone detection using Au doped ZnO thin film sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29(18): 15315–15320.
- Dilonardo, E.; Penza, M.; Alvisi, M.; Di Franco, C.; Palmisano, F.; Torsi, L.; Cioffi, N. 2016. Evaluation of gas-sensing properties of ZnO nanostructures electrochemically doped with Au nanophases. *Journal of nanotechnology* 7: 22–31.
- Estrella, C. 2016. Mediciones Eléctricas por el Método de Cuatro Puntas en Películas Delgadas de

- Interés Fotovoltaico. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional de Altamira, México. 156 pp.
- Farfán, A. 2015. Determinación teórica de la banda prohibida Band gap del  $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$  en su estructura mínima, celda unitaria y sistema periódico. Tesis de Doctorado. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Bogotá. 160 pp.
- Ferro, R. 2015. Contribución al desarrollo de óxidos semiconductores depositados por rocío químico pirolítico para uso en celdas solares y sensores de gases. Tesis de Doctorado. Universidad de Habana, Cuba. 220 pp
- Hasuike, R.; Maha, A., and *et al.* 2007. Structural properties of nanometre-sized ZnO crystals ratios of nanometre-sized ZnO crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, pp. 8.
- Jauregui, S.; Perales-Pérez, O. 2015. Nanopartículas de ZnO dopado con cobalto: Caracterización estructural y óptica y su posible aplicación para remediación ambiental. Artículo presentado en Congreso. University of Puerto Rico at Mayaguez, USA.
- Jlassi, M.; Sta, I.; and Hajji M. 2014. Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin coating. *Material science in Semiconductor Processing* 21: 7-13.
- Korzhand, Z.; Abrishami, E.; Abd, W.H.; Yousefi, E. ; Hosseini, SN. 2011. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International* 37: 393 – 398.
- Mahmoud, W; Yaghmour, S.J. 2012. Synthesis, characterization and luminescence properties of thiol-capped CdSe quantum dots at different processing conditions. *Optical Materials Volume 35: 652–656.*
- Nickel, N.; Terukov, E. 2005. Zinc Oxide - A Material for Micro and Optoelectronic. Applications. Netherlands: Nato Science Series II, Vol. 194.
- Pérez, A. 2014. Películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México. 220 pp.
- Shaviv, R.; Rham, S.; Woytowtz, P. 2005. Optimizing the precision of the four-point bend test for the measurement of thin film adhesion. *Microelectronic Engineering* 82(2): 99-112.
- Sriram, S.; Thayumanavan, A. 2013. Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Low Cost Spray Pyrolysis Technique. *International Journal of Materials Science and Engineering* 1(2): 118-121.
- Umeokwonna, N.; Ekpunobi, A. 2015. Effect of cobalt doping on the optical properties of nickel cobalt oxide nanofilms deposited by electrodeposition method. *International Journal of Technical and Applications* 4(4): 347-351.
- Verónica, H. 2010. Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia. 230 pp.
- Zak, K.; Majid, W.; Darroudi, M.; and Yousefi, R. 2011. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. *Material Letters* 65(2): 70-73.
- Zayer, N.; Greerf, R.; Rogers, K.; and Grellier, A. 2009. In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers. *Thin Solid Films* 352(2): 179.
- Zhang, K.; Fan, G.; Hu, R.; and Guang Li. 2015. Enhanced Dibutyl Phthalate Sensing Performance of a Quartz Crystal Microbalance Coated with Au-Decorated ZnO Porous Microspheres. *Sensors* 15: 21153-21168.
- Zúñiga, C. 2011. Obtención de películas delgadas de  $(\text{CdO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$  por la técnica de sol-gel y su caracterización. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional IPN, México. 145 pp.
- Wang, R.; Xie, S.; and *et al.* 2008. Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 84: 4941 – 4943.