

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Sensores resistivos de alta sensibilidad para detectar
H₂S (g) en aire, construidos con SnO₂ dopado
nanocristalino.**

por Lic. Mariana Paola Poiasina

Director

Dra. Noemí E. Walsöe de Reca

Dr. Horacio Cánepa

**(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención
Materiales.***

República Argentina

2022

*A mis padres, que me brindan su apoyo y amor
incondicional, siempre.*

*A mi compañero de vida, que está presente,
acompañándome, en cada momento.*

A mi hija, la luz de mis ojos, el motor de mi vida.

Agradecimientos

Mis agradecimientos los dedico a aquellas instituciones y personas que han colaborado, directa o indirectamente, para el desarrollo de este trabajo de tesis. En especial quiero mencionar a:

El Instituto Sabato, junto con la Comisión Nacional de Energía Atómica y la Universidad Nacional de San Martín. Al equipo directivo y a la comisión de Doctorado. Al Dr. Rubiolo, por su buena predisposición y el apoyo. A todo el equipo docente del Instituto, por su esfuerzo y dedicación. A la secretaria Sra. Ana Kurcin por su ayuda y asesoramiento a lo largo de todo este tiempo.

A mi mentora, la Dra. Noemí E. Walsöe de Reca, no sólo por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar el Doctorado, sino por su apoyo incondicional, su compañía en todo momento y, fundamentalmente, por transmitirme sus valiosos conocimientos y su gran experiencia en materiales y en sensores de gases. Sus enseñanzas me impulsaron a crecer profesionalmente.

Al Dr. Horacio Cánepa por su codirección. Su ayuda, su apoyo y sus consejos, me facilitó muchos aspectos relacionados con el trabajo.

Al CONICET por los recursos brindados y por la financiación de los proyectos, sin los cuales no hubiese sido posible llevar a cabo este proyecto de investigación.

A la UNIDEF-CITEDEF por las instalaciones, el equipamiento a disposición y por brindarme un lugar de trabajo.

A la Empresa de Investigación y Desarrollo para la Industria Petrolera (Y-TEC), por acercarse al grupo y solicitar un desarrollo científico, que se convirtió en el tema de esta tesis.

Al Lic. Mario Bianchetti, un miembro fundamental en este trabajo, me transmitió su larga experiencia y conocimientos en SnO₂ y en sensores, entre

otras cosas. Los antecedentes en sensores de gases que planteo en la tesis son, en parte, su trabajo de muchos años, junto a la Dra. Walsøe de Reca. Me enseñó el trabajo de laboratorio, el procedimiento para las mediciones eléctricas del sensor, me asistió incansablemente en las mediciones de sensibilidad y temperatura de operación de los sensores y me ayudó a enriquecer el trabajo a través de las ideas intercambiadas y las discusiones. Debo destacar, también, que su generosidad, compañerismo y apoyo durante estos años ha sido significativo para mí.

Al Departamento de Física de la Materia Consensada, Gerencia de Investigación y Aplicación, GAIyANN–CAC-CNEA, por permitirme realizar allí, experiencias de Difracción de Rayos X (DRX). En especial al Dr. Daniel Vega, por su predisposición y asesoramiento en Difracción de Rayos X.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto “Jozef Stefan”, Ljubljana, Eslovenia, dirigido por el prof. Danilo Suvorov por la disposición de su equipo de HR-TEM.

Al Centro de Microscopía Avanzada (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires, por las experiencias de microscopía y la disposición de su equipo.

Al Laboratorio de Microscopía Electrónica del INTI, Departamento de Mecánica, por poder disponer de su equipo.

Al Dr. Diego Lamas por permitirme realizar, junto con su equipo, las mediciones de GISAXS, en el Laboratorio de Cristalografía Aplicada de la UNSAM.

Al Lic. Eduardo Heredia, por ayudarme en varios aspectos del trabajo, sobre todo en el análisis de los resultados de GISAXS y de DRX.

Al Técnico Dante Giménez a cargo de la microscopía SEM de nuestro laboratorio, por su ayuda y asesoramiento en las caracterizaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido del DEINSO-UNIDEF-CITEDEF.

Al Técnico del CONICET Nicolás Gómez por su cooperación en resolver distintos inconvenientes técnicos que fueron surgiendo durante el trabajo y por su compañerismo.

Al Lic. Victor Wittemberg del Departamento de Química Aplicada de CITEDEF, por su ayuda y por permitir que use las instalaciones de su laboratorio en mis trabajos de síntesis química y dopado de materiales.

A la Dra. Susana Larrondo por su apoyo y cooperación durante el mandato como directora de la UNIDEF y jefa del grupo del DEINSO en el cual se realizó este trabajo de tesis.

A la Dra. Claudia Bojorge por su colaboración y compromiso en la gestión del subsidio PUE y por sus consejos y experiencia transmitida.

A Norma Ortiz por su compañerismo, calidez y ayuda incondicional.

Al Ing. Christian Arrieta y al técnico Claudio Gillari, Departamento de Electrónica Aplicada de CITEDEF, por su buena predisposición y por la ayuda brindada en temas relacionados con la electrónica asociada al dispositivo y equipos construimos para este trabajo.

A mis compañeros y mucho de ellos amigos, por el apoyo recibido todo este tiempo: Lic. Facundo Pieniazek, Dra. Rosario Suarez Anzorena, Dra. Lucia Toscani, Lic. Estefania Orozco, Dra. Rosana Gastien, Dra. Valeria Messina, Dr. Cristian Martinez, Ing. Javier Nuñez.

A mi gran amiga Erica, por acompañarme desde tantos años y estar presente en todos los aspectos de mi vida.

A mi familia incondicional. A mis padres, que son mi guía, los cimientos de mi vida, las dos personas incondicionales que me apoyan y me acompañan en todo lo que hago en mi vida.

A mi amor, Ariel, que me contiene en todos los momentos, buenos y malos, que me acompaña siempre y me impulsa a crecer. A la personita más importante de todas, Valentina, con ella mi vida está completa.

Resumen

El objetivo principal de este trabajo de investigación y desarrollo es la obtención de un sensor de gases de alta sensibilidad, construido con láminas delgadas de material sensible nanocristalino (SnO_2 dopado) para detectar de (10 a 15) ppm de gas sulfhídrico (H_2S) en aire y para ser empleado como dispositivo de seguridad ambiental en la planta de *cracking* de petróleo de una importante empresa petrolera argentina. El gas H_2S se genera en el proceso industrial de la planta y, aún en bajas concentraciones, resulta tóxico. Este trabajo de tesis no se refiere, solamente, a la construcción del sensor sino que requiere de numerosos estudios necesarios para sintetizar y evaluar las propiedades de los materiales nanocristalinos empleados, para diseñar el dispositivo, conocer el funcionamiento del sensor y las variables que lo afectan. Han surgido, como se verá, varios temas y aplicaciones originales que han merecido ser patentados (patentes en trámite).

Se comenzó estudiando en la bibliografía extranjera y en la legislación argentina, las causas que determinarían la necesidad de medir concentraciones tan bajas del gas tóxico. Los posibles y graves efectos de la exposición reiterada del personal de la planta a una atmósfera de unas decenas de ppm de H_2S (g) en aire conducen a la probabilidad de adquirir cáncer en un año de trabajo con jornadas laborales de 8 horas diarias. Los temas señalados, determinaron las características principales que debía reunir el sensor de gas para considerarlo confiable: alta sensibilidad y selectividad, operar en un rango amplio de temperatura y con tiempos cortos de respuesta y de recuperación. Otras características, no menos importantes, fueron: que el sensor fuese robusto, transportable y económico de fabricar. Se consideró, inicialmente, emplear sensores resistivos desarrollados en el DEINSO, basados en materiales semiconductores de estado sólido que reunían las condiciones antes mencionadas, aunque útiles para la detección de concentraciones mayores de H_2S (g). Los sensores de H_2S (g) en aire, construidos inicialmente

en el DEINSO, con películas gruesas microcristalinas de SnO₂ puro (y, posteriormente, dopado) tenían alta sensibilidad que les permitía detectar como mínimo 50 ppm del gas tóxico en aire y su temperatura de operación (T_o) era del orden de (350-450)°C. Cuando se aumentó la sensibilidad del sensor construyéndolo con el mismo material, en láminas delgadas nanocristalinas, la T_o disminuyó a (180-200)°C y aún a rangos menores de T_o. En este trabajo, se necesitaba detectar entre 10ppm y 15ppm del H₂S (g) en aire.

Se diseñó un sensor de tipo resistivo construido con SnO₂ nanocristalino dopado en un sistema multicapas (con láminas delgadas superpuestas) para lo cual se necesitó poner a punto las técnicas de síntesis (*sol-gel*) y de depósito (o *coating*) del SnO₂ nanocristalino. El diseño en multicapas aumentó considerablemente, la difusión del H₂S (g) a través del SnO₂ mejorando la sensibilidad del sensor. Por otra parte, para mejorar la selectividad del dispositivo se emplearon varios dopantes en diferentes concentraciones resultando el dopado más conveniente: CuO en una proporción de 5% en peso. El dopado se realizó con una técnica original desarrollada en este trabajo de tesis (patente en trámite). Se emplearon diferentes técnicas de caracterización del material puro y dopado del sensor: Difracción de Rayos (DRX) para determinar la cristalinidad y calcular el diámetro promedio de cristalita; Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinado con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDS) para analizar la morfología superficial de las láminas y realizar un análisis químico del material; Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) para observar el SnO₂ dopado, obtener un patrón de difracción y calcular también el tamaño promedio de cristalita y GISAXS para estudiar la porosidad de las películas delgadas, determinar la forma y el tamaño promedio (y la dispersión) de los poros de las películas.

Completada la caracterización se construyó el prototipo del sensor y se evaluó la sensibilidad del mismo para distintas concentraciones de H₂S (g) tratando de alcanzar la sensibilidad solicitada (10 a 15) ppm a diferentes

temperaturas de operación midiendo la resistividad eléctrica del sensor. Se determinó el rango de sensibilidad del dispositivo y su temperatura óptima de operación.

Se estudió el control del funcionamiento del sensor, para ello se acopló al sensor un actuador y un circuito electrónico de control (ya patentado en el DEINSO y el Departamento de Electrónica Aplicada (DEA)-CITEDEF) construido por MEMS, que permitió programar la temperatura de operación (T_o), los modos de operación del sensado, la calefacción y los tiempos de conmutación entre ellos. Los circuitos electrónicos (totalmente, construidos en DEINSO y DEA) permitieron mediciones confiables y el control de la *performance* del sensor para determinar los ciclos de “calentamiento/sensado” y encontrar los tiempos más convenientes para medir la señal de sensado.

Se estudiaron, cuidadosamente, las condiciones experimentales y los diferentes factores que podían influir sobre el comportamiento del sensor y su sensibilidad, por ejemplo: en el estudio de la difusión del gas en el sensor a través de las multicapas. La difusión del gas se ve favorecida por el aumento de la concentración de defectos durante el tratamiento térmico de las películas delgadas, lo que influencia favorablemente la sensibilidad del sensor.

Del trabajo desarrollado en esta tesis se pueden derivar otras aplicaciones para estos dispositivos, ya que, se pudo lograr un sensor con una sensibilidad mayor que detecta de (2 a 5) ppm de H_2S (g) en aire a una temperatura de $\sim 30^\circ C$. Este tema no se trata en esta Tesis pero, las condiciones de trabajo antes mencionadas permitirían construir un dispositivo de uso médico para el diagnóstico de enfermedades hepáticas o estomacales ya que en las mismas se liberan concentraciones muy bajas de H_2S (g) en el aliento humano.

Palabras claves

Sensor de alta sensibilidad para gas sulfhídrico, SnO_2 nanocristalino, SnO_2 dopado con CuO , sistema multicapas de películas delgadas, mecanismos de sensado.

Abstract

The main objective of this research and development work consists in manufacturing a high sensitivity gas sensor, built with thin films of a nanocrystalline sensitive material (doped SnO₂) to detect from 10 to 15 ppm of sulfide gas (H₂S) in air, to be employed as an ambient security device in the oil cracking plant of an important Argentine Oil Institute (Y-TEC). The H₂S gas is produced by the industrial processes of the cracking plant and, even in low concentrations, it is quite toxic. This work does not only refer to the sensor building but, it requires of numerous studies necessary to synthesize and to evaluate the properties of the employed nanocrystalline materials to design the device and to know the sensor functioning and the variables affecting it. As it will be seen in this work, several themes and original applications have surged meriting being patented (patents in process).

The study of foreign bibliography and the Argentine Legislation were considered at first to explain why it was necessary to measure so low concentrations of the toxic gas. But, the probable and serious effects for the oil cracking plant workers' due to a repeated exposition to an atmosphere of only some ppm of H₂S (g) in air, makes probable cancer suffering after a working year with a daily 8 hours working time each day. The exposed themes have determined the gas sensor principal characteristics which were necessary to be considered as steady equipment: high sensitivity and selectivity, to be able to operate in a wide temperature range with short response time and recuperation times. Another non less important characteristics were to obtain a robust sensor, as well as transportable and economic to be manufactured. At first, it was considered to employ resistive sensors, already developed at DEINSO, which were based in solid state semiconductive materials (showing the before mentioned conditions though, able to measure only higher SH₂(g) concentrations). Sensors to measure H₂S (g) in air, initially built at DEINSO with microcrystalline thick films of pure SnO₂ (and afterwards, with CuO doped

SnO₂) exhibited high sensitivity enabling to detect at less 50 ppm of the toxic gas in air and which operation temperature (T_o) was near (350-450)°C. As sensitivity was increased when the sensor was built with the same material but in nanocrystalline thin films, the T_o decreased to (180-200)°C and even to a minor T_o range. In this work, it was required to detect from (10 – 15) ppm of H₂S (g) in air.

A resistive type sensor was designed and built with nanocrystalline doped SnO₂ in a multilayer system (with superimposed thin films) for which it was necessary to carry out the sol-gel synthesis technique and the nanocrystalline SnO₂ coating technique. The multilayered design considerably augmented the H₂S (g) diffusion through the SnO₂ improving the sensor sensitivity. In another way, to improve the dispositive selectivity, several dopants in different concentration have been proved, resulting the most convenient: proportion: 5wt%CuO. The doping was performed with an original technique which was developed in this research work (Patent in process).

Different characterization techniques were employed to know the properties of pure and doped sensor materials: (XRD) X-ray Diffraction to determine the crystallinity and to calculate the crystallite mean diameter; SEM- Scanning Electron Microscopy as combined with (EDS) Energy Dispersion Spectroscopy to analyze the films surface morphology and to perform a chemical analysis of material; (HRTEM) High Resolution Transmission Electron Microscopy to observe the doped SnO₂, to get a diffraction pattern and also to calculate the pores mean crystallite size and (GISAXS) to study the thin films porosity determining in thin films the form and mean size (and the dispersion) of films pores.

When the characterization was completed, the sensor prototype was built, evaluating its sensitivity for different low concentrations of H₂S (g) trying to reach the required sensitivity, measuring from 10 to 15 ppm of H₂S (g) in air at different operation temperatures measuring the sensor electrical resistivity. It

was determined the sensor sensitivity rank and the optimal operation temperature (T_o).

The control of the sensor functioning was studied and in order to perform it an actuator and an electronic circuit (already patented in our DEINSO-CITEDEF group together with the Department of Applied Electronics (DEA-CITEDEF) being the circuit built by MEMS and enabling to program: the operation temperature (T_o), the sensing operation ways, the heating and, among them, commutation. The electronic circuits (completely built at DEINSO and DEA) enabled to arrive to steady measurements and performance to determine the “heating / sensing” cycles and to find the most convenient time to measure the sensing signal.

The experimental conditions and the different factors which could influence the sensor behavior and its sensitivity (by example: in the study of gas diffusion in the sensor through the multilayers). The gas diffusion is accelerated by the defects concentration increase and by the thermal treatment of the thin layers, increasing this fact the sensor sensitivity.

From the developed work in this Thesis, it is possible to consider different applications of this type of sensors, since it is possible to build a sensor with a mayor sensitivity to detect (2 to 5) ppm of H_2S (g) in air at a temperature of $\sim 30^\circ C$. This subject is not treated in this Thesis work but, it is interesting to mention that the work conditions, as before mentioned, would enable to build a medical use sensor, to diagnose of hepatic or gastric sicknesses since that they liberate very low H_2S (g) concentrations in human halitosis.

Keywords

High sensitivity sensor to detect sulphide gas, nanocrystalline SnO_2 , CuO doped SnO_2 , thin films multilayered system, sensing mechanisms.

Publicaciones en revistas con referato

- M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, V. Wittemberg, N. E. Walsöe de Reca, “*Relación entre tensiones y difusión en nanofilms de SnO₂*”. Nanociencia y Nanotecnología para el desarrollo, *Conferencias-Ponencias-Presentaciones: IV Nano Córdoba 2017*, ISBN 978-987-688-212-5, p. 45 (2017)
- M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, V. Wittemberg, N. E. Walsöe de Reca, “*Sensor de alta precisión para SH₂ construido con SnO₂ dopado*”. Nanociencia y Nanotecnología para el desarrollo, *Conferencias-Ponencias-Presentaciones: IV Nano Córdoba 2017*, ISBN 978-987-688-212-5, p. 111 (2017)
- Mariana P. Poiasina, Mario F. Bianchetti, Víctor Wittemberg, Cristian L. Arrieta, Héctor Lacomí, Noemí E. Walsöe de Reca, “*High Precision Gas Sensors Built With Ceramic Nanofilms*”, Journal of the Argentine Chemical Society, Vol. 104 N°2, ISSN 2545-8655, pp. 130-140 (2017).
- M. P. Poiasina, C. L. Arrieta, M. F. Bianchetti, N. E. Walsöe de Reca, *Resistive Thick and Thin film Gas Sensors built with Nanomaterials and related Research*, Chapter 1: “Advances in Sensors: Reviews”, Vol. 6, Book Series, ISBN: 978-84-09-03031, Ed. S. Yurish, IFSA Barcelona and Amsterdam, pp. 1-37 (2018).
- Mariana P. Poiasina, Mario F. Bianchetti, Eduardo Heredia, Horacio Cánepa and Noemí E. Walsöe de Reca, *Doping of nanocrystalline SnO₂ for high sensitivity resistivity sensors to detect H₂S (g) in air*, Sensors & Transducers, IFSA Publishing S.L, Vol. 257, Issue 3, May 2022.

Publicaciones en congresos, encuentros y jornadas

- **WorkShop de la 7ma. Escuela de síntesis de materiales: Procesos sol-gel** *(del 28 de Septiembre al 9 de octubre de 2015)*.
Ente organizador: FAN (Fundación Argentina de Nanotecnología), Buenos Aires.
En carácter de: participante, presentación de póster.
Título del póster: SENSOR DE GAS NANOCRISTALINO DE ALTA PRECISIÓN CONSTRUIDO CON MATERIAL NANOCRISTALINO.
Autores: M. Poiasina, M. F Bianchetti, N.E. Walsöe de Reca.
- **Nanomercosur 2015: Hacia la consolidación de la nanotecnología** *(del 6 al 8 de Octubre de 2015)*.
Ente organizador: FAN (Fundación Argentina de Nanotecnología), Buenos Aires.
En calidad de: participante, presentación de póster.
Título del póster: SENSORES DE GASES DE ALTA PRECISIÓN CONSTRUIDOS CON MATERIALES NANOCRISTALINOS Y PLATAFORMA MICROCALEFACTORA DE DOBLE PROPÓSITO.
Autores: C. A. Gillari, L. T. Alaniz , H. A. Lacomí , C. Arrieta , M. F. Bianchetti , M. P. Poiasina , N. E. Walsöe de Reca.
- **2da Jonicer 2016** *(9 y 10 de junio de 2016)*.
Ente organizador: A.T.A.C (Asociación Técnica Argentina de Cerámica), Ciudad de Buenos Aires.
En calidad de: participante, presentación de póster.
Título del póster: SENSORES DE GASES DE ALTA PRECISIÓN CONSTRUIDOS CON NANOPELÍCULAS CERÁMICAS.

Autores: M. F. Bianchetti, M. P. Poiasina, V. M. Wittemberg, C. Arrieta, H. Lacomí, N.E. Walsøe de Reca.

- **XXXI Congreso Argentino de Química** (*del 25 al 28 de octubre de 2016*).
Ente organizador: Asociación Química Argentina (AQA), Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

En carácter de: participante, presentación de poster.

Título del póster: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DIÓXIDO DE ESTAÑO NANOCRISTALINO Y DEPÓSITO EN FORMA DE PELÍCULA DELGADA PARA SER APLICADO EN SENSORES DE GASES DE ALTA PRECISIÓN.

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, V. M. Wittemberg, N. E. Walsøe de Reca.

- **IV Encuentro Nanocórdoba 2017** (*19 y 20 de mayo de 2017*).

Ente organizador: Universidad Nacional de Río Cuarto, Villa Carlos Paz, Córdoba.

En calidad de: participante, presentación de poster.

Título de los pósters: **1) SENSOR DE ALTA PRECISIÓN PARA SH₂ CONSTRUIDO CON SnO₂ NANOCRISTALINO DOPADO.**

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, V. M. Wittemberg, N. E. Walsøe de Reca.

2) RELACIÓN ENTRE TENSIONES Y DIFUSIÓN EN NANOFILMS DE SnO₂.

Autores: M. P. Poiasina ⁽¹⁾, M. F. Bianchetti ⁽¹⁾, V. M. Wittemberg ⁽²⁾, N. E. Walsøe de Reca.

- **Nano Y-TEC 2018: XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados** (*del 30 al 01 de junio de 2018*).

Ente organizador: Y-TEC-UNLP, Berisso, Provincia de Buenos Aires

En carácter de: participante, presentación de poster.

Título de los pósters: **1) ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DE SH₂ (g) EN SnO₂ Y DE LA RESPUESTA RESISTIVA DE UN SENSOR MULTICAPAS DE PELÍCULAS DELGADAS NANOCRISTALINAS.**

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, C. Arrieta, y N.E. Walsøe de Reca.

2) SENSOR DE SH₂ (gas) CONSTRUIDO CON PELÍCULAS DELGADAS NANOCRITALINAS DE SnO₂ EN MULTICAPAS.

Autores: Poiasina M. P, Bianchetti M. F, Arrieta C.L, Wittemberg V, Walsøe de Reca N.E.

- **1º Jornadas UNIDEF 2018** (*15 y 16 de noviembre de 2018*).
Ente organizador: UNIDEF (CONICET-CITEDEF-MINDEF), Buenos Aires.
En calidad de: Participante, presentación de poster.
Título del póster: SENSOR DE SH₂ (gas) CONSTRUIDO CON PELÍCULAS DELGADAS NANOCRITALINAS DE SnO₂ EN MULTICAPAS.
Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, C. Arrieta, V. M. Wittemberg, N.E. Walsøe de Reca.
- **Nano 2019: XIX Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados** (*del 5 al 7 de junio de 2019*).
Ente organizador: INN, CAC-CNEA, INTI, Buenos Aires.
En carácter de: participante, presentación de poster
Título del póster: SENSOR DE SH₂ (g) CONSTRUIDO CON UN SISTEMA MULTICAPAS NANOCRISTALINAS DE SnO₂ DOPADO.
Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti y N. E. Walsøe de Reca.
- **Encuentro Anual INN2020** (*del 21 al 23 de julio de 2020*).
Ente organizador: INN, CAC-CNEA. Modalidad virtual.
En carácter de: participante, presentación de poster

Título del póster: CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS) DE SISTEMAS MULTICAPAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnO₂ DOPADO CON CuO.

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca, F. S. Gard.

- **CaracterizAR 2020- Caracterización de Materiales** (del 9 al 11 de setiembre de 2020).

Ente organizador: Facultad de Farmacia y Bioquímica de la UBA (FFyB).
Modalidad virtual.

En carácter de: participante, presentación de póster.

Título del póster: CARACTERIZACIÓN DE UN SISTEMA MULTICAPAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnO₂ DOPADAS CON CuO EMPLEANDO SEM-EDS, XPS Y XRD.

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca, F. S. Gard.

- **2º Jornadas Unidef** (del 17 al 19 de noviembre de 2020).

Ente organizador: UNIDEF (CONICET-CITEDEF-MINDEF). Modalidad virtual.

En carácter de: participante, presentación de poster.

Título de los pósters: **1)** ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO DE UN SISTEMA MULTICAPA DE PELÍCULAS DELGADAS, USANDO LAS TÉCNICAS DE SEM-EDS, XRD y XPS.

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca, F. S. Gard.

2) MODELO DIFUSIONAL MULTICAPAS DE SENSORES DE GASES EN AIRE. CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS CON HR-MET.

Autores: M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca.

Índice

Capítulo I: Introducción, Motivación y Objetivos de la tesis.....	1
1.1 Características generales de un sensor de gases.....	1
1.2 Estado del arte	4
1.3 Antecedentes.....	6
1.4 Motivación.....	10
1.5 Objetivos de la tesis.....	11
1.6 Referencias.....	13
Capítulo II: Síntesis de películas delgadas de SnO₂ nanocrystalino.....	16
2.1 Introducción.....	16
2.1.1 Principios básicos de la síntesis química por “sol-gel”.....	17
2.1.2 Depósito de películas delgadas por “spin-coating”.....	20
2.1.3 Depósito de películas delgadas por “dip-coating”.....	21
2.1.4 Tensión y agrietamiento durante los depósitos.....	24
2.1.5 Depósito de películas delgadas por “spray pyrolysis”.....	26
2.2 Parte experimental.....	28
2.2.1 Limpieza de sustratos.....	28
2.2.2 Preparación de la solución precursora por “sol-gel”.....	28
2.2.3 Depósito de películas delgadas.....	31
2.2.3.1 Procedimiento experimental para “dip-coating”.....	31
2.2.3.2 Procedimiento experimental para “spin-coating”.....	33

2.2.3.3 <i>Tratamiento térmico de las películas</i>	34
Depósito monocapa	34
Sistema multicapas	35
2.2.3.4 <i>Procedimiento experimental para “spray pyrolysis”</i>	36
2.3 Resultados.....	37
2.3.1 <i>Ajuste de los parámetros de síntesis por “sol-gel”</i>	37
2.3.1.1 <i>Agentes orgánicos que mejoran la elasticidad de las películas</i>	38
Etilenglicol	39
Dietanolamina	41
Acido láctico	42
2.3.1.2 <i>Espesor de las películas en función de la concentración de la solución precursora</i>	42
spin-coating	43
dip-coating	44
spray pyrolysis	45
2.4 Conclusiones.....	49
2.5 Referencias.....	50
Capítulo III: Análisis cristalino y estructural del SnO₂ nanocristalino...	52
3.1 Introducción.....	52
3.1.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	53
3.1.2 <i>Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS)</i>	57

3.1.3 <i>Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con Incidencia Rasante (GISAXS)</i>	59
3.1.4 <i>Microscopía Electrónica</i>	62
3.1.4.1 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)</i>	63
3.1.4.2 <i>Microscopía Electrónica de Barrido combinada con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X</i>	65
3.1.5 <i>Espectroscopía Raman</i>	65
3.2 <i>Parte experimental y resultados</i>	66
3.2.1 <i>Análisis químico y superficial de las películas delgadas</i>	66
3.2.2 <i>Determinación del espesor del sistema multicapas</i>	69
3.2.3 <i>Análisis cristalino del SnO₂</i>	72
3.2.4 <i>Efecto de la porosidad en la adsorción de gases en el sensor</i> ...	81
3.2.4.1 <i>Análisis de la porosidad de las películas delgadas del SnO₂ puro o dopado</i>	85
3.3 <i>Conclusiones</i>	91
3.4 <i>Referencias</i>	93
Capítulo IV: Efecto del dopado en el SnO₂ y su caracterización	96
4.1 <i>Introducción</i>	96
4.1.1 <i>Dopado con óxido de cobre (II)</i>	97
4.2 <i>Parte experimental y resultados</i>	101
4.2.1 <i>Sistema CuO-SnO₂ para sensar ppm de H₂S (g) en aire</i>	101
4.2.1.1 <i>Ensayos preliminares</i>	101

4.2.1.2 <i>Técnica novedosa de dopado</i>	103
Técnica Cul	103
Técnica Cull	103
4.2.1.3 <i>Caracterización del sistema CuO-SnO₂ por Difracción de Rayos X</i>	104
4.2.1.4 <i>Caracterización del sistema CuO-SnO₂ por SEM-EDS</i>	106
4.3 Conclusiones.....	110
4.4 Referencias.....	111
Capítulo V: Desarrollo de un sensor de alta sensibilidad para la detección de H₂S (g) en aire	113
5.1 Introducción.....	113
5.1.1 <i>Propiedades físico-químicas de H₂S (g)</i>	113
5.1.2 <i>Recomendaciones y límite de exposición al gas</i>	115
5.1.3 <i>Dispositivos de monitoreo de gas sulfhídrico en ambientes laborales</i>	117
5.1.4 <i>Desarrollo de un sensor de H₂S (g), de alta sensibilidad, construido con nanomateriales</i>	117
5.1.4.1 <i>Sensor de gas sulfhídrico como dispositivo de diagnóstico médico</i>	118
5.2 Parte experimental.....	121
5.2.1 <i>Mediciones de resistencia y resistividad eléctrica</i>	121
5.2.2 <i>Parámetros del sensor: temperatura óptima de operación (T_o) y sensibilidad (S)</i>	123

5.3 Mediciones de resistencia eléctrica: procedimiento experimental.....	124
5.4 Resultados.....	125
5.4.1 Muestras analizadas.....	125
5.4.2 Determinación de la temperatura óptima de operación (T_o).....	126
5.5 Conclusiones.....	135
5.6 Referencias.....	135
Capítulo VI: Plataforma microcalefactora de doble propósito para la aplicación en el dispositivo sensor.....	137
6.1 Introducción.....	137
6.2 Plataforma calefactora y electrónica asociada.....	137
6.3 Lógica de control.....	142
6.4 Principio de funcionamiento.....	144
6.5 Dispositivo sensor para la detección de ppm de H ₂ S (g) en aire.....	146
6.6 Referencias.....	147
Capítulo VII: Estudio del mecanismo de difusión del gas en el sensor y su relación con la sensibilidad.....	148
7.1 Introducción.....	148
7.2 Reacción del SnO ₂ con el aire.....	148
7.3 Factores que contribuyen a aumentar la velocidad del proceso difusional.....	154
7.4 Referencias.....	162
Conclusiones y perspectiva.....	164

Anexo i: Resultados relevantes de las caracterizaciones del SnO₂ puro y dopado.....	170
Anexo ii: Cálculo del tamaño de cristalita por la ecuación de Scherrer.....	173
Anexo iii: Análisis GISAXS de la porosidad de las películas delgadas.....	181
Anexo iv: Mediciones eléctricas del sensor y cálculos de sensibilidad.....	186

Capítulo I

Introducción, Motivación y Objetivos de la Tesis

1.1 Características generales de un sensor de gases

La detección de gases tóxicos y contaminantes resulta de gran interés para el monitoreo ambiental, para el control de los gases generados en sistemas y procesos industriales y, fundamentalmente, para garantizar la seguridad en ambientes laborales expuestos a gases tóxicos y explosivos.

La exposición reiterada a determinadas concentraciones de gases que pueden ser tóxicos, aún en pequeñas concentraciones, pueden ocasionar graves problemas de salud para el personal de un laboratorio o una empresa que los manipule. En otros casos, la presencia de gases combustibles, como el hidrógeno o el metano, en determinados procesos industriales, puede provocar graves accidentes o dañar sistemas, es por ello que, un sensor de gas tiene que reunir varias condiciones necesarias para ser confiable. Las características principales que debe tener un sensor de gas, es que debe ser altamente sensible, selectivo, operar en un amplio rango de temperatura y, con un tiempo de respuesta y recuperación relativamente corto. Otras características, no menos importantes, son: que deben ser robustos, transportables y, preferentemente, económicos de fabricar.

Si bien existen varios tipos de sensores de gases, los sensores resistivos, basados en materiales semiconductores de estado sólido, reúnen las características mencionadas anteriormente y ofrecen ventajas considerables en comparación con un detector de gases de otro tipo.

El material utilizado por excelencia, para construir este tipo de sensor, es el dióxido de estaño (SnO_2) en estado puro o dopado. Estos sensores se propusieron por primera vez y se patentaron en 1962, y desde entonces los sensores de gases de óxido de estaño han sido objeto de estudio y desarrollo [1]. En la **Tabla 1.1** se presentan las principales propiedades físicas del SnO_2 [2].

Tabla 1.1: Principales propiedades físicas del SnO_2 puro utilizado para sensores de gases.

<i>Propiedad</i>	<i>SnO₂</i>
Nombre del mineral	Casiterita
Abundancia del metal en la corteza terrestre [ppm]	40
Estructura cristalina	Rutilo tetragonal
Grupo espacial	P4 ₂ mm
Constantes de red cristalina [nm]	a= 0,474 b=0,319
Densidad ρ [g cm ⁻³]	6,99
Dureza de Mohs [3]	6,5
Coeficiente de expansión térmica (300K) [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	c: 3,7 ⊥c: 4,0
Punto de fusión [°C]	>1900*
Punto de fusión del metal [°C]	232

Presión de vapor del metal a 500°C [Torr]	5×10^{-9}
Calor de formación [eV]	6,0
<i>Band gap</i> [eV]	3,6
Constante dieléctrica estática ϵ_r (las funciones dieléctricas complejas se calculan en la ref. [4])	$\parallel c$: 9,6 $\perp c$: 13,5
Masa efectiva de electrones de conducción m^*/m_0 (experimental)	$\parallel c$: 0,23 $\perp c$: 0,3 [5]
Masa efectiva de electrones de conducción m^*/m_0 (computacional)	$\parallel c$: 0,20 $\perp c$: 0,26 [6]
Dopantes comunes extrínsecos tipo n	Sb, F, Cl

*Descomposición en SnO y O₂ a 1500°C.

Dentro de las ventajas que tienen los sensores resistivos de gases, basados en óxidos metálicos semiconductores, se puede citar que son relativamente económicos de fabricar, fáciles de miniaturizar, robustos, confiables y pueden diseñarse para operar en una variedad de condiciones, incluyendo altas temperaturas. Estos sensores pueden incluirse en matrices que permiten la detección de múltiples especies simultáneamente. Con el tiempo, se han logrado grandes avances en la sensibilidad; llegando a detectar niveles de partes por millón (ppm) para algunas especies [7].

Actualmente, los estudios se focalizan en aumentar la selectividad del sensor, el tiempo de vida útil, disminuir la temperatura de operación y lograr una alta precisión. Otra área menos estudiada en sensores de gases de estado

sólido, sobre todo aquéllos que utilizan materiales nanocristalinos como material sensible, es el mecanismo de sensado y las características de detección.

Como se verá en este trabajo, se han contemplado cada uno de los factores necesarios para lograr obtener un sensor de gas de alta sensibilidad que detecte partes por millón de determinados gases tóxicos en el aire.

1.2 Estado del arte: sensores de gases de alta sensibilidad, contruidos con materiales nanocristalinos

Los sensores de óxido metálico se han utilizado durante varias décadas para la detección, a bajo costo, de gases combustibles y tóxicos. Sin embargo, los problemas de sensibilidad, selectividad y estabilidad han limitado su uso. Los avances recientes en nanomateriales brindan la oportunidad de aumentar la respuesta de estos materiales, ya que su rendimiento está directamente relacionado con el volumen de la superficie expuesta. La reciente disponibilidad de diversos óxidos metálicos, en forma de nanopolvos, con una alta relación superficie/volumen, así como la implementación de técnicas de nanofabricación recientemente desarrolladas, ofrecen enormes oportunidades para los fabricantes de sensores [8].

Los sensores convencionales basados en SnO₂ microcristalino resultan interesantes debido a su alta sensibilidad y a su temperatura de operación (T_o) relativamente baja: (350-450)°C. La detección de gas en estos materiales se basa, en gran parte, en las reacciones que ocurren en la superficie del sensor, lo que resulta en un cambio en la concentración de oxígeno adsorbido (más adelante se estudiarán en detalle los distintos mecanismos de sensado). Estas reacciones ocurren típicamente a temperaturas relativamente bajas para el SnO₂ (350-450)°C, lo que requiere que los sensores se calienten internamente para una mayor respuesta. En consecuencia, por esta razón, resulta necesario optimizar la temperatura de funcionamiento, tanto para el material del sensor

como para el gas detectado. Además, para maximizar las oportunidades de reacciones en la superficie, se necesita una alta relación superficie/volumen. Como existe una relación inversa entre el área superficial y el tamaño de partícula, los materiales nanocristalinos son altamente favorables para construir sensores de alta sensibilidad, además de que, como se verá más adelante, la temperatura de operación del sensor construido con nanomateriales disminuye notablemente y la sensibilidad aumenta [9]. Cabe destacar, que un material nanocristalino es aquél cuyo tamaño de cristalita se encuentra en el rango de los nanómetros (1 nanómetro: 10^{-9} del metro).

Existen otros recursos para aumentar la superficie específica del material y aumentar la superficie de contacto, mejorando notablemente la precisión del sensor. La absorción de los gases aumenta en un sensor si empleamos materiales nanoestructurados para construirlo pero aumenta, más aún, si se incrementa la superficie de adsorción empleando nanomorfologías, como por ejemplo, nanotubos de SnO_2 compuesto de nanocristales, como se observa en la **Figura 1.1**.

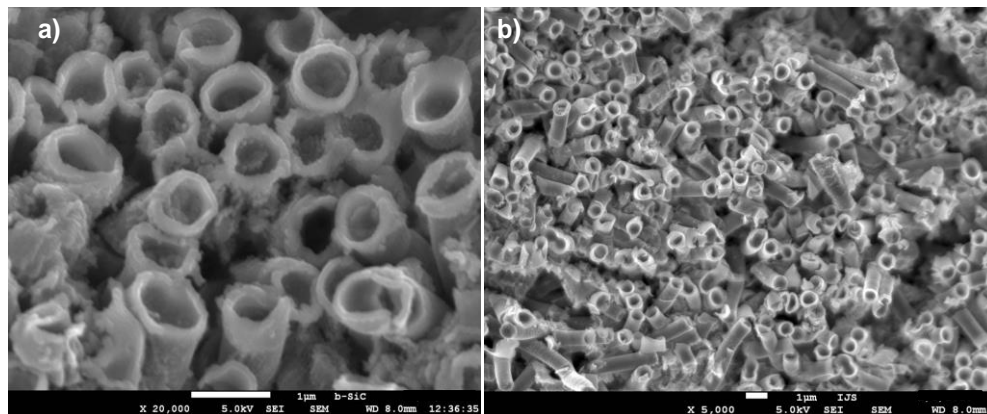


Figura 1.1: a) Nanotubos de SnO_2 , sintetizados por *sol-gel*. b) Se observa que la mayoría de los nanotubos tienen una orientación perpendicular al plano de la micrografía.

Varios informes de investigación de la bibliografía, han confirmado los beneficios de los nanomateriales y de la nanoingeniería, en el rendimiento del sensor. Por ejemplo, Rella et al. [10] encontraron una buena respuesta al NO_2 y al CO cuando el tamaño del grano de SnO_2 estaba por debajo de los 10 nm. Ferroni et al. [11] demostraron una buena respuesta al NO_2 para soluciones sólidas de TiO_2 y WO_3 cuando el tamaño de grano se mantuvo cerca de los 60 nm. Chung et al. [12] mostraron que, al aumentar la temperatura de recocido (lo que aumenta el tamaño del grano) se reduce significativamente la respuesta de los sensores al WO_3 y al NO_x . Chiorino et al. [13] también demostraron que la temperatura de recocido juega un papel clave en la respuesta de los sensores de SnO_2 , ya que las películas tratadas a 650°C muestran casi el doble de la respuesta de las películas tratadas a 850°C .

1.3 Antecedentes: sensor resistivo de película gruesa y sensor resistivo de película fina

El trabajo de investigación que se presenta en esta tesis, se realizó en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados para Sensores de Gases, del Departamento de Investigaciones en Sólidos (DEINSO-UNIDEF-CITEDEF). Desde hace algunas décadas, en este grupo de trabajo, se han utilizado óxidos semiconductores (SnO_2 puro o dopado, entre ellos) para construir sensores resistivos de gases, de película gruesa.

La experiencia previa del grupo, permitió demostrar que los sensores contruidos con materiales nanocristalinos, alcanzaban mayor sensibilidad (33-37%) en comparación con los sensores contruidos con el mismo material, aunque microcristalino. Por otra parte, la temperatura óptima de operación (T_o) disminuye de $(360-450)^\circ\text{C}$ a $(180-200)^\circ\text{C}$ si se emplea SnO_2 nanocristalino, en lugar de SnO_2 policristalino [9].

Para analizar la influencia del tamaño de cristalita en la sensibilidad del sensor, es necesario conocer el mecanismo de detección de estos sensores basados en óxidos metálicos semiconductores.

El proceso de detección de gas, se ve afectado por varios factores, entre ellos, por la microestructura de la superficie de adsorción del gas.

El mecanismo de detección implica reacciones de adsorción/desorción entre distintos adsorbatos de oxígeno (O^- , O_2^- , O^{2-}) y la superficie del óxido (por ejemplo: SnO_2). Los adsorbatos juegan un papel importante en el proceso de detección, cubriendo la superficie del óxido semiconductor y los bordes de grano y reaccionando a la temperatura de operación (T_o): hasta $\sim (350-450)^\circ C$ si el sensor está construido con óxido semiconductor microcristalino [14]. En el caso de óxidos metálicos tipo **n**, como es el caso del SnO_2 , la formación de adsorbatos genera, en los granos, una región de espacio-carga, resultando en una región superficial empobrecida de electrones, debido a la transferencia de electrones desde el volumen, hacia los adsorbatos, según la siguiente ecuación (**Ecuación 1.1**):



La migración de electrones produce una barrera de potencial en los límites de grano, produciendo un aumento de la resistencia eléctrica. Cuando el material es expuesto a un gas reductor, el gas reacciona con los adsorbatos, restituyendo los electrones al volumen, disminuyendo así la resistividad del sensor. La variación de la resistencia eléctrica del material es el parámetro medible del sensor [14].

La sensibilidad (**S**), es proporcional a la variación de la resistencia eléctrica del sensor y proporcional a la concentración de gas (**Ecuación 1.2**):

$$S = R_{air} / R_{air+gas} \quad (1.2)$$

donde R_{air} es la resistencia eléctrica del sensor en aire y $R_{air+gas}$ es la resistencia eléctrica del sensor en una mezcla de aire y gas.

Por otra parte, la sensibilidad del sensor está relacionada con el tamaño de cristalita. En el modelo propuesto por Yamazoe [15], se considera que el sensor está formado por una cadena de granos uniformes de diámetro (D), conectados entre sí, por los bordes de grano. La zona central del grano tiene baja resistencia eléctrica y, la zona de espacio-carga (de espesor L), alta resistencia eléctrica. En el caso en que $D \gg 2L$, el control del proceso es en los bordes de grano. Cuando $D \geq 2L$, el control es del cuello que conecta cada grano (usualmente de espesor aproximado de $0,8D$) y si $D < 2L$, la región activa de espacio-carga, es considerablemente mayor que el diámetro del grano y el sensor se vuelve más sensible ya que, una mayor cantidad de adsorbatos pueden reaccionar con el gas que se va a detectar. Sobre la base de este modelo se puede concluir que la sensibilidad aumenta, a medida que disminuye el tamaño de grano.

El DEINSO-UNIDEF-CITEDEF ha trabajado previamente con sensores de película gruesa, aunque el uso de películas delgadas permite formar un sistema de capas finas superpuestas: formando un sistema de multicapas que provoca un aumento en la sensibilidad del sensor debido a los defectos y las tensiones que se producen en las películas superpuestas (principalmente, por efecto térmico y por las técnicas de depósito usadas). En el **Capítulo VII** se detallará el mecanismo de difusión del gas en el sistema multicapas. En esta *sección*, se presenta el modelo del sistema formado con películas delgadas, formado por seis capas superpuestas. En el modelo se considera que la difusión del gas se produce a través de dos zonas marcadas:

- I- Una zona lisa, correspondiente a la superficie de las películas, donde la difusión es rápida y donde existe una gran cantidad de defectos generados, entre otros, por efectos térmicos y por las tensiones en la red cristalina. Dichos defectos pueden ser: bordes de grano, interfaces (o intercaras) no-epitaxiales y dislocaciones, entre otros.

- II- Una zona porosa: sus poros actúan como canales para la difusión del gas dentro del material.

En la **Figura 1.2**, se representa un modelo del sistema de detección en capas desarrollado en el DEINSO [14], a través del cual, el gas difunde por los defectos presentes: como superficies, límites de grano, interfaces o intercaras, agujeros, etc. En el proceso de difusión, activado térmicamente, las moléculas de gas se mueven fácilmente en la superficie y fluyen a través de circuitos (poros y límites de granos) dentro del sistema. En etapas posteriores: las moléculas encuentran interfaces que separan dos capas adyacentes; estas interfaces muestran dislocaciones causadas por contactos parciales, no epitaxiales entre interfaces vecinas. En otros casos, existen contactos parciales entre interfaces vecinas deformadas (por tensiones) y, también, pueden aparecer agujeros. Es posible, por otra parte, encontrar huecos debido a grupos de vacancias [14]. En la **Figura 1.2**, se señalan todos los tipos de defectos. Además, si se utilizan técnicas de depósito como *dip-coating* y *spin-coating*, se generan tensiones capaces de incrementar la densidad de los defectos.

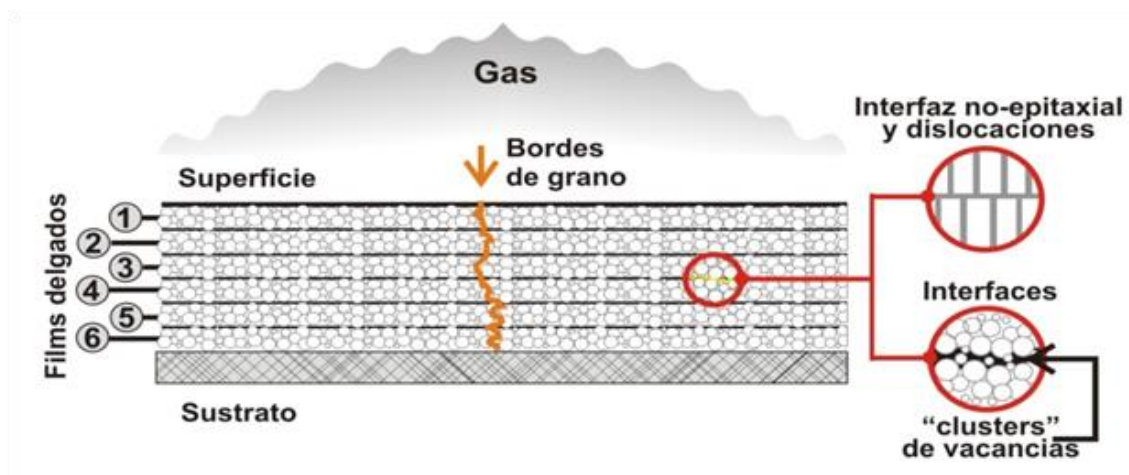


Figura 1.2: Modelo de las multicapas con los distintos defectos presentes desarrollado en el DEINSO [14].

1.4 Motivación

La empresa de investigación y desarrollo para la industria energética petrolera, YPF Tecnología (Y-TEC), solicitó al DEINSO-UNIDEF-CITEDEF, el desarrollo de dispositivos de seguridad para detectar partes por millón (ppm) de gas sulfhídrico (H_2S) en aire, para proteger al personal que trabaja en la planta de *cracking* de petróleo, ya que los procesos de la planta generan H_2S (g).

El gas sulfhídrico, también llamado ácido sulfhídrico (H_2S), es un gas tóxico que se utiliza (o que se produce) en numerosas industrias químicas y laboratorios de investigación. Este gas se encuentra naturalmente en el petróleo, gas natural, gases volcánicos, aguas pantanosas, lagunas o aguas estancadas, desagües, estanques de harina o de aceite de pescado, barcos pesqueros o alcantarillas.

En la industria petrolera, los crudos desde sus yacimientos, contienen varios contaminantes dentro de los cuales se encuentra el azufre (S), el cual al combinarse con moléculas de hidrógeno (H_2), conforma el gas H_2S .

El H_2S gaseoso, se libera de los hidrocarburos en la medida en que se le suministra calor. En la industria petrolera, este gas, se encuentra presente en todos los procesos de las diversas plantas operativas. La mayor cantidad de H_2S (g) se produce en el proceso de refinación y de *cracking* del petróleo.

La exposición a concentraciones bajas de ácido sulfhídrico en aire puede causar irritación de los ojos, la nariz y garganta o dificultad para respirar en personas asmáticas. Las exposiciones breves a concentraciones altas (más de 500 ppm) pueden producir pérdida del conocimiento y hasta la muerte. El H_2S actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando parálisis de los centros respiratorios, debido a que se une a la metahemoglobina de una forma similar a la de los cianuros. Es a través del torrente sanguíneo que reacciona con algunas enzimas, lo que provoca inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y aún la muerte. La exposición reiterada, a muy

bajas concentraciones de este gas, puede provocar graves problemas de salud a largo plazo, por eso, para prevenir estos riesgos de salud en los trabajadores, que se encuentran o podrían encontrarse expuestos a esta sustancia, se necesita contar con medidas de prevención y protección de acuerdo con los niveles permitidos de exposición.

En el nivel internacional, los entes reguladores como la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional-OSHA-EE.UU, el Instituto de Salud y Seguridad Ocupacional-NIOSH-EE.UU., la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales-ACGIH-EEUU, entre otros; establecen un límite de exposición al gas H₂S, en una jornada laboral de 8 h, de (10-15) ppm de H₂S (g) en aire. La Legislación Argentina (Resolución 295/03) también establece como concentración máxima permisible ponderada en el tiempo (CMP) y concentración máxima permisible para cortos períodos de tiempo (CMP-CPT), entre (10-15) ppm de H₂S (g) en aire, respectivamente [16] [17] [18].

1.5 Objetivos de la tesis

Con esta motivación y, sobre las bases de los estudios realizados por el grupo DEINSO-UNIDEF-CITEDEF hasta ese momento, **el objetivo principal** de este trabajo de investigación y desarrollo implica la obtención de sensores de gases de alta sensibilidad, construidos con materiales nanocristalinos dopados, en sistemas de películas delgadas superpuestas, para detectar entre 10 y 15 partes por millón (ppm) de gas H₂S en aire, para ser utilizados como dispositivos de seguridad para el personal que trabaja en una planta de *cracking* de petróleo. Para cumplir con este objetivo se propone lo siguiente:

- ✓ Como técnica de síntesis del material nanocristalino, estudiar la de *sol-gel*, realizar el depósito de películas delgadas utilizando comparativamente diferentes técnicas (*dip-coating*, *spin-coating* y *spray pyrolysis*) para elegir la más conveniente. Estudiar un diseño en forma

de multicapas que aumente la difusión del gas a través del material, para mejorar la sensibilidad del sensor.

- ✓ Trabajar con dióxido de estaño (SnO_2), en sus formas, pura y dopada. Para mejorar la selectividad del sensor al gas sulfhídrico (H_2S) se estudian diferentes técnicas de dopado del SnO_2 . Se deben analizar también los diferentes dopantes y su concentración para obtener el óptimo, mejorando la sensibilidad y la selectividad del sensor.
- ✓ Realizar un estudio detallado de los materiales obtenidos, utilizando diferentes técnicas de caracterización como: Difracción de Rayos X (XRD, por la sigla en inglés de: X-Ray Diffraction) para evaluar la cristalinidad del material y calcular el tamaño promedio de cristalita; Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por la sigla en inglés de Scanning Electron Microscopy) combinado con Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS, por la sigla en inglés de: Energy Dispersive Spectroscopy) para analizar la morfología superficial de los *films* y realizar un análisis químico del mismo; Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por la sigla en inglés de: High Resolution Transmission Electron Microscopy) para observar las cristalitas de dióxido de estaño, obtener un patrón de difracción y calcular el tamaño promedio de cristalita; Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con incidencia rasante (GISAXS, por la sigla en inglés de: Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) para estudiar la porosidad de las películas (determinar el tamaño medio de los poros de las películas delgadas, la dispersión y la relación de aspecto de los mismos).
- ✓ Una vez realizado el estudio completo del SnO_2 puro y dopado, se construirá un prototipo de sensor y se evaluará la sensibilidad del mismo para distintas concentraciones de H_2S (g) en aire (tratando de alcanzar

un límite de detección de (10-15) ppm que es el solicitado por la planta de *cracking* de petróleo) y a diferentes temperaturas de operación, mediante mediciones de la resistividad eléctrica. Se debe determinar el rango de operación del sensor y su temperatura óptima de operación (T_o).

- ✓ Sobre el sensor, se propone realizar un estudio teórico de la difusión del gas a través del material y las multicapas. La difusión se ve favorecida por los defectos generados durante el tratamiento térmico de las películas delgadas y tiene una gran influencia en la sensibilidad del sensor.

- ✓ Del trabajo desarrollado, también se pueden derivar otras aplicaciones para estos dispositivos: al lograr una sensibilidad de (2-5) ppm de H_2S (g), alcanzada a bajas temperaturas, estos sensores pueden ser utilizados como dispositivos de uso médico para el diagnóstico de enfermedades hepáticas y estomacales, a través de la detección del H_2S (g) que se libera en el aliento.

1.6 Referencias

- [1] T. A. Miller, S. D. Bakrania, C. Perez, M. S. Wooldridge, *Chapter 30: Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications*, Functional Nanomaterials Edited by Kurt E. Geckeler and Edward Rosenberg, pp. 1-24, (2006).

- [2] K. Ellmer, *Resistivity of polycrystalline Zinc Oxide Films, Current Status and Physical Limit*, J. Phys. D: Applied Phys. 34, 3097, (2001).

- [3] R.G. Gordon, *Criteria for Choosing transparent Conductors*, MRS Bull. 25, 52, (2000).

- [4] H. L. Hartnagel, A. G. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting transparent Oxide Films*, Physica Status Solidi, IOP Publishing-Bristol, UK, (1995).
- [5] K. J. Button, D. G. Fonstadt y W. Dreybradt, *Determination of Electron Masses in Stannic Oxide by Electron Resonance*, Phys. Rev. **B 4**, 4539, (1971).
- [6] Y. Mi, H. Odaka y S. Iwata, *Electronic Structures and Optical Properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃*, Japan Journal of Applied Physics, 38, 34-53, (1999).
- [7] A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld and S. Goto, *Solid-State Gas Sensors: A Review*, J. Electrochem, So&, Vol. 139, No. 12, (1992).
- [8] S. Hooker, *Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development*. The Nanoparticles 2002 Conference Proceedings, (2002).
- [9] M. Bianchetti, N.E. Walsøe de Reça, Patente en trámite de *Thick Film Sensor to sense Hydrogen built with nanostructured pure Tin Oxide*, P20130101354, applied on 11/04/2015
- [10] R. Rella, et al., *Air Quality Monitoring by Means of Sol-Gel Integrated Tin Oxide Thin Films*, Sensors and Actuators **B 58** 283-8, (1999).
- [11] M. Ferroni, et al., *Nanosized Thin Films of Tungsten-Titanium Mixed Oxides as Gas Sensors*, Sensors and Actuators **B 58** 289-94, (1999).
- [12] Y.K. Chung, et al., *Gas Sensing Properties of WO₃ Thick Film for NO₂ Gas Dependent on Process Conditions*, Sensors and Actuators **B 60** 49-56, (1999).

- [13] A. Chiorino, et al., *Characterization of Materials for Gas Sensors: Surface Chemistry of SnO₂ and MoO_x-SnO₂ Nano-Sized Powders and Electrical Responses of the Related Thick Films*, Sensors and Actuators **B 59** 203-9, (1999).
- [14] M. P. Poiasina, C.L. Arrieta (DEA-CITEDEF), M.F. Bianchetti y N. E. Walsöe de Reza, *Resistive thick and thin Film Gas Sensors built with Nanomaterials and related Research*, Chapter 1 del LIBRO: "Advances in Sensors: Reviews", Vol. 6, Book Series, ISBN: 978-84-09-03031, Ed. Sergey Y. Yurish, IFSA- Barcelona- Spain y Amsterdam-The Netherlands, pp. 1-37, (2018).
- [15] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Interactions of Tin Oxide with O₂, H₂O and H₂*, Surf. Sci. 86, 335-344, (1979).
- [16] <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide>
- [17] <https://www.cdc.gov/spanish/niosh/npg-sp/npgd0337-sp.html>
- [18] Corresponde a la legislación de Argentina:
<http://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/resoluci%C3%B3n-295-2003-90396/texto>

Capítulo II

Síntesis de películas delgadas de SnO₂ nanocristalino

2.1 Introducción

Para la fabricación de los sensores se emplearon películas delgadas superpuestas (sistema multicapas), se implementaron tres técnicas de *coating* o depósito: *dip-coating*, *spin-coating* y *spray pyrolysis*. Las técnicas de *coating* (*dip-coating* y *spin-coating*), requieren la síntesis de una solución precursora, que se realizó por *sol-gel*.

Se construyó el equipamiento necesario, se optimizó el procedimiento experimental de cada una de las técnicas y se establecieron las condiciones óptimas de experimentación. Las películas obtenidas se caracterizaron por Difracción de Rayos X para evaluar su cristalinidad y calcular el tamaño promedio de cristalita. Por Microscopía Electrónica de Barrido se realizó un análisis superficial y se calculó el espesor promedio del sistema multicapas. De acuerdo con los resultados obtenidos, se escogió la técnica más adecuada, que permita obtener un sensor de H₂S (g), de alta sensibilidad. Teniendo en cuenta una transferencia tecnológica a pequeña o mediana escala, el criterio para elegir la técnica más adecuada considera: tiempo de operación rápido, bajo costo, repetitividad, superficies y espesores homogéneos, tamaño de cristalita del orden de unos pocos nanómetros y, principalmente, que genere películas tensionadas, lo cual favorece los procesos difusionales de gases dentro del sólido.

2.1.1 Principios básicos de la síntesis química por “sol-gel”

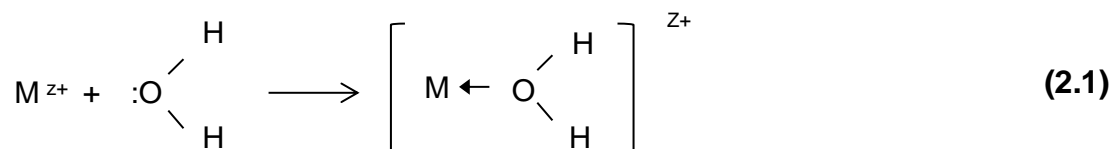
Sol-gel es una ruta de síntesis química, a través de la cual, se obtienen materiales complejos a partir de precursores químicos más sencillos estructuralmente. Es decir que, a partir de una solución alcohólica de una sal, que contenga el catión metálico de interés, en este caso Sn⁺², se pueden obtener recubrimientos, de estructura reticular.

El proceso consistió en preparar una solución precursora de cloruro de estaño (SnCl₂·2H₂O) en etanol absoluto e introducirla en un baño caliente con agitación constante. Durante el calentamiento, ocurren reacciones de hidrólisis que dan lugar a la formación de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido, llamado *sol*. Simultáneamente, ocurre una policondensación, se forman largas cadenas moleculares rodeadas de solvente, generando una estructura reticular: que constituye el *gel*.

Con la solución precursora, se realizaron los recubrimientos aplicando diferentes técnicas. Por efecto de la temperatura, el solvente se evapora y, si la temperatura alcanza los 400°C, el precursor molecular se descompone, el Sn⁺² se oxida a Sn⁺⁴, dando lugar a la formación del dióxido de estaño (SnO₂) nanocrystalino.

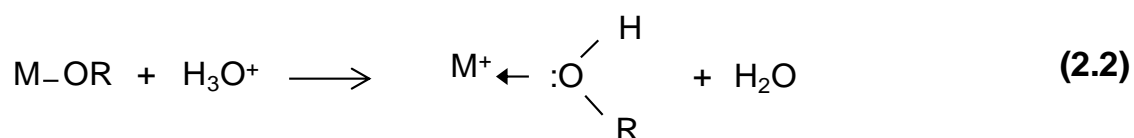
Las reacciones de hidrólisis y policondensación, ocurren simultáneamente: al introducir los cationes metálicos (M^{z+}) en un medio de reacción que contiene agua, los cationes son solvatados por las moléculas de agua. El grupo –OH es el que induce la reacción de condensación e incluso la formación de polímeros con enlaces cruzados tridimensionales. Los cationes metálicos pueden ser introducidos en forma de alcóxidos (compuesto de fórmula M(OR)_n, donde M es el catión y -OR es un radical proveniente de un alcohol) o a través de una sal inorgánica que contenga el catión metálico.

a) Usando sales inorgánicas como precursoras:



Este mecanismo resulta de interés porque las sales metálicas inorgánicas son reactivos analíticos que se consiguen fácilmente y a menor precio que los alcóxidos analíticos.

b) Usando alcóxidos como precursores:

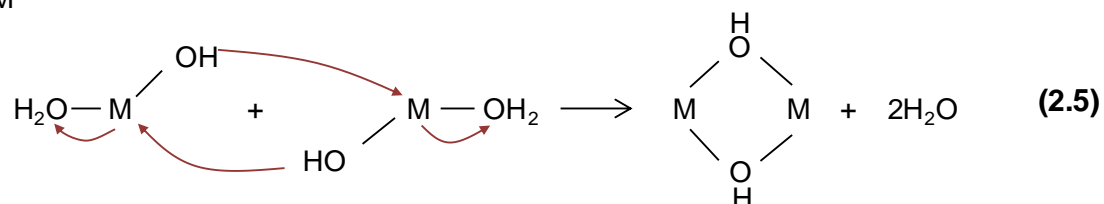
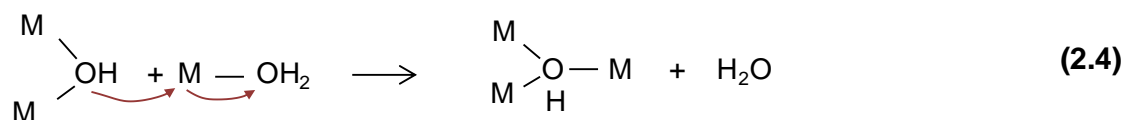
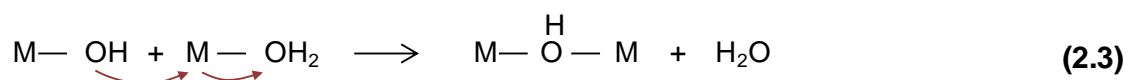


En este caso, la reacción de hidrólisis se ve favorecida en medio ácido. El grupo –OR es el que participa en la reacción de condensación generando una red.

La Condensación, implica la eliminación de los grupos –OH y –OR y la transición al estado de óxido.

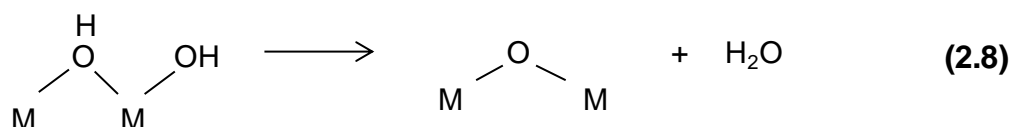
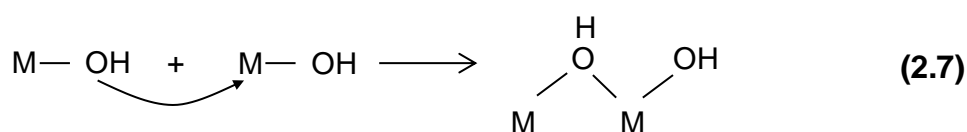
Simultáneamente a la **reacción (2.1 y 2.2)**, ocurre la policondensación que conduce a la eliminación de moléculas de agua o alcohol, mediante procesos de olación (formación de puentes OH) u oxolación (formación de puentes oxígeno):

a) Olación:



Se forma un puente hidroxilo entre dos centros metálicos. Ocurre mediante una reacción de sustitución nucleofílica donde el grupo -OH ataca al centro metálico de otra molécula, liberando agua al medio de reacción.

b) Oxolación:



La oxolación es una reacción de condensación donde se forma un puente oxo, tipo anillo como se ve en la **reacción química (2.6)**, o tipo cadena como se ve en las **reacciones (2.7 y 2.8)** [1].

2.1.2 Depósito de películas delgadas por “*spin-coating*”

El procedimiento consiste en depositar unas gotas de la solución precursora, preparada por *sol-gel*, sobre un sustrato, que en este caso es vidrio, sostenido en una plataforma giratoria de velocidad regulable. Por acción de la fuerza centrífuga, el exceso de líquido se elimina (*spin-up*) y el líquido se distribuye uniformemente por toda la superficie del sustrato generando un recubrimiento delgado (*spin-off*). El espesor de la película depende de varios factores como la viscosidad y la densidad del líquido; la presión, temperatura y humedad ambiente; tipo de solvente y tensión superficial, del tiempo y de la velocidad de giro del sustrato, entre otros. La película depositada tendrá la estructura molecular en forma de red, propia del *gel*. El proceso se completa con un tratamiento térmico que permite la evaporación del solvente ocluido en la estructura reticular y, si la temperatura es suficiente, el precursor molecular se descompone, dando lugar a la formación de dióxido de estaño, que mantiene la estructura del precursor. Cuando el solvente se evapora, por efecto de la temperatura, la película se encoge, generando tensiones que favorecen la difusión del gas a través de las películas, aumentando en consecuencia, la sensibilidad del sensor.

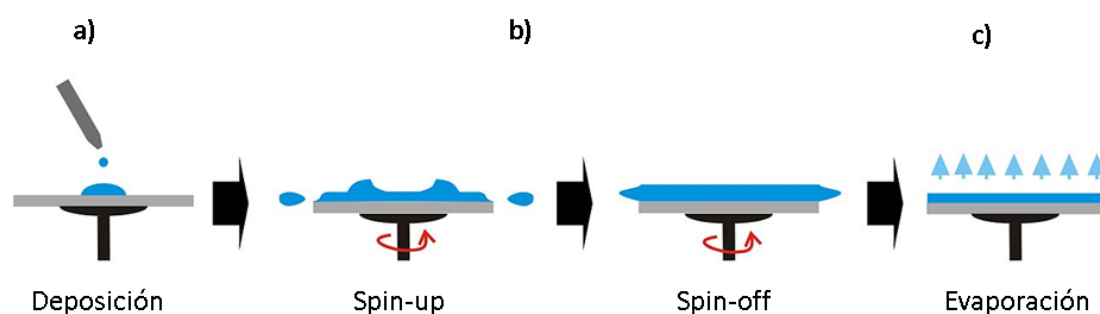


Figura 2.1: Esquema del proceso de *spin-coating*.

En el esquema de la **Figura 2.1** se distinguen los siguientes estadios: **a)** Se aplica un exceso de solución en el centro del sustrato, **b)** En el proceso de

rotación del sustrato, ocurren dos procesos, durante el *spin-up* el líquido fluye radialmente hacia afuera, impulsado por la fuerza centrífuga. Durante el *spin-off* el exceso de líquido fluye hacia el perímetro y sale en forma de gota, a medida que la película disminuye su espesor, la velocidad de remoción del exceso de líquido se hace cada vez menor, esto se debe a que, cuanto más delgada es la película, mayor es la resistencia al flujo porque con la evaporación de los componentes volátiles, la concentración de los componentes no volátiles es cada vez mayor y esto hace que aumente la viscosidad. **c)** La evaporación es un fenómeno que se da en cada uno de los estadios mencionados.

Para variar el espesor de una capa, se realiza el depósito y se procede a la evaporación del solvente a temperatura ambiente o a temperatura moderada y se repite el procedimiento sobre el recubrimiento anterior, de esta forma se va engrosando el espesor de la película formando un depósito monocapa. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico a 400°C, para obtener el óxido metálico correspondiente.

Para la construcción de un sistema de varias capas superpuestas (multicapas), una vez realizado el depósito, se realiza un tratamiento térmico con rampa de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400°C, para obtener una película de SnO₂ nanocrystalino. Luego se repite el procedimiento el número de veces necesario según el número de capas que se desee depositar.

2.1.3 Depósito de películas delgadas por “dip-coating”

Es una técnica sencilla que permite obtener películas delgadas depositadas sobre cualquier tipo de sustrato, en este caso se usa vidrio. El proceso se separa en tres etapas (**Figura 2.2**): **a)** Inmersión y tiempo de permanencia, donde se sumerge el sustrato en la solución precursora, a una velocidad controlada, dejando un tiempo de permanencia suficiente como para que las moléculas de la solución interactúen con el sustrato.

b) Deposición y drenaje: se retira el sustrato de la solución, a una velocidad constante y controlada. Por el efecto de arrastre, a medida que se extrae el sustrato de la solución, se forma la película y se libera el exceso de solución.

c) Evaporación: por último, el solvente se evapora, ya sea a temperatura ambiente o con un tratamiento térmico, para formar el depósito correspondiente, que mantendrá la estructura reticular del precursor molecular, similar a lo que ocurre en el proceso de *spin-coating*.

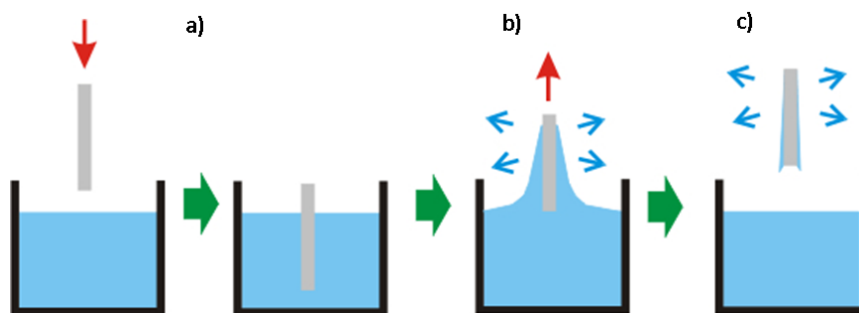


Figura 2.2: Esquema del proceso de depósito de películas delgadas por *dip-coating*.

De acuerdo con la **Figura 2.3**, el sustrato es retirado a una velocidad constante U_0 , el sustrato en movimiento arrastra el líquido en una capa límite de espesor δ , en el punto S esta capa límite se divide en dos, una parte del líquido vuelve a la solución y la otra, se mantiene en la superficie del sustrato generando un recubrimiento de espesor h_0 . A medida que el depósito entra en contacto con la atmósfera, el solvente comienza a evaporarse, por lo tanto, la película adquiere forma de cuña que termina en una línea de secado bien definida en $x=0$ (**Figura 2.4**). Las especies no volátiles son las que formarán la película densa. U_0 es la velocidad de extracción; h_x es el espesor de la película en la posición medida a partir de la línea de secado $x = 0$; h_0 es el espesor de la película arrastrada justo por encima del punto de estancamiento S, es decir, antes de la evaporación; η es la viscosidad del líquido; ρ es la densidad del

líquido; PC es la presión capilar y LV es la tensión superficie líquido-vapor; r_{pore} es el tamaño del poro y θ es el ángulo de humectación [2].

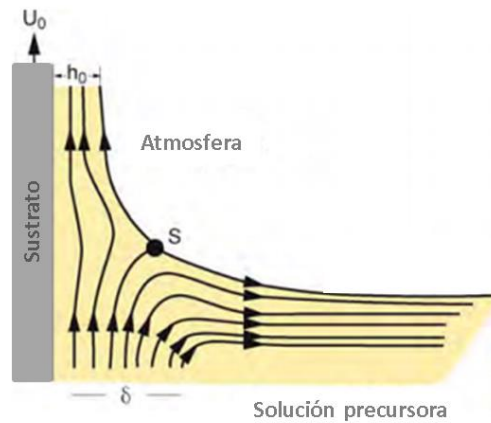


Figura 2.3: Detalle de los patrones de flujo durante el proceso de *dip-coating*.

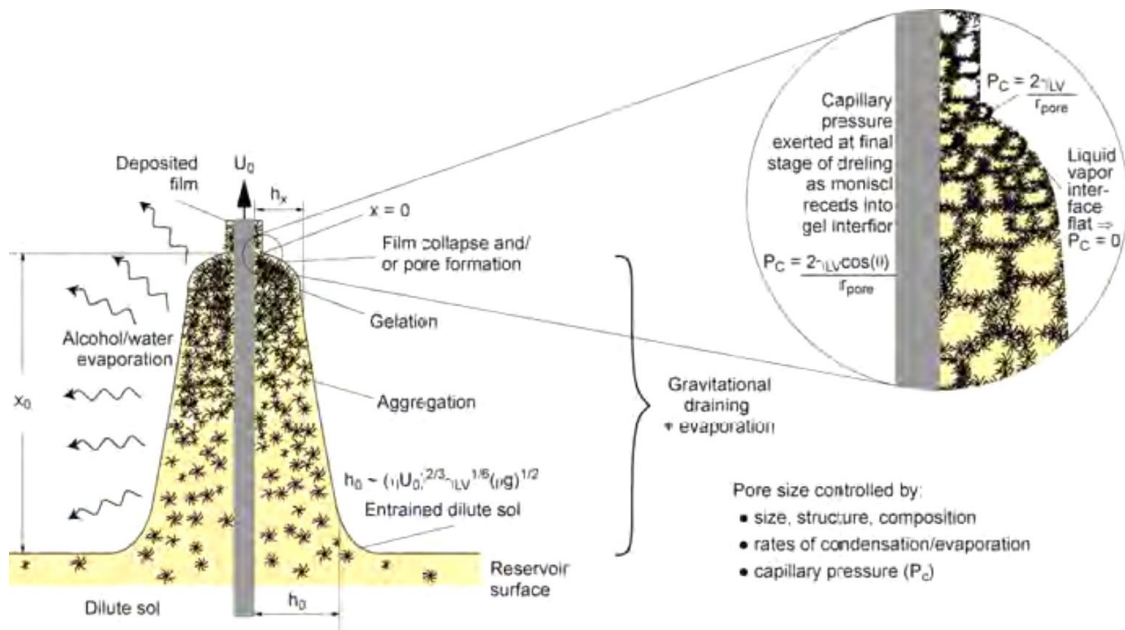


Figura 2.4: Esquema del proceso de *dip-coating* en estado estable, que muestra las etapas secuenciales del desarrollo estructural que resultan del drenaje acompañado por la evaporación del solvente y las reacciones de condensación. Esta figura corresponde al texto original en inglés de: [2].

2.1.4 Tensión y agrietamiento durante los depósitos

Si bien las tensiones que se producen en las películas, depositadas por las técnicas de *coating*, resultan favorables para la difusión del gas a través del material, pueden producir grietas o fisuras en las películas. Para evitarlas, deben controlarse las condiciones de síntesis y considerar el agregado de aditivos que modifiquen la tensión superficial de las películas.

A medida que la película se seca, se elimina el solvente ocluido en la red, la película disminuye su volumen y, como consecuencia, se produce, por un lado, una reducción del espesor y, por el otro, cuando la película se adhiere al sustrato y solidifica, las tensiones ya no pueden aliviarse con el flujo y se desarrollan tensiones de tracción en el plano del sustrato. Croll [3] realizó un estudio en polímeros y estimó la tensión o *stress* (σ) generado por la evaporación del solvente (**Ecuación 2.9**):

$$\sigma = \left[\frac{E}{(1-\nu)} \right] \left[\frac{(f_s - f_r)}{3} \right] \quad (2.9)$$

donde: E es el módulo de Young (Pa), ν es la relación de Poisson, f_s es la fracción de volumen del solvente en el punto de solidificación y f_r es la fracción del volumen del solvente residual en la película seca.

Si no se controlan las condiciones de trabajo, dichas tensiones pueden provocar el agrietamiento de las películas durante el tratamiento térmico. El espesor de la película influye notablemente en la aparición de grietas; se observa que en películas cuyo espesor está por debajo de un espesor crítico de (0,5-1) mm, no se producen grietas o fisuras [4]. En los trabajos citados [5][6], se han determinado el espesor crítico (h_c) para la propagación de grietas o el crecimiento de poros (**Ecuación 2.10**):

$$h_c = \left(\frac{Klc}{\sigma\Omega} \right)^2 \quad (2.10)$$

donde: Klc es la intensidad de tensión crítica o "tenacidad a la fractura" y Ω es una función que depende de la relación del módulo de elasticidad de la película y el sustrato (para películas de gel $\Omega \sim 1$).

Para películas más delgadas que h_c , la energía requerida para extender la grieta es mayor que la energía obtenida del alivio de los esfuerzos cerca de la grieta, por lo que no se observa agrietamiento [4]. Cuando el grosor de la película supera a h_c , se produce el agrietamiento. Basado en las **Ecuaciones (2.9) y (2.10)**, Brinker [2] propone que las estrategias para evitar el agrietamiento incluyen **(a)** aumentar la tenacidad a la fractura (Klc) de la película, **(b)** reducir el módulo de la película, **(c)** reducir la fracción de volumen de disolvente en el punto de solidificación y **(d)** reducir el espesor de la película. Ahora bien, esto es válido para sólidos con tamaños de partículas del orden de los micrones, a medida que disminuye el tamaño de cristalita el comportamiento de las películas cambia. Factores como la geometría del grano, el tamaño promedio de grano, la distribución del tamaño de grano y la distribución de las orientaciones de grano en películas policristalinas también afectan fuertemente las propiedades mecánicas de las películas.

Thompson [7] estudió el efecto del tamaño de partícula en las tensiones generadas en las películas delgadas y se establece que la tensión en películas delgadas policristalinas aumenta al disminuir el tamaño del grano y el espesor de la película, de modo que las películas muy finas y de grano fino pueden tener gran acumulación de tensiones.

Para evitar el agrietamiento de las películas, se ensayó el agregado de distintos aditivos que cambien Klc y así mejorar la elasticidad de la película lo que evita considerablemente la formación de grietas.

2.1.5 Depósito de películas delgadas por “spray pyrolysis”

La técnica consiste en aplicar un *spray* de una solución precursora, sobre un sustrato caliente. El principio básico involucrado en la técnica de *spray pyrolysis* es que, cuando las gotas de solución alcanzan el sustrato caliente, debido a la descomposición pirolítica de la solución, se deposita en el sustrato una película sólida uniforme, bien adherente. Los subproductos volátiles y el exceso de solvente se pierden en forma de vapor. La energía térmica necesaria para la descomposición y la posterior recombinación de las especies junto con la recristalización de las cristalitas, son proporcionadas por el sustrato caliente.

Es una técnica simple de implementar que presenta una serie de ventajas, principalmente, produce películas adherentes de gran calidad y superficie, con un grosor uniforme y permite doparlas fácilmente en cualquier proporción.

En la **Figura 2.5** se esquematiza el procedimiento. El proceso tiene distintas etapas:

- I- Preparar una solución precursora. Como solución precursora se usa una solución acuosa o alcohólica, que contenga los iones metálicos de interés, una dispersión coloidal, emulsiones o soles. Las soluciones acuosas se usan, generalmente, debido a la seguridad de manejo, bajo costo y disponibilidad de una amplia gama de sales metálicas solubles en agua.
- II- La solución se atomiza para lograr pequeñas gotitas dispersas. Existen distintos tipos de atomizadores que generan diferente tamaño de gota. Las gotas son transportadas con un gas *carrier*, de aire analítico, para evitar la contaminación de las películas. La densidad de la solución, la viscosidad y la tensión superficial influyen en el tamaño de la gota. La velocidad de la gota cuando sale del atomizador es importante porque puede determinar la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la gota durante el proceso.

III- La evaporación es una parte muy importante del proceso ya que determina el crecimiento y la formación de las películas.

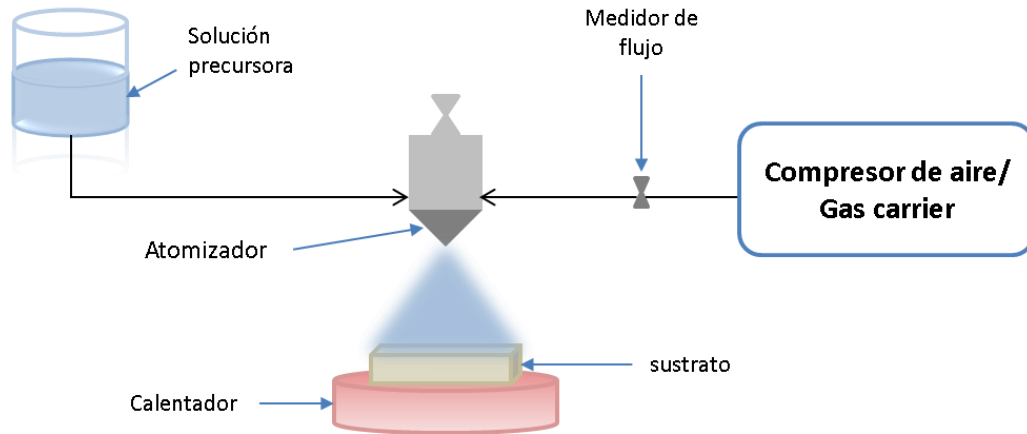
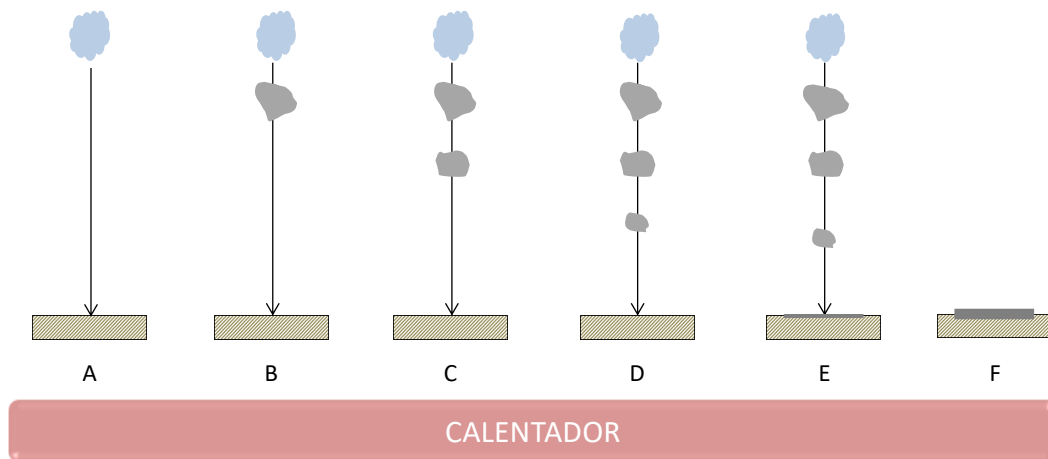


Figura 2.5: Esquema del procedimiento de *spray pyrolysis*.

En la **Figura 2.6** se muestra la transformación que sufren las gotas desde el estado líquido hasta formar el depósito sólido.



- A. Aerosol de la solución precursora.
- B. Evaporación del solvente
- C. Formación de precipitado
- D. Pirólisis del precipitado.
- E. Nucleación y crecimiento de la película delgada.
- F. Formación de una película fina continua sobre el sustrato.

Figura 2.6: Proceso de formación de depósitos delgados por *spray pyrolysis*.

2.2 Parte experimental

El procedimiento experimental para la síntesis de películas delgadas de SnO₂, constó de cuatro partes: limpieza de los sustratos, síntesis química por *sol-gel*, depósito de las películas delgadas y tratamiento térmico.

2.2.1 Limpieza de sustratos

La limpieza de los sustratos es un paso muy importante ya que determina la buena adherencia de las películas a la superficie y evita su contaminación.

Primero se realizó una limpieza de los sustratos con agua destilada para eliminar restos de polvo o material sólido generado en el proceso previo de corte de los sustratos. Luego se sumergió el sustrato en una solución de 3 partes de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y 1 parte de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30%. Esta solución permite eliminar los restos orgánicos presentes en el sustrato. Esta mezcla es un agente fuertemente oxidante, que elimina la mayor parte de la materia orgánica y también hidroxila la superficie, es decir, que añade grupos –OH, volviéndola altamente hidrófila.

Por último, se volvió a enjuagar con abundante agua destilada y se secó en estufa el tiempo necesario.

2.2.2 Preparación de la solución precursora por “sol-gel”

Al principio, se realizó una amplia búsqueda bibliográfica para entender el proceso y determinar las condiciones experimentales necesarias para sintetizar SnO₂ con tamaños de cristalita nanométricos.

Con el fin de aprender y poder implementar la técnica experimental, participé de la “7ma Escuela de Síntesis de Materiales: procesos *sol-gel*”, dictada en el año 2015, organizada por el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAFQ), por el Instituto de Química

Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, por el Instituto de Nanosistemas (INS) de la Universidad de San Martín (UNSAM) y por la Gerencia Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

El proceso *sol-gel* implica la hidrólisis y la condensación de precursores químicos para obtener una red interconectada rodeada de solvente llamado *sol*. Estas reacciones pueden ocurrir espontáneamente en un tiempo determinado que puede ser largo o pueden acelerarse si se lo somete a una agitación térmica controlada. Para ello se diseñó y se construyó un baño termostatzado con refrigeración a reflujo y agitación magnética como se ve en la **Figura 2.7 a) y b)**.

Como se estableció previamente (**Sección 2.2.2 Principios básicos de la síntesis química por sol-gel**), la solución precursora se puede formar a partir de una solución alcohólica de un alcóxido o bien a partir de una solución alcohólica de una sal de estaño. En el caso de este trabajo se preparó una solución de SnCl₂·2H₂O (Merck P.A Emsure ACS, ISO, REAG. PH EUR.) en etanol absoluto (Sintorgan para análisis A.C.S), se agitó suavemente a temperatura ambiente hasta lograr la total disolución de la sal, luego se colocó en baño termostatzado entre (80-100)°C por 4 h y se retiró dejando enfriar a temperatura ambiente.

La reacción química que ocurre durante el proceso es la siguiente:



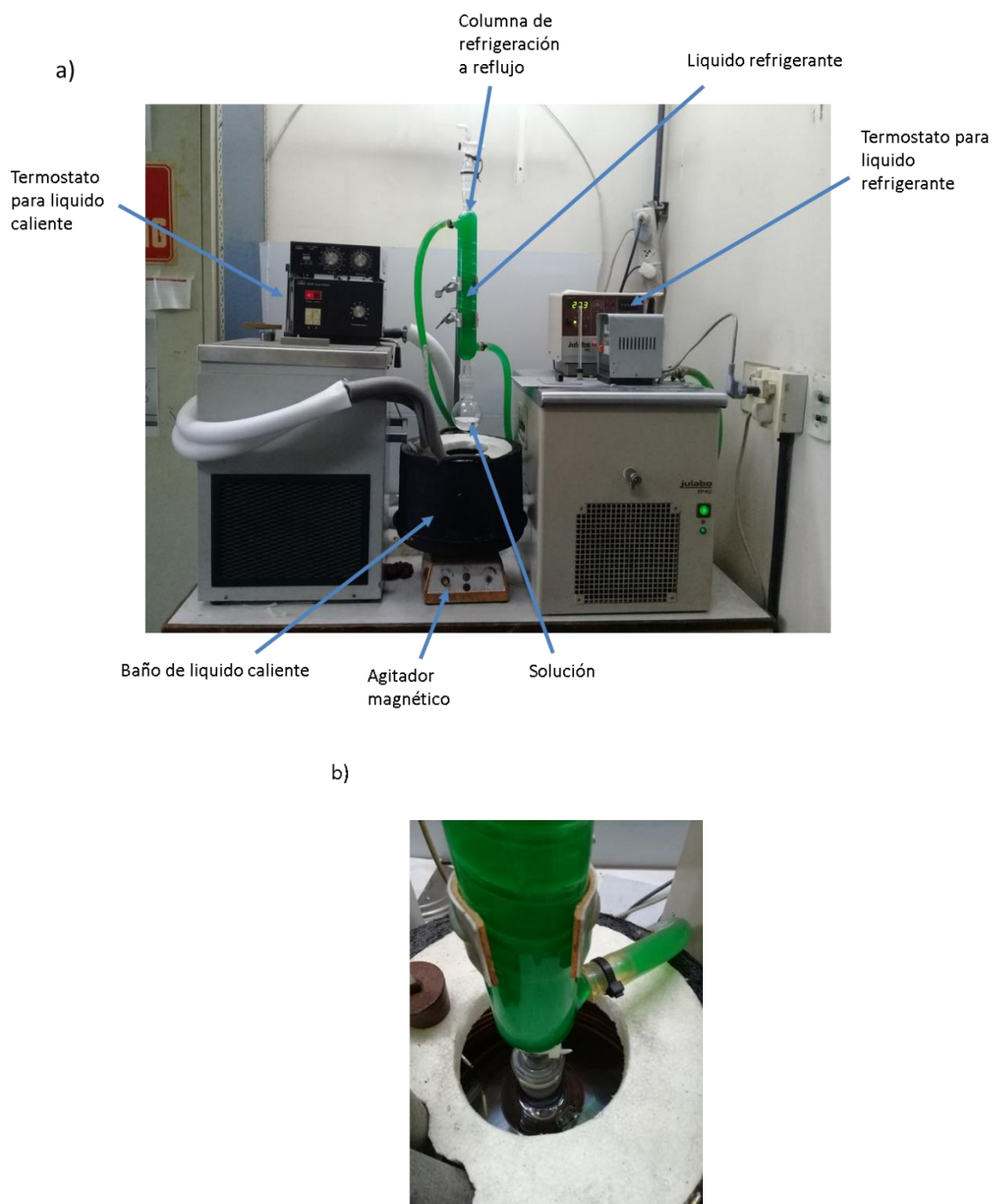


Figura 2.7 a) Equipamiento diseñado y construido en el laboratorio del DEINSO-UNIDEF-CITEDEF para realizar la síntesis *sol-gel* en un baño termostatzado. b) Esta imagen muestra a la solución sumergida en silicona que se encuentra a una temperatura regulada.

2.2.3 Depósito de películas delgadas

2.2.3.1 Procedimiento experimental para “dip-coating”

El proceso de *dip-coating* implica la extracción del sustrato de vidrio a una velocidad controlada, que será la que determine el espesor y las características de las películas. Para ello se utilizó un equipo construido en el laboratorio del DEINSO-UNIDEF-CITEDEF (**Figura 2. 8**).

El procedimiento de *dip-coating* consistió en colocar el sustrato limpio en posición vertical y programar la velocidad de extracción deseada. El sustrato se sumergió en la solución precursora, preparada por *sol-gel* y, se retiró a una velocidad constante de 12 cm/min. El depósito se realizó a temperatura y humedad ambiente. El sustrato se mantuvo sumergido por 15 segundos y luego se procedió a la extracción.

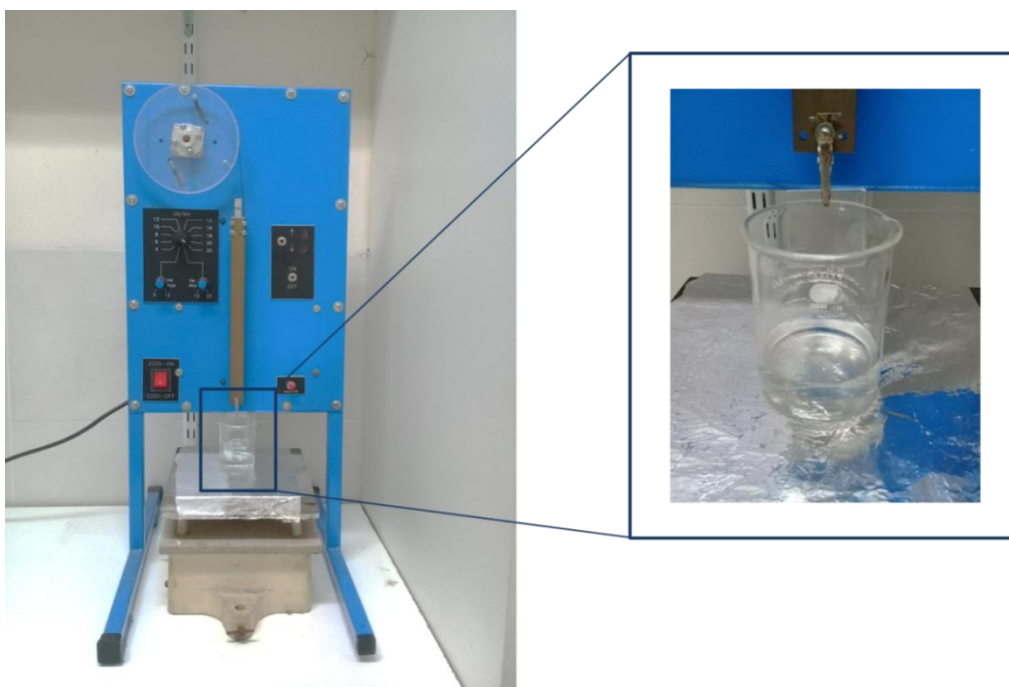


Figura 2.8: Equipo de *dip-coating* construido en el DEINSO-UNIDEF-CITEDEF por personal del DEINSO: Mario Bianchetti (Profesional Principal de CONICET) y Hugo Bravo (Técnico Principal de CONICET) (Ficha Técnica N° 887/ISSN 0325-1527).

Esta técnica, no genera un recubrimiento parejo en toda la superficie, se pueden distinguir tres zonas en la superficie del sustrato (**Figura 2.9**):

- I- Zona sin depósito: franja que queda sin sumergir, corresponde al lugar donde se sostiene el sustrato.
- II- Zona recubierta: es la parte central del sustrato que está recubierta con la película de espesor constante.
- III- Zona de la gota: En la parte inferior del sustrato. La película tiene un espesor mayor debido al escurrimiento de la solución por efecto de la gravedad, en el momento en que es retirado el sustrato. Esta zona no es representativa del espesor de la película.
- IV- Zona de los bordes laterales: en los bordes laterales, las películas no tienen espesor constante en la dirección horizontal.

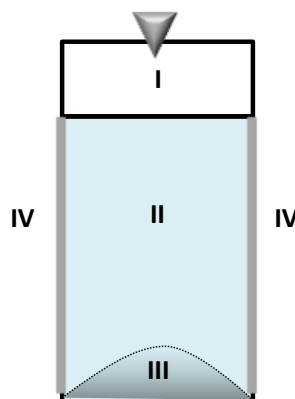


Figura 2.9: Distribución de la película sobre el sustrato de vidrio, en el proceso de *dip-coating*.

Una vez depositada la película se realizó un tratamiento térmico (que se describe en la **Sección 2.2.3.3** del presente *Capítulo*).

2.2.3.2 Procedimiento experimental para “*spin-coating*”

Para este proceso se utilizó un equipo comercial, *spin-coater* marca Headway Research Inc. (Garland, Texas, EE.UU.) modelo 1-EC101D-R485 con controlador de motor 101 (**Figura 2.10**), propiedad del DEINSO-UNIDEF-CITEDEF.

El procedimiento experimental consistió en colocar el sustrato de vidrio, limpio y seco, sobre la plataforma giratoria del equipo y se depositaron 3 gotas de solución precursora en el centro del sustrato. Conviene que el sustrato tenga forma simétrica para que el depósito sea parejo. Inmediatamente, se hizo girar el sustrato con un pedal. El equipo está diseñado para hacer vacío en el porta-muestras para que el sustrato quede bien adherido cuando gira. Se aplicó una velocidad de 3000 rpm por 15 s. Una vez que dejó de girar se retiró el sustrato y se procedió al secado de la película siguiendo el procedimiento que se detalla en la siguiente **Sección**.



Figura 2.10: Equipo para *spin-coating*.

2.2.3.3. Tratamiento térmico de las películas

Los recubrimientos obtenidos por *dip-coating* y *spin-coating*, están formados por un precursor molecular de estructura reticular. El tratamiento térmico permite evaporar el solvente ocluido en la red y, si la temperatura es suficiente, el precursor molecular se descompone, el estaño sufre oxidación, pasando de Sn⁺² a Sn⁺⁴, formándose el SnO₂ nanocrystalino manteniendo la estructura del precursor. Hay que tener en cuenta que las altas temperaturas producen un crecimiento de los granos de SnO₂, por lo tanto, debe encontrarse la temperatura a la cual se descompone el precursor molecular formándose el óxido, sin que se produzca el crecimiento indeseado de los granos.

Se determinó, mediante la teoría de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que hasta 390°C el precursor se descompone liberando agua y, a 400°C, se forma el SnO₂.

Para realizar un tratamiento térmico adecuado hubo que tener en cuenta varios parámetros como la temperatura de evaporación del solvente, la temperatura de descomposición del precursor molecular, la temperatura de cristalización del material y la temperatura a la cual comienzan a crecer los granos. Es importante que el incremento de temperatura sea gradual para no producir una evaporación brusca del solvente y se produzcan grietas y rotura de las películas. Se diseñó un tratamiento térmico para un depósito tipo monocapa y para un sistema multicapas:

- I- **Depósito monocapa:** en este caso una vez que se realiza el depósito se deja secar a temperatura ambiente por 5 min, luego se lleva a horno a 70°C por 15 min y por último se aumenta la temperatura hasta 200°C por 5 min más. A este proceso se lo llama *preheat* y permite evaporar la mayor parte del solvente y así evitar que el siguiente depósito arrastre la película anterior sin que aumente el espesor de la película. El número de veces que se realice el depósito y el *preheat*, determinará el espesor final de la película, entre otras cosas. En la última capa, luego del

preheat, se somete la película a un calentamiento suave desde 200°C a 400°C con una velocidad de calentamiento de 15°C/min para que se forme la película de SnO₂ (**Figura 2.11**).

II- Sistema multicapas: en este caso, es necesario que cada capa sea sometida a la temperatura de formación del óxido, para ello, es necesario aumentar gradualmente la temperatura para evitar la rotura de las películas debido al calentamiento brusco. Luego de realizar el depósito se lo deja secar a temperatura ambiente por 5 min. se introduce el sustrato en un horno horizontal. La velocidad de calentamiento se estableció en 15°C/min. Cuando se alcanzan los 400°C, la muestra se mantiene a esa temperatura por 20 min para completar la oxidación del material. Este proceso se repite en cada capa depositada (**Figura 2.12**).

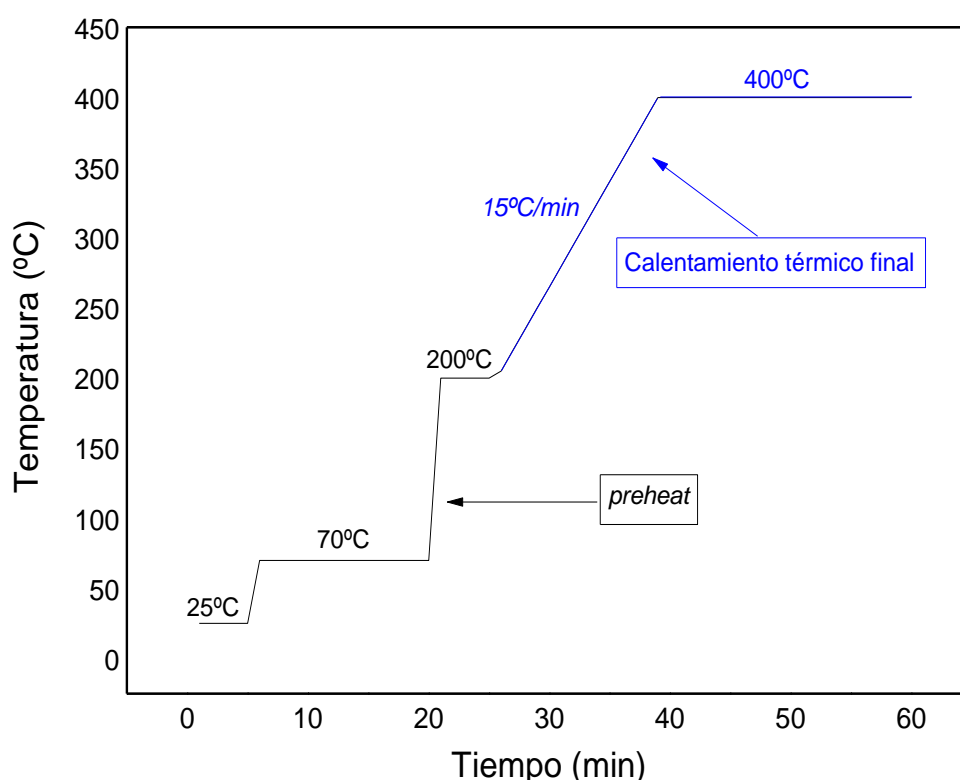


Figura 2.11: Curva de calentamiento *preheat*, para cada depósito (línea negra) y tratamiento térmico final para la formación del SnO₂ correspondiente al depósito monocapa (línea azul).

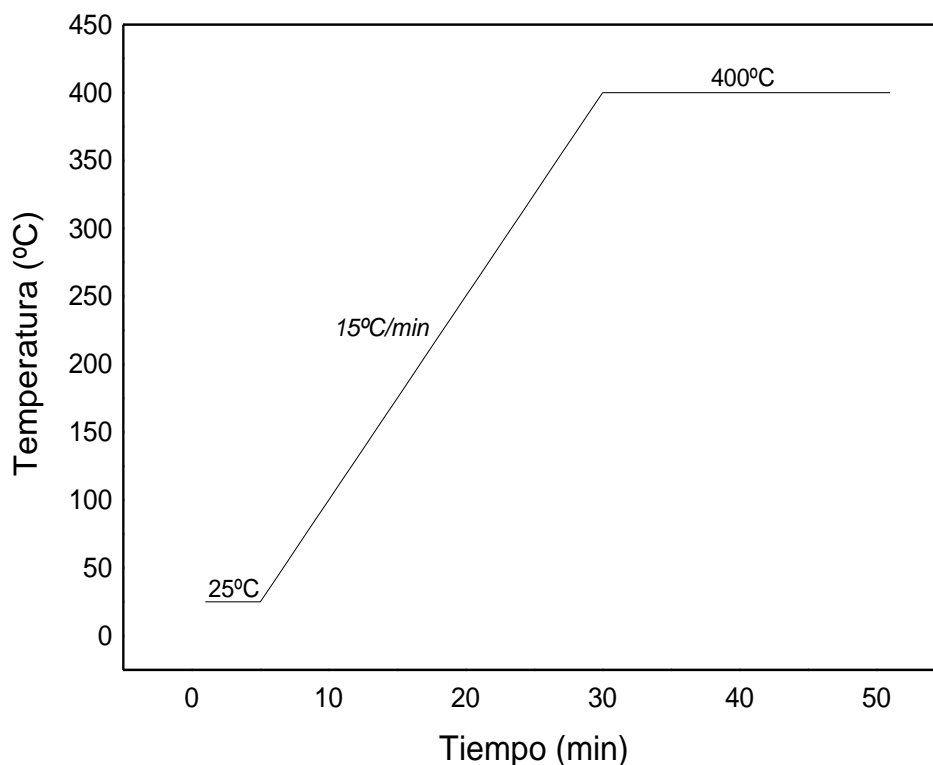


Figura 2.12: Tratamiento térmico para cada capa depositada en el sistema multicapas.

2.2.3.4. Procedimiento experimental para “spray pyrolysis”

Para realizar los depósitos por esta técnica se diseñó y armó en el laboratorio, un equipo de *spray pyrolysis* (ver de la **Sección 2.1.5 depósito de películas delgadas por “spray pyrolysis”**).

Se partió de una solución 0.5 M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto. En este caso, la solución precursora no necesariamente es obtenida por *sol-gel* debido a que, al atomizarla, las gotas se depositan de forma aleatoria y desordenada sobre el sustrato y, por lo tanto, se pierde la estructura reticular.

Para atomizar la solución se utilizó un nebulizador ultrasónico comercial. Las pequeñas gotas de solución, fueron transportadas con un gas *carrier* hasta un balón de 5 litros, allí las gotas más grandes decantaron en el fondo y las

gotas más pequeñas de tamaño parejo, salieron del balón a través de una boquilla ubicada a una distancia regulada del sustrato. Para lograr la completa cristalización del material y la evaporación del solvente, el sustrato debió tener una temperatura de 400°C en la superficie. El procedimiento se hizo bajo campana.

Para regular la distancia de la boquilla al sustrato, se hicieron distintas pruebas y se escogió aquella distancia que permitió obtener un depósito parejo en toda la superficie. Una distancia de la boquilla al sustrato de 2 mm resultó adecuada ya que, por un lado, permite la salida de los vapores y evita que se acumule líquido por condensación, por otro lado, se obtiene un recubrimiento parejo en la superficie del sustrato.

Por otra parte, el tiempo de exposición del sustrato a la solución vaporizada, determina el espesor final de la película. Se realizaron distintas pruebas variando el tiempo de exposición.

Finalmente, se realizó un tratamiento térmico, en horno, a 400°C por 2h, para completar la cristalización del material depositado.

2.3 Resultados

2.3.1 Ajuste de los parámetros de síntesis por “sol-gel”

La homogeneidad de las películas, el espesor, el tamaño de las cristalitas, el dopado, los defectos y las tensiones, entre otros, son parámetros fundamentales que determinan la sensibilidad de los sensores. La síntesis de la solución precursora, es el primer paso para la obtención del material sensor (SnO₂). Para lograr un sensor de gas, altamente sensible, se deben ajustar los parámetros de síntesis, tales como concentración de la solución precursora, agregados de agentes orgánicos que modifiquen la tensión superficial de las películas y el tratamiento térmico. Por esta razón, se han evaluado experimentalmente, dichos parámetros, para lograr la síntesis de materiales

nanoestructurados, con propiedades adecuadas, para la fabricación de sensores de gases altamente confiables.

2.3.1.1 Agentes orgánicos que mejoran la elasticidad de las películas

Se realizó una síntesis por *sol-gel*, siguiendo el procedimiento de preparación de la solución precursora descrito anteriormente (**Sección 2.2.2 preparación de la solución precursora por sol-gel**). Se preparó una solución 0.1M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto y se depositó por *spin-coating* un total de 6 capas formando un depósito multicapas. Luego del tratamiento térmico, las películas se observaron al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para evaluar la calidad superficial de las mismas (**Figura 2.13**):

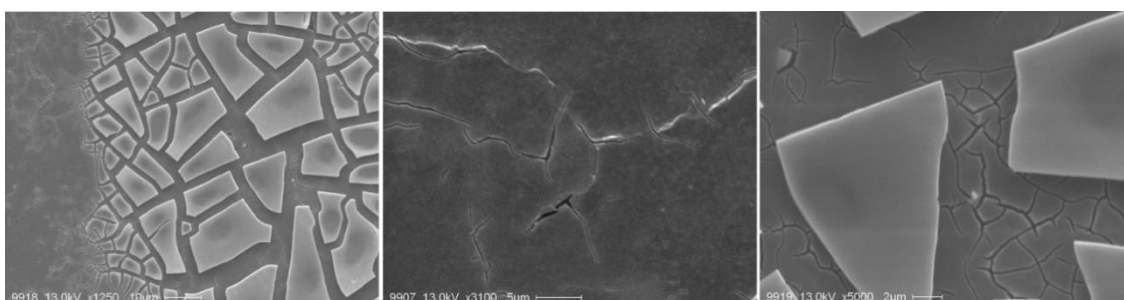


Figura 2.13: Micrografía SEM de películas finas depositadas por *spin-coating* de SnO₂ puro, sin el agregado de agentes orgánicos, partiendo de una solución precursora 0.1 M de SnCl₂·2H₂O.

Como se observa en las micrografías de la **Figura 2.13**, las películas presentaron agrietamientos y roturas, por tal motivo, se evaluó el agregado de un agente orgánico a la solución precursora, con el objeto de que se modifiquen las propiedades elásticas de las películas y evitar la formación de grietas durante el tratamiento térmico.

Se seleccionaron tres agentes orgánicos diferentes para agregarlos a la solución precursora: etilenglicol (EG), dietanolamina (DEA) y ácido láctico (AL).

Se prepararon distintas soluciones variando la cantidad de agente orgánico y sobre la base de los resultados, se eligió el más adecuado.

■ **Etilenglicol**

- I- **Muestra con 7% de EG:** se preparó una solución 0.1M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto y se agregó un 7% en volumen de etilenglicol. Se colocó en baño termostático entre (80-100)°C por 4 hs y se realizaron los depósitos por *spin-coating*. Luego del tratamiento térmico a 400°C, se observaron restos de carbono en el sustrato, producto de la calcinación de los compuestos orgánicos (**Figura 2.14**). Para eliminar completamente los restos orgánicos es necesario calcinar a mayores temperaturas, sin embargo, al aumentar la temperatura también aumenta el tamaño de cristalita, por lo tanto, se evaluó la posibilidad de disminuir la cantidad de EG agregado.

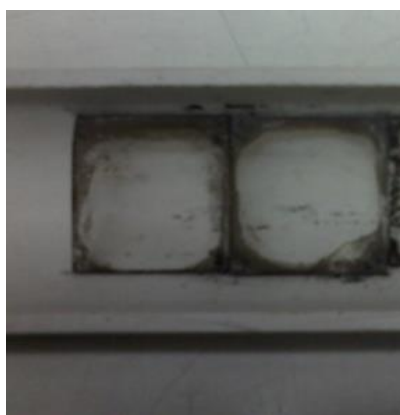


Figura 2.14: Depósitos de SnO₂ con 7% en volumen de EG luego de la calcinación a 400°C.

Al observar las películas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (**Figura 2.15**) se encontraron algunas grietas y restos de impurezas.

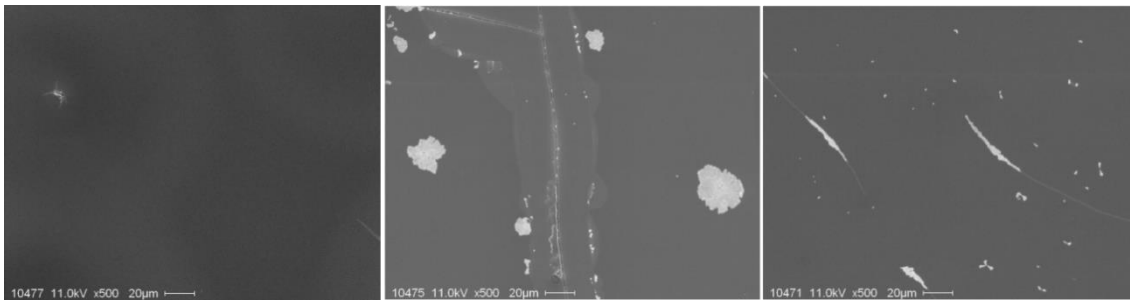


Figura 2.15: Micrografías SEM de las películas delgadas construidas con SnO₂ con 7% en volumen de EG, luego del tratamiento térmico a 400°C.

- II- Muestra con 1% de EG:** se preparó una solución 0.1M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto y se agregó un 1% en volumen de etilenglicol. Se colocó en baño termostatzado entre (80-100)°C por 4 h, se realizaron los depósitos por *spin-coating* y el tratamiento térmico final a 400°C. Al observar las películas en el SEM se observan grietas y capas levantadas (**Figura 2.16**)

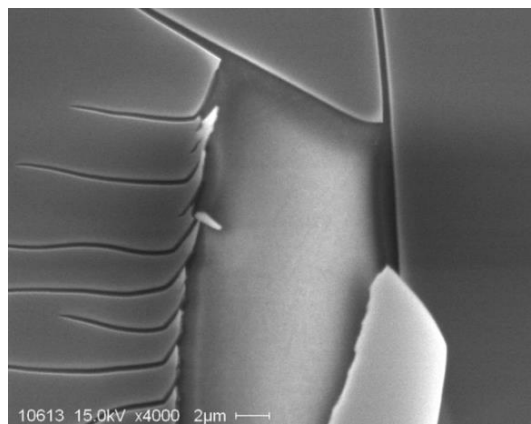


Figura 2.16: Fotografías SEM de las películas delgadas construidas con SnO₂ con 1% en volumen de EG.

Sobre la base de los resultados obtenidos se descartó la utilización del etilenglicol como aditivo.

■ Dietanolamina

Se preparó una muestra a partir de una solución 0.1M de SnCl₂.2H₂O en etanol absoluto con el agregado de 12% en volumen de dietanolamina. Se colocó en baño termostatzado entre (80-100)°C por 4 hs y se realizaron los depósitos por *spin-coating*. Luego del tratamiento térmico a 400°C para formar las películas delgadas de SnO₂, se observan restos orgánicos carbonizados que contaminan las muestras (**Figura 2.17**).



Figura 2.17: Depósito de SnO₂ con 12% en volumen de DEA, luego del tratamiento térmico a 400°C

Se estudiaron las películas por SEM y se observó la superficie sin grietas aunque con impurezas (**Figura 2.18**).

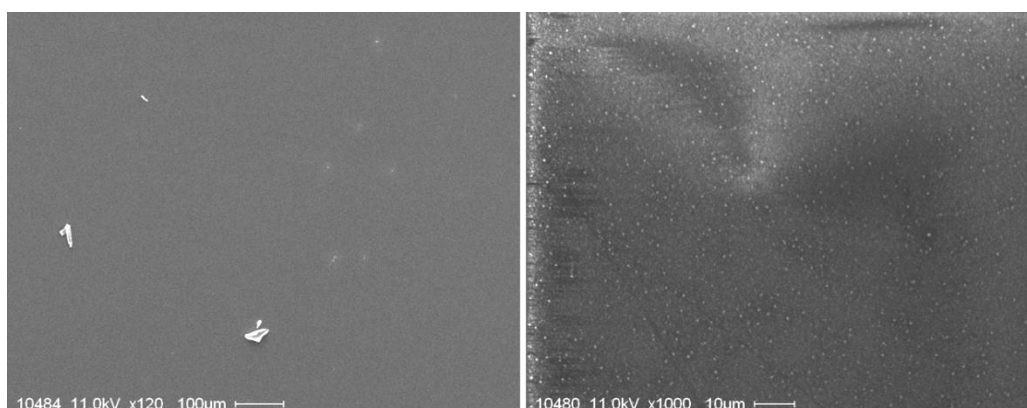


Figura 2.18: Micrografías SEM correspondiente al SnO₂ con 12% de DEA.

■ Ácido láctico

Se preparó una solución 0.1M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto agregando un 1% en volumen de ácido láctico. Se colocó en baño termostático entre (80-100)°C por 4 h, se realizaron los depósitos por *spin-coating* y el tratamiento térmico a 400°C. No se observaron restos orgánicos calcinados y la superficie se observó limpia y homogénea.

Las micrografías del SEM muestran películas con superficies lisas, sin grietas ni impurezas (**Figura 2.19**).

En consecuencia, se establece que, agregando a la solución precursora, 1% en volumen de ácido láctico es suficiente para mejorar las propiedades superficiales de las películas y obtener *films* homogéneos sin grietas.

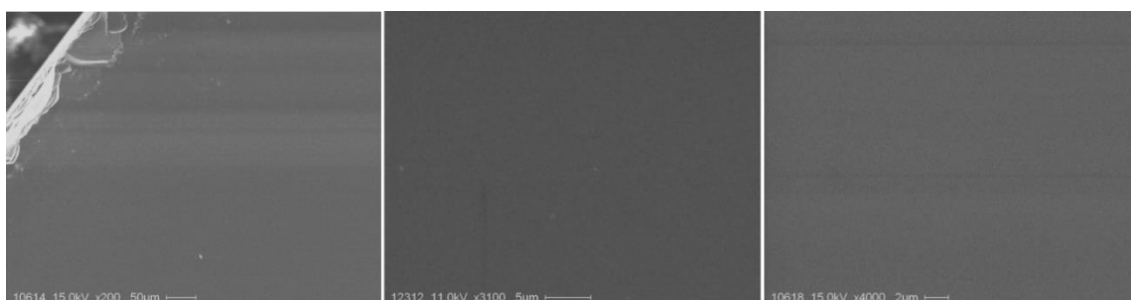


Figura 2.19: Películas de SnO₂ con 1% en volumen de ácido láctico.

2.3.1.2 Espesor de las películas en función de la concentración de la solución precursora

Para evaluar la influencia de la concentración de la solución precursora en el espesor final de las películas, se prepararon, soluciones precursoras por *sol-gel*, con tres concentraciones diferentes: 0.1M, 0.3M y 0.5M, se realizaron los depósitos usando las tres técnicas propuestas y el tratamiento térmico a 400°C. En todos los casos se mantuvieron todas las condiciones fijas y sólo se varió la concentración de la solución precursora.

Por último, se midieron los espesores obtenidos con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

■ **Spin-coating**

- Los depósitos se hicieron sobre sustrato de vidrio de dimensiones (2.5 x 2.5) cm.
- El procedimiento de depósito se realizó según lo explicado en la **Sección: 2.2.3.2 procedimiento experimental para “spin-coating”**.
- Se depositaron un total de 6 capas superpuestas en un sistema multicapa.
- El secado y recocido de cada capa se realiza según el procedimiento descrito anteriormente (**Sección: 2.2.3.3 tratamiento térmico de las películas**).
- La síntesis se hizo por *sol-gel* siguiendo el procedimiento explicado en la **Sección: 2.2.2 preparación de la solución precursora por “sol-gel”**.
- Se prepararon tres soluciones de distintas concentraciones como se indica en la siguiente **Tabla 2.1**:

Tabla 2.1: Indica la serie de soluciones preparadas para realizar los depósitos por *spin-coating* y la concentración de cada una.

Identificación de la muestra	Solución precursora	Concentración de la solución
12-01-A/SC/M	12816-01-CA	0.1M
22-03-A/SC/M	22816-03-CA	0.3M
10-05-A/SC/M	10816-05-CA	0.5M

La caracterización realizada revela, para la muestra 12-01-A/SC/M (**Figura 2.20 a**) un espesor aproximado de (55±1) nm. Para la muestra 22-03-A/SC/M (**Figura 2.20 b**) un espesor aproximado de (195±1) nm y, por último,

para la muestra 10-05-A/SC/M (**Figura 2.20 c**) un espesor aproximado de (337±1) nm.

■ **Dip-coating**

- Los depósitos se hicieron sobre sustrato de vidrio de dimensiones (2.5 x 2.5) cm.
- El procedimiento de depósito que se utilizó es el explicado en la **Sección: 2.2.3.1 Procedimiento experimental para “dip-coating”**.
- Se depositaron un total de 3 capas superpuestas en un sistema multicapas.
- El secado y recocido de cada capa se realiza según el procedimiento descrito anteriormente (**Sección: 2.2.3.3 Tratamiento térmico de las películas**).
- La síntesis se realizó por *sol-gel* siguiendo el procedimiento explicado en la **Sección: 2.2.2 Preparación de la solución precursora por “sol-gel”**.
- Se prepararon tres soluciones de distintas concentraciones como se indica en la **Tabla 2.2**:

Tabla 2.2: Indica las soluciones que se prepararon para realizar los depósitos por *dip-coating* y la concentración de cada una.

Identificación de la muestra	Solución precursora	Concentración de la solución
12-01-A/DC/M	12816-01-CA	0.1M
22-03-A/DC/M	22816-03-CA	0.3M
10-05-A/DC/M	10816-05-CA	0.5M

Una vez realizados los depósitos se observaron en el SEM y se midieron los espesores. Se observa para la muestra 12-01-A/DC/M (**Figura 2.21 a**) un espesor aproximado de (42±1) nm. Para la muestra 22-03-A/DC/M (**Figura**

2.21 b) el espesor aproximado es de (118±1) nm y, por último, para la muestra 10-05-A/DC/M (**Figura 2.21 c)** el espesor aproximado es de (230±1) nm.

■ **Spray Pyrolysis**

- Los depósitos se realizan sobre sustrato de vidrio de dimensiones (2.5 x 2.5) cm.
- La técnica se realiza según la **Sección: 2.2.3.4 procedimiento experimental para “spray pyrolysis”**.
- Se deposita una mono capa y el tratamiento térmico se realiza según la **Sección: 2.2.3.3: tratamiento térmico de las películas**.
- Se preparan tres soluciones de distintas concentraciones según indica la siguiente **Tabla 2.3**:

Tabla 2.3: Indica las soluciones que se prepararon para realizar los depósitos por *spray pyrolysis* y la concentración de cada una.

Identificación de la muestra	Solución precursora	Concentración de la solución
12-01-A/SP	12816-01-SA	0.1M
22-03-A/SP	22816-03-SA	0.3M
10-05-A/SP	10816-05-SA	0.5M

Las películas fueron observadas en el SEM y se midieron los espesores. Se observa para la muestra 12-01-S/SP (**Figura 2.22 a)** un espesor aproximado de (155±1) nm. Para la muestra 22-03-S/SP (**Figura 2.22 b)** el espesor aproximado es de (410±1) nm y, por último, para la muestra 10-05-S/SP (**Figura 2.22 c)** el espesor aproximado es de (200±1) nm.

En la **Tabla 2.4** se presenta un resumen de los espesores obtenidos

Tabla 2.4: Espesores obtenidos con cada técnica de depósito, variando la concentración de la solución precursora.

<i>Muestra</i>	<i>Técnica de depósito</i>	<i>Concentración de la solución precursora</i>	<i>Espesor de las películas</i>
12-01-A/SC/M	<i>spin-coating</i>	0.1M	(55±1) nm
22-03-A/SC/M	<i>spin-coating</i>	0.3M	(195±1) nm
10-05-A/SC/M	<i>spin-coating</i>	0.5M	(337±1) nm
12-01-A/DC/M	<i>dip-coating</i>	0.1M	(42±1) nm
22-03-A/DC/M	<i>dip-coating</i>	0.3M	(118±1) nm
10-05-A/DC/M	<i>dip-coating</i>	0.5M	(230±1) nm
12-01-S/SP	<i>spray pyrolysis</i>	0.1M	(155±1) nm
22-03-S/SP	<i>spray pyrolysis</i>	0.3M	(410±1) nm
10-05-S/SP	<i>spray pyrolysis</i>	0.5M	(200±1) nm

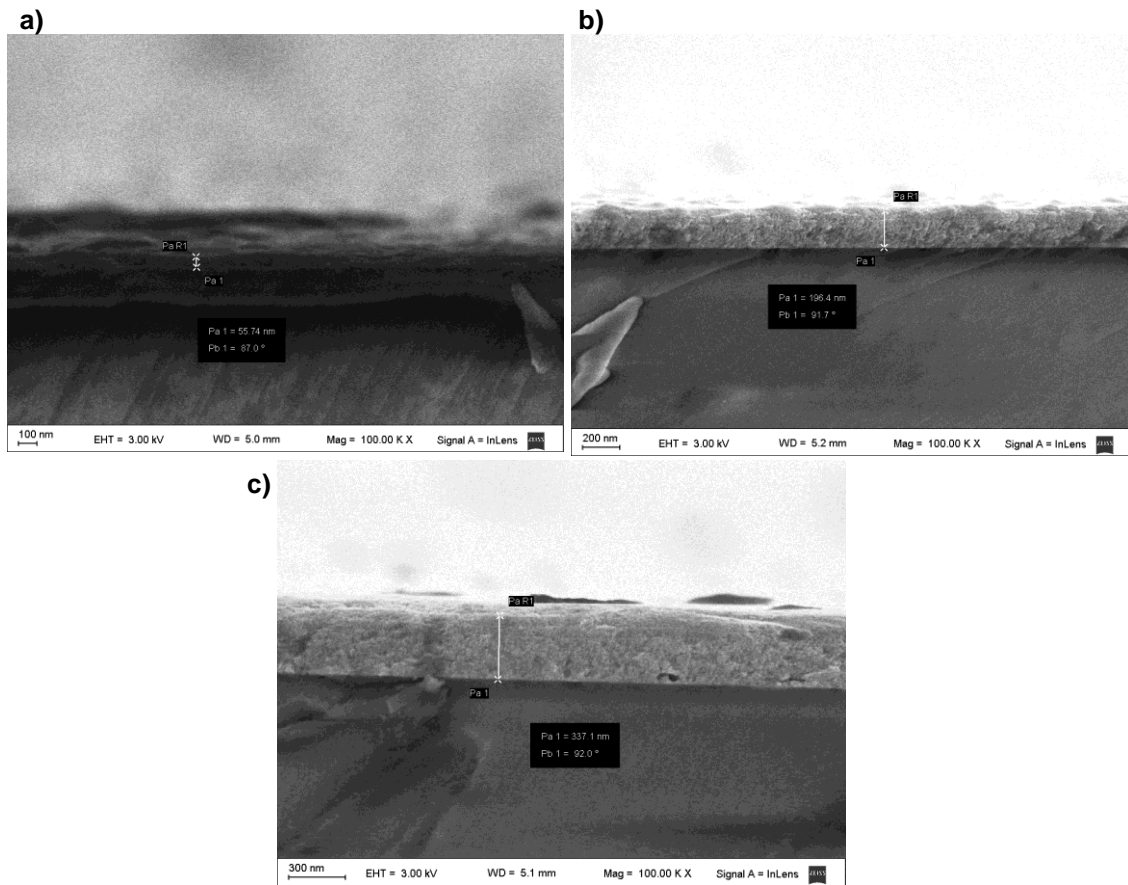


Figura 2.20: Micrografías SEM del espesor de las películas (marcado con la línea de cota), depositadas por *spin-coating* partiendo de soluciones precursoras **a)** solución 0.1M, **b)** solución 0.3M y **c)** solución 0.5M.

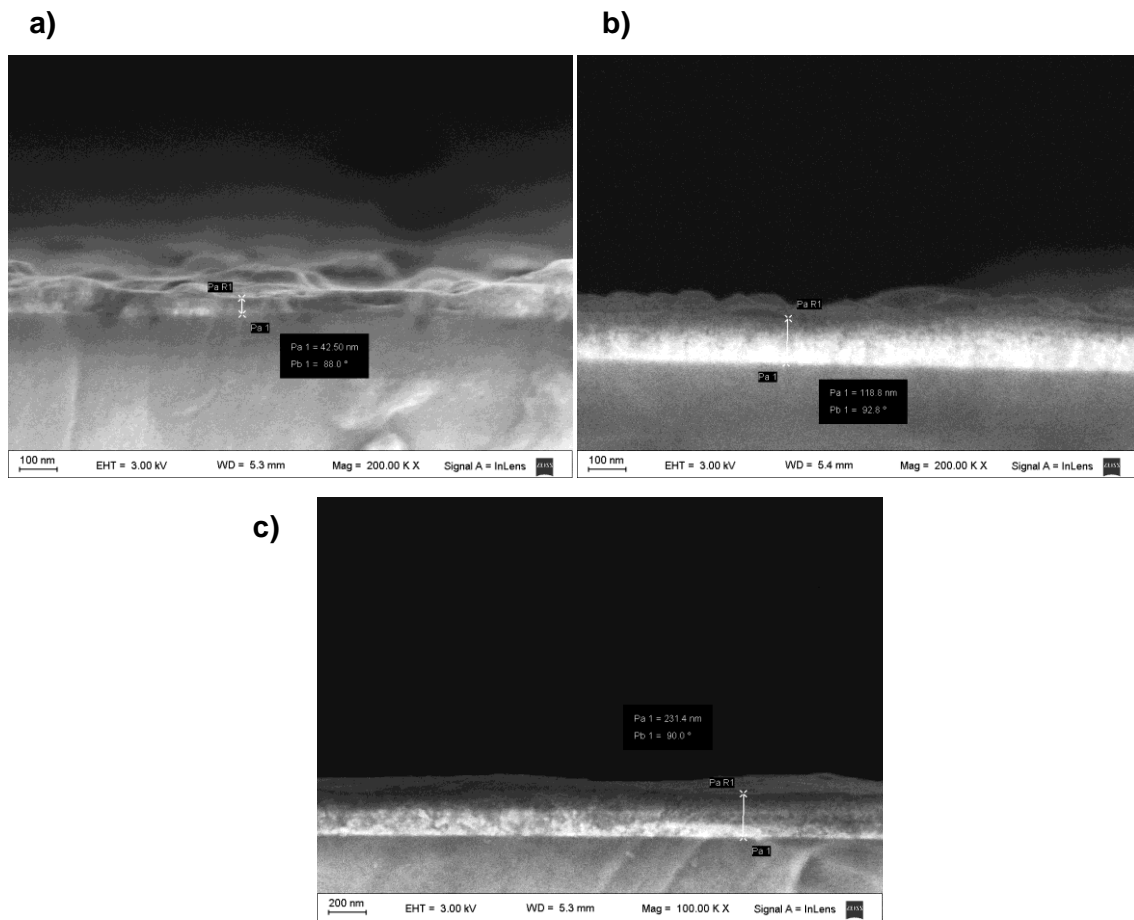


Figura 2.21: Micrografías SEM del espesor de las películas (marcado con la línea de cota), depositadas por *dip-coating* partiendo de soluciones precursoras **a)** solución 0.1M, **b)** solución 0.3M y **c)** solución 0.5M.

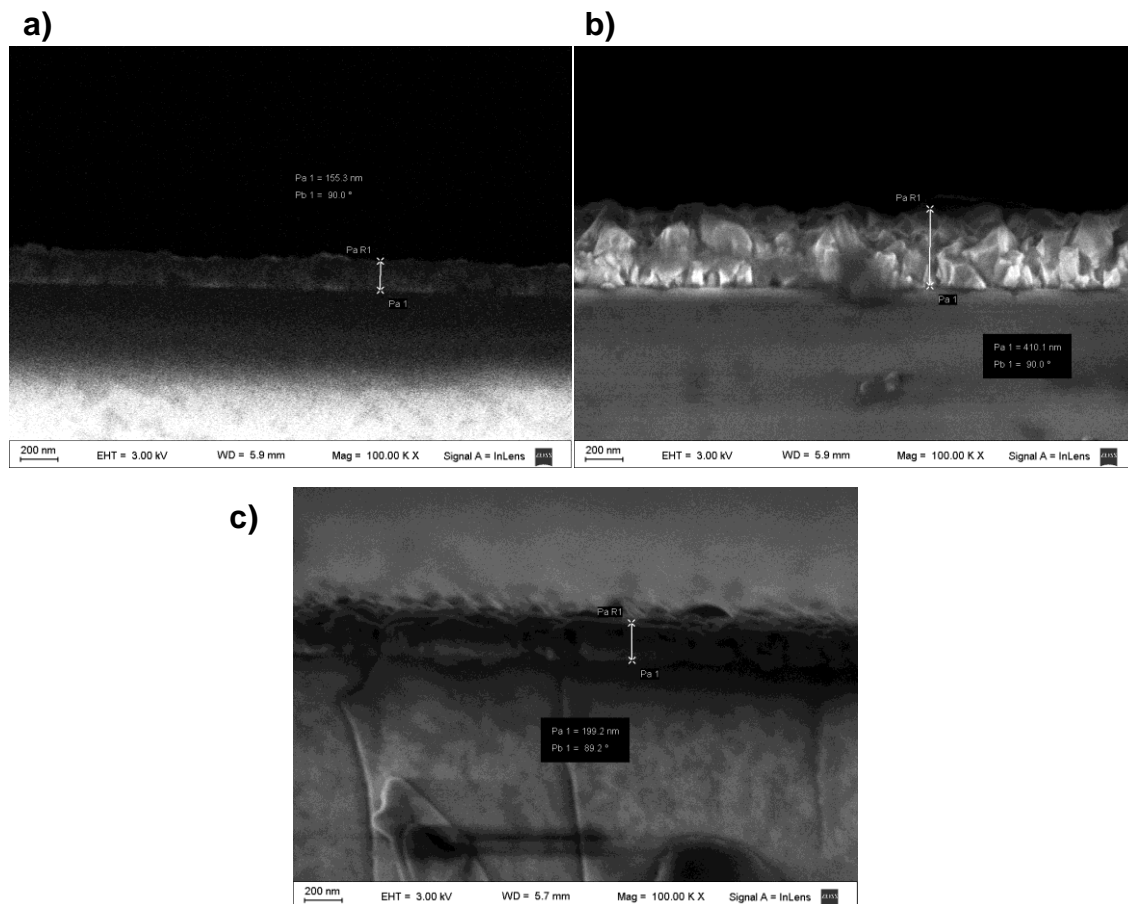


Figura 2.22: Micrográficas SEM del espesor de las películas (marcado con la línea de cota), depositadas por *spray pyrolysis* partiendo de soluciones precursoras **a)** solución 0.1M, **b)** solución 0.3M y **c)** solución 0.5M.

2.4 Conclusiones

- Se ha diseñado y montado el equipamiento necesario para realizar la síntesis de nanomateriales por *sol-gel*.
- Se optimizó la síntesis y el procedimiento experimental de modo de obtener películas delgadas, homogéneas. Para ello se estudió: la influencia del agregado de agentes orgánicos (etilenglicol, dietanolamina

- y ácido láctico) en los films delgados y la influencia de la concentración de la solución precursora en el espesor de las películas.
- Sobre la base de los resultados obtenidos se determinó que una concentración de 0.5M de la solución precursora y el agregado de 1% de ácido láctico como agente orgánico, permiten obtener películas libres de grietas, con tamaño de cristalita del orden de los nanómetros y sin contaminantes.
 - Se implementaron y se optimizaron tres técnicas diferentes de depósito de películas delgadas: dos técnicas de *coating* (*spin-coating* y *dip-coating*) que generan películas de espesores homogéneos, nanométricos en tamaño y con presencia de tensiones (por las características propias de la técnica) y, además, una técnica de *sputtering* (*spray pyrolysis*).
 - De acuerdo con los resultados de caracterización obtenidos y el criterio de selección mencionado en la **Introducción** de este **Capítulo**, se eligió la técnica de *dip-coating*, para depositar un total de 3 capas superpuestas. En adelante, sólo se hará referencia a esta técnica cuando se mencionen depósitos de películas delgadas.

2.5 Referencias

- [1] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing*, Academic Press Inc. Boston, (1990).
- [2] C.J. Brinker, C. Jeffrey, *Chapter 10: Dip Coating, Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer-Verlag Wien, (2013).
- [3] S.G. Croll, *The origin of residual internal stress in solvent-cast thermoplastic coatings*, J. Appl. Polymer Sci. 23:847–853, (1979).
- [4] G.W. Schere, *Recent progress in drying of gels*, J. Non-Cryst. Solids 147-148:363–374, (1992).

- [5] A.J. Evans, M.D. Dory, M.S. Hu, *The cracking and decohesion of thin films*, J. Mater Res. 3:1043–1054, (1988).
- [6] M.D. Thouless, *Decohesion of films with axisymmetric geometrics*. Acta Metall. 36:3131–3139, (1988).
- [7] C. V. Thompson, R. Carel, *Stress and grain growth in thin films*, J. Mech. Phys. Solids, Vol. 44, No. 5, PP. 657473, (1996).

Capítulo III

Análisis cristalino y estructural del SnO₂ nanocristalino.

3.1 Introducción

Se realizó un estudio detallado del SnO₂, puro y dopado, utilizando diferentes técnicas de caracterización. Si bien, para la construcción del sensor se utiliza el SnO₂ dopado con un 5%wt. con CuO para que sea altamente sensible a H₂S (g) en aire, el análisis del SnO₂ puro sirvió para conocer en detalle el material, sus características cristalinas y, fundamentalmente, para conocer y establecer las condiciones de ensayo de cada técnica de caracterización que luego se utilizaron para caracterizar el SnO₂ dopado.

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD, sigla en inglés de: X-Ray Diffraction) permitió estudiar la cristalinidad del material y, a partir del ancho a media altura de los picos de difracción (FWHM, sigla en inglés de: Full Width at Half Maximum), se pudo calcular el tamaño promedio de cristalita.

Por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, sigla en inglés de Scanning Electron Microscopy), combinada con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, sigla en inglés de: Energy Dispersive Spectroscopy), se observó la morfología superficial de las películas delgadas y se realizó un microanálisis cualitativo de la composición química de las mismas. Por otra parte, observando el perfil de las películas, se calculó el espesor promedio de las películas delgadas depositadas en un sistema multicapas.

Usando Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, sigla en inglés de: High Resolution Transmission Electron Microscopy), se realizó un análisis superficial de las cristalitas de SnO₂, se observaron los defectos presentes en los granos y en los bordes de grano y se calculó el tamaño promedio de las mismas. Por otra parte, se obtuvo el patrón de difracción de electrones correspondiente del material cristalino.

Utilizando la técnica de Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con Incidencia Rasante (GISAXS, sigla en inglés de: Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) se analizó la porosidad del sistema multicapas, se determinó el radio medio de los poros, la dispersión y la relación de aspecto de los mismos.

A continuación, se describen los fundamentos básicos de cada técnica de caracterización utilizada y se dan las herramientas necesarias para interpretar y analizar los resultados obtenidos.

En la introducción teórica se incluyen los fundamentos de las técnicas de espectroscopía RAMAN y Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS, sigla en inglés de: Small Angle X-ray Scattering) pero no los resultados experimentales, dado que se realizaron los primeros ensayos, sin embargo, repetir los análisis con algunas variantes, como por ejemplo cambiar el tipo sustrato (silicio) para evitar interferencias en la espectroscopía RAMAN, no se pudo completar, ni continuar con el análisis de los resultados, debido al aislamiento social obligatorio por COVID-19.

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica experimental que se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Es una técnica no destructiva y se la puede utilizar para el análisis de distintos materiales como: metales, minerales, polímeros, recubrimientos de películas delgadas, polvos policristalinos, cerámicos y semiconductores, entre otros.

El fundamento de la técnica se basa en la interacción entre la estructura cristalina de un sólido y una fuente de rayos X.

Una estructura cristalina consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman un sólido, en las tres direcciones del espacio (**Figura 3.1**). Sobre esta estructura tridimensional, se pueden trazar infinitos planos paralelos, los cuales, cada uno de ellos, pasarán por una serie puntos. Los planos, están separados entre sí, por una distancia interplanar “d”, por lo tanto, existen infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de “d”.

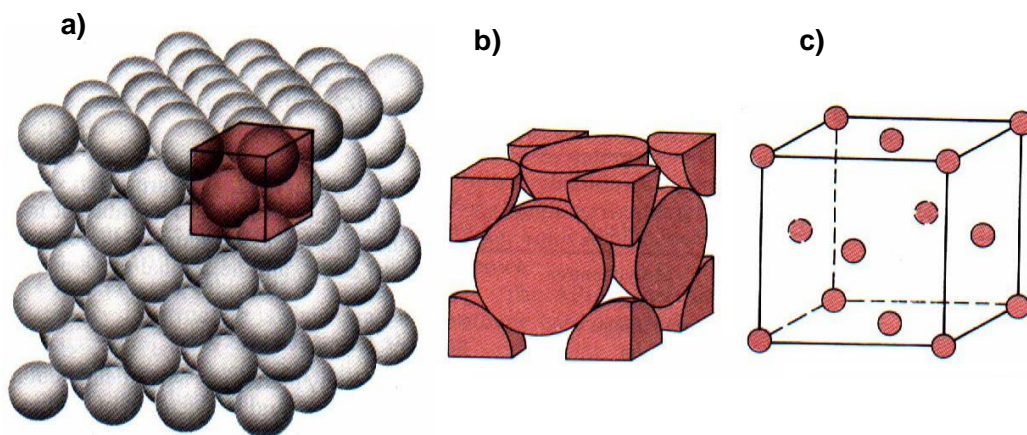


Figura 3.1: a) representación de un sólido cristalino, en tres dimensiones, b) y c) representación de una celda unitaria, en tres dimensiones.

Cuando un haz de rayos X incide por dos de los planos de la estructura, puede ocurrir que, si el frente de ondas que se difracta por el primer plano y lo hace con un ángulo θ , el frente de ondas del segundo plano también se difracte con un ángulo θ , con esta nueva trayectoria que se describe. Si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y uno anula al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable. Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

donde: d es la distancia entre los planos de la red cristalina, θ es el ángulo entre los planos de la red cristalina, n es un número entero y λ es la longitud de onda de los rayos X.

Esta relación se conoce como Ley de Bragg (**Ecuación 3.1**) y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero, consistente con $\sin \theta$, menor o igual que 1.

Como cada familia de planos tiene una distancia interplanar “ d ”, cada plano será detectado a diferentes ángulos y los resultados serán diferentes según la estructura cristalina que se analice, es decir, que cada sólido cristalino tiene un difractograma característico, por lo tanto, se pueden caracterizar las distintas fases que componen una muestra, en función de las diferentes reflexiones de los planos, que se representan gráficamente como “picos”, en un difractograma.

Los observables más relevantes de un difractograma son:

- La posición del pico, que proporciona información sobre los parámetros de red y la simetría (grupo de espacio).
- La intensidad relativa de los picos, es un parámetro polifactorial que está relacionado con las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad ($x;y;z$).
- El ancho y forma de los picos que están relacionados con la configuración instrumental y la estructura real de la muestra (efectos de tamaño y tensiones de distintos tipos).

En 1918 Scherrer determinó que el ancho de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra (según la **Ecuación 3.2**), este fenómeno conocido [1], permite, a partir del ancho a

media altura de los picos (FWHM) determinar el tamaño promedio de cristalita (D_{sch}):

$$D_{sch} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

donde: k es una constante (usualmente tomada como 0,9), λ es la longitud de onda del haz de rayos X, β es el ancho total a la mitad de la altura máxima (FWHM) de un pico dado (después de la eliminación del ensanchamiento instrumental) y θ es el ángulo difractado del pico.

La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de partícula, especialmente para partículas nanométricas, ya que se pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (tamaños cercanos a 100 nm).

Otro factor que influye en el ancho de los picos corresponde a las microdeformaciones o defectos, que dan lugar a un término de tensión que engloba distintos aspectos estructurales. Este término representa los desplazamientos de los átomos desde sus sitios en la estructura cristalina idealizada, causados por cualquier imperfección o defecto (por ejemplo: dislocaciones, límites de grano, superficies, etc.). En función del tipo de defecto, se produce un efecto distinto en el patrón de difracción, que finalmente se traduce en un ensanchamiento del pico o picos correspondientes. Williamson y Hall consideraron que el ensanchamiento de los perfiles de difracción era provocado por el tamaño de grano β_{size} y la tensión β_{strain} , tratándolos como fenómenos aditivos: $\beta = \beta_{size} + \beta_{strain}$. Así, desarrollaron un método que permite obtener el tamaño aparente (L) de la partícula. Este método implica un comportamiento de tipo lineal cuando se representa gráficamente: $\beta \cos \theta$ frente a $\sin \theta$, donde la pendiente proporciona el término ϵ de tensiones y el corte con el eje “y” proporciona el tamaño de la partícula. Una muestra que presente pendiente 0 (horizontal) no tiene deformaciones o

tensiones, mientras que si pasa por el origen no tiene efectos de ensanchamiento por tamaño (tamaño infinito). Esta expresión implica, por tanto, que las contribuciones de tamaño y tensión efectiva poseen carácter lorentziano. Esto puede estar alejado de la realidad en algunos casos.

Por último, debido a que la contribución instrumental afecta a la forma y ancho de los picos, es fundamental determinar inicialmente dicha función de forma independiente. Para ello, se pueden emplear diferentes aproximaciones. La primera de ellas consiste en medir una muestra estándar que permite definir la función instrumental en función del ángulo de difracción $f(2\theta)$, ya que, por la propia geometría experimental, esta contribución no es constante. La calidad de la función instrumental está directamente relacionada con la calidad del material estándar, por lo que es necesario disponer de un material sin efectos de tensiones ni de tamaño (debe de ser lo suficientemente grande como para minimizar el ancho del pico).

Cabe aclarar que, en este trabajo de tesis, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X para determinar la cristalinidad del material obtenido y comprobar la obtención del material esperado, comparando con un patrón de SnO₂. Por último, para comprobar la obtención de cristales de tamaño nanométrico (que mejoran la sensibilidad del sensor), se calculó el tamaño promedio de cristalita por la fórmula de Scherrer. El análisis de las tensiones y los defectos presentes en el sistema multicapas que se realizó en este trabajo (ver **Capítulo VII**), fue con el objeto de explicar, de forma cualitativa, la alta sensibilidad del sensor obtenido (que está directamente relacionada con el aumento de la difusión del gas en el sensor). En consecuencia, la intención no fue realizar un análisis cuantitativo de las tensiones y microdeformaciones presentes en la red.

3.1.2 Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS)

Es una técnica analítica que sirve para caracterizar materiales nanoestructurados. El principio fundamental de la técnica consiste en medir las

intensidades de rayos X dispersados en una muestra, como función del ángulo de dispersión. Las mediciones se realizan en ángulos de dispersión muy pequeños, generalmente, en el rango de 0,1 a 5 grados (°). A partir de la ley de Bragg (ver **Ecuación 3.1**), se entiende que a bajos ángulos, se analizan características estructurales más pequeñas. Se observa una señal de SAXS cuando un material contiene características estructurales en la escala de longitud de nanómetros, generalmente, en el rango entre (1 y 100) nm.

Los picos de difracción fuertes son el resultado de la interferencia constructiva de los rayos X dispersada por matrices ordenadas de átomos. Las fluctuaciones en la densidad electrónica o en la composición (o ambas) no necesariamente periódicas, en longitudes de aproximadamente 10 nm o más, pueden ser suficientes para producir intensidades de rayos X dispersas, apreciables en ángulos $2\theta < 5^\circ$ [2]. La cantidad y la distribución angular de la intensidad dispersada proporcionan información como: el tamaño y forma de las nanopartículas, el área de superficie por unidad de volumen, estructura de las partículas (por ejemplo: *core-shell*), independientemente de si la muestra o las partículas son cristalinas o amorfas.

La configuración experimental de las mediciones de SAXS, utiliza una geometría de transmisión. La óptica de rayos X que crea un haz de rayos X muy estrecho y de gran intensidad, es esencial. Esto se debe a que la señal de dispersión comparativamente débil de la muestra se debe medir en las inmediaciones del haz directo. También es indispensable utilizar un detector que tenga una alta linealidad, un alto rango dinámico y ruido intrínseco insignificante.

Es una de las técnicas más versátiles para la caracterización estructural de los nanomateriales. Las muestras pueden ser objetos sólidos, polvos, geles o dispersiones líquidas y pueden también ser amorfas, cristalinas o semicristalinas. Es una técnica no destructiva que necesita una mínima preparación de la muestra y se pueden realizar *in situ*.

A partir de la evaluación de los perfiles de dispersión medidos, se puede obtener información acerca de la estructura y las propiedades de los materiales.

3.1.3 Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con Incidencia Rasante (GISAXS)

Es una técnica que se basa en la teoría de la dispersión de rayos X operada en el espacio recíproco. Es un método muy adecuado para analizar estructuras de superficie a nanoescala, en películas delgadas. La técnica es complementaria de las técnicas de imagen directa, como la microscopía electrónica, ya que da resultados que reflejan información estadística promediada de las muestras. Las técnicas de microscopía electrónica, como SEM, TEM y AFM, tienen limitaciones tales como que el área observable es muy pequeña y no permiten determinar las estructuras internas del material. Otras limitaciones son la necesidad de vacío, la conductividad eléctrica y la velocidad de escaneo limitada. La Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con incidencia rasante (GISAXS, sigla en inglés de: Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering), supera tales dificultades, ya que se puede realizar en condiciones ambientales y cada patrón de dispersión tarda sólo unos segundos en registrarse (dependiendo del contraste de dispersión y de la intensidad del haz). Estas propiedades hacen que GISAXS sea interesante para la investigación de cambios de estructura dinámica en procesos físicos y químicos en superficies y películas.

El origen de la dispersión proviene de la diferencia de la densidad de la nube electrónica de las muestras. Así, los elementos de número atómico alto, dispersan los rayos X mejor que los más pequeños. El pequeño rango de datos recolectados por la dispersión de rayos X de bajo ángulo en el espacio recíproco corresponde a una gran distancia en el espacio real. El espacio recíproco es la transformada de Fourier del espacio real y es muy importante en la teoría de la difracción para estudiar la estructura cristalina periódica. Los

datos de GISAXS se podrían interpretar de la misma manera que en el experimento de Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS). En lugar de tener la geometría de transmisión como SAXS, GISAXS se basa en la reflexión de los rayos X de las muestras, lo que permite la caracterización de la película delgada, ya que se puede sondear más volumen de muestra. Es una técnica que permite determinar la densidad de las películas y su porosidad.

Con respecto a la geometría de esta técnica, el haz de rayos X incidente roza la muestra de película delgada bajo un ángulo muy pequeño, típicamente por debajo de 1°. La ventaja, particularmente para películas delgadas, es la profundidad de penetración limitada de los rayos X en la muestra, con el beneficio de una baja dispersión de fondo del sustrato. Al variar el ángulo de incidencia, la profundidad de penetración de los rayos X se puede cambiar desde unos pocos nanómetros hasta 100 nanómetros. Los rayos X dispersos en ángulos pequeños se registran mediante un detector bidimensional (2D) sensible a los mismos. Dependiendo de la forma, tamaño y disposición de los objetos en la superficie, el patrón GISAXS comprende intensidades de dispersión vertical (fuera del plano, q_z) o lateral (en el plano, q_y) (**Figura 3.2**).

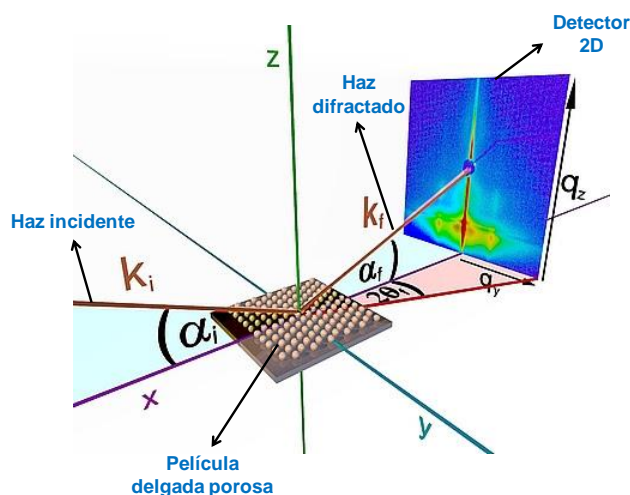


Figura 3.2: Geometría general de la técnica de GISAXS

La **Figura 3.2** ilustra la geometría de un experimento GISAXS e introduce la notación de los ángulos y los vectores de onda. Esta descripción

es válida tanto para objetos dispersantes sobre una superficie como para objetos embebidos en una película.

Se considera: el eje cartesiano z normal al plano de la superficie, el eje x es la dirección sobre el plano de la superficie paralela al haz y el eje y es perpendicular al mismo.

Un haz de rayos X monocromático con vector de onda \vec{k}_i es dirigido hacia la superficie de la muestra con un ángulo de incidencia α_i muy pequeño con respecto a la misma. Cuando existen fluctuaciones de densidad electrónica en la porción de la superficie iluminada, los rayos X son dispersados a lo largo de \vec{k}_f en la dirección $(2\theta_f, \alpha_f)$. El vector de onda \vec{q} que expresa la dispersión aparece en las tres direcciones del espacio y se define por:

$$\vec{q}_{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f)\sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

La intensidad del rayo X dispersado se describe como:

$$I(\vec{q}) = \langle |F|^2 \rangle S(q_{||}) \quad (3.4)$$

donde F es el factor de forma de la estructura y $S(q)$ es la función interferencia, la cual describe el arreglo espacial y la correlación lateral de los objetos dispersantes (en el caso de objetos no correlacionados, $S(q)=1$). En una simple aproximación de Born (BA), el factor de forma F es la transformada de Fourier de la forma del objeto.

En un experimento típico GISAXS, donde el ángulo de incidencia α_i es cercano al ángulo crítico α_c , los efectos de la reflexión-refracción deben ser considerados, por lo que F debe ser descrito con la Aproximación de Born de Onda Distorsionada (DWBA) y su expresión llega a ser más compleja [3]. Para cada morfología particular, la DWBA da una expresión del factor de forma [4].

La mayor sensibilidad es alcanzada cuando el ángulo de incidencia α_i es elegido entre la mitad del ángulo crítico α_c y varias veces el ángulo crítico del material de la película. La imagen 2D de un experimento típico de GISAXS muestra un patrón de intensidad: a $\alpha_f = \alpha_i$ hay un pico especular, el cual es el haz directo reflejado y, a $\alpha_f = \alpha_c$ está el pico de Yoneda [5][6]. Este pico ocurre debido a que, en dicho ángulo, la función de transmisión de Fresnel del haz reflejado tiene un máximo. Una banda brillante muy característica aparece por la interferencia de las ondas entrantes y salientes en el ángulo crítico, lo cual es una propiedad del material.

3.1.4 Microscopía Electrónica

Las técnicas de Microscopía Electrónica permiten obtener información sobre la topografía, la morfología y la parte estructural de la materia. Son técnicas de gran resolución, muy útiles para la caracterización de defectos y la observación, en algunos casos, del ordenamiento atómico. Esto es posible debido a la interacción de los electrones con la materia. Lo que permite la alta resolución de estas técnicas, comparadas con técnicas de Microscopía Óptica, es la baja longitud de onda de los electrones, que es del orden del Angstrom (Å) y, por lo tanto, interacciona con la materia a escala atómica. Finalmente, con lentes adecuadas se pueden transformar los electrones difractados en una imagen real.

Existen distintos tipos de Microscopios Electrónicos: aquéllos donde los electrones atraviesan la muestra (Microscopio Electrónico de Transmisión) y

aquéllos donde los electrones barren la superficie de la muestra (Microscopio Electrónico de Barrido), cada uno de ellos da información diferente del material.

La técnica de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS) es una técnica complementaria de las técnicas de microscopía y, muchas veces, viene incluido en el microscopio. Mediante el análisis de los rayos X dispersados por la muestra, se puede determinar, de forma cualitativa y semicuantitativa, la composición elemental de la muestra, dado que cada elemento emite una longitud de onda característica.

3.1.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, sigla en inglés de: Transmission Electron Microscopy), particularmente la de alta resolución (HRTEM), es una técnica muy útil para evaluar el tamaño de partícula, aunque, la preparación de la muestra puede presentar dificultades. Siempre que se observe un gran número de granos en la muestra, se puede medir la dispersión de tamaño y el grado de aglomeración. La gran ampliación o resolución de TEM es el resultado de las pequeñas longitudes de onda de electrones efectivas, λ , que viene dada por la relación de De Broglie (**Ecuación 3.5**):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} \quad (3.5)$$

donde m y q son la masa y la carga del electrón, h es la constante de Planck y V es la diferencia de potencial a través de la cual los electrones se aceleran en el microscopio.

En TEM, los electrones son acelerados a 100 KeV o aún a un nivel más alto (hasta los MeV) que se proyecta sobre una lámina (menos de 200 nm de espesor) mediante un haz con un sistema de lentes condensadoras que penetra el espesor de la muestra ya sea deflectado o no-deflectado. Las ventajas más grandes que ofrece el TEM son: su alta magnificación (entre

50000x y 106000x) y su habilidad de proveer en una sola muestra dos informaciones simultáneas que son la imagen y el diagrama de difracción. En la técnica de alta resolución de HRTEM, dos o más haces de la difracción de electrones de la muestra, localizados en el plano focal posterior de las lentes objetivas del HRTEM, se recombinan para formar una imagen en la cual hay un detalle muy fino en el nivel atómico. En este trabajo, se han empleado estas dos técnicas que han permitido: lograr excelentes imágenes del material sensible, en los que se han visualizado defectos (dislocaciones, maclas y bordes de grano, entre otros) con los diagramas de difracción simultáneos se puede determinar la orientación de los cristales y estudiar los defectos de los mismos como se visualiza, a modo de ejemplo, en la **Figura 3.3**.

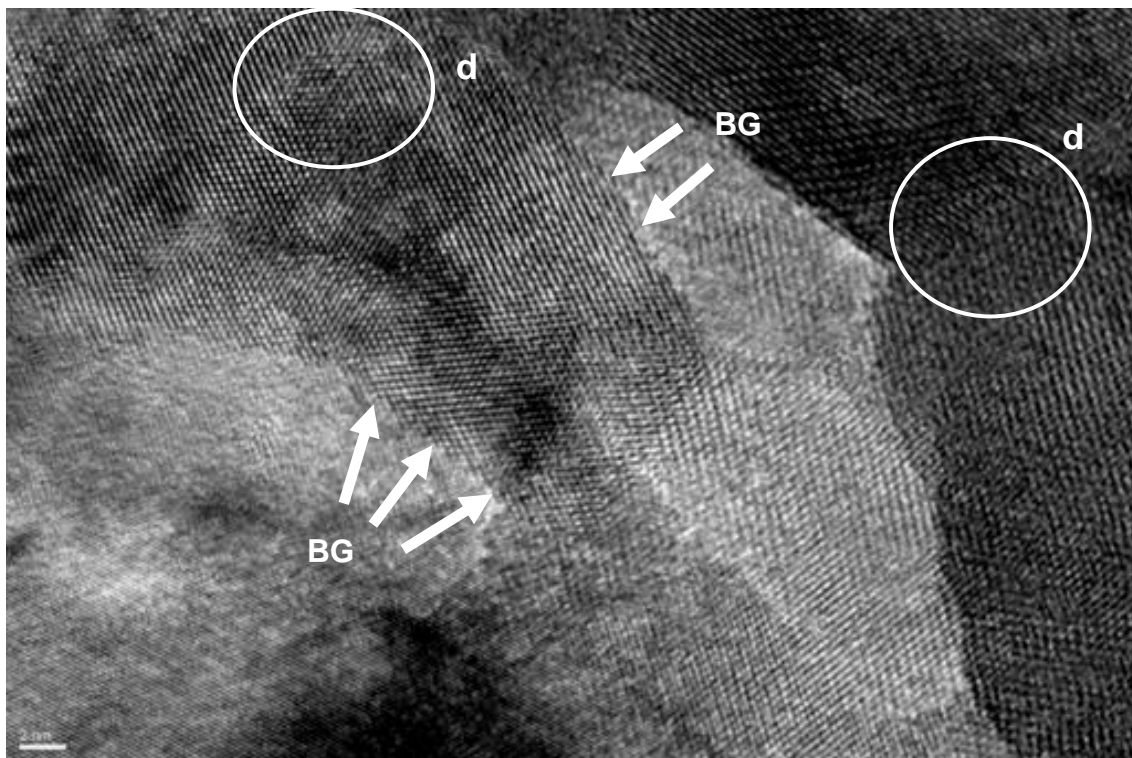


Figura 3.3: Micrografía de HRTEM correspondiente al SnO₂, donde se visualizan los defectos cristalinos, como dislocaciones (d) y los bordes de grano.(BG)

3.1.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido combinada con Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (SEM-EDS)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar materiales nanoestructurados. La resolución de un SEM moderno se aproxima a los nanómetros y los instrumentos pueden operar con aumentos que van de ~ (10 a 300,000) x. El equipo puede estar equipado con una microsonda electrónica (EDS), que permite analizar la composición química, de forma cualitativa o semicuantitativa, de la superficie de la muestra. El estudio de la microestructura es el conocimiento más importante relacionado con las propiedades de los materiales nanocristalinos.

En esta técnica, se aprovechan los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos por la superficie de la muestra, para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones, la superficie de la muestra debe ser conductora. En algunos casos, se recubre la superficie con una fina capa metálica, generalmente oro, para volverla conductora y mejorar la resolución de la imagen.

3.1.5 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica que brinda información acerca de la estructura molecular de muestras de diversos materiales basándose en la observación de espectros de luz dispersada. El efecto, que hoy se conoce como Raman, fue descubierto por el investigador hindú C. V. Raman en 1928. El efecto se basa en el corrimiento de las líneas de frecuencia del espectro de la luz dispersada en sustancias transparentes. Raman demostró que el efecto era independiente de la radiación excitante y de las características de la muestra misma. Una investigación más prolongada estableció la universalidad del fenómeno y la relación entre el espectro Raman de una molécula respecto de sus frecuencias vibracionales y rotacionales. Aunque la importancia del

método de *scattering* Raman para el estudio de la estructura molecular fue aceptada rápidamente en la comunidad científica, la falta de equipamiento adecuado para su medición impidió su uso como técnica analítica, por varios años. La contribución de la espectroscopía Raman en aplicaciones modernas, incluyendo la ciencia de los materiales, se produjo con el advenimiento del láser que provee una fuente conveniente de luz intensa monocromática y la presencia de dispositivos de registro que ofrecen la detección de la señal sensible [7].

Las diversas aplicaciones de la espectroscopía Raman incluyen el análisis de materiales: semiconductores, polímeros, pigmentos y catalizadores: por ejemplo: la espectroscopía Raman nos ha permitido el monitoreo de las impurezas durante el procesamiento de los cristales de silicio. Es una técnica no destructiva para monitorear niveles de impurezas que pudieron haber sido alterados durante el proceso de manufactura. También se han podido investigar, con esta técnica, otros campos de la física, la geoquímica y la bioquímica [8].

3.2 Parte experimental y resultados

3.2.1 Análisis químico y superficial de las películas delgadas

La caracterización por SEM, de los depósitos delgados de SnO₂ puro, es útil para evaluar la superficie de la película y comprobar su homogeneidad. Se realizó en el Centro de Microscopía Avanzadas (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires con un equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

Las observaciones con el Microscopio Electrónico, de las películas depositadas por *dip-coating*, revelan una superficie lisa, homogénea y nanoporosa, como se muestra en la **Figura 3.4**. Con la máxima resolución del equipo, se observa una distribución homogénea en el tamaño promedio de cristales. Se observa que la superficie del film no posee grietas ni

desprendimientos, lo cual permite que la corriente eléctrica circule por toda la superficie del *film* sin interrumpirse y, por lo tanto, favorece las mediciones de resistencia eléctrica en el sensor.

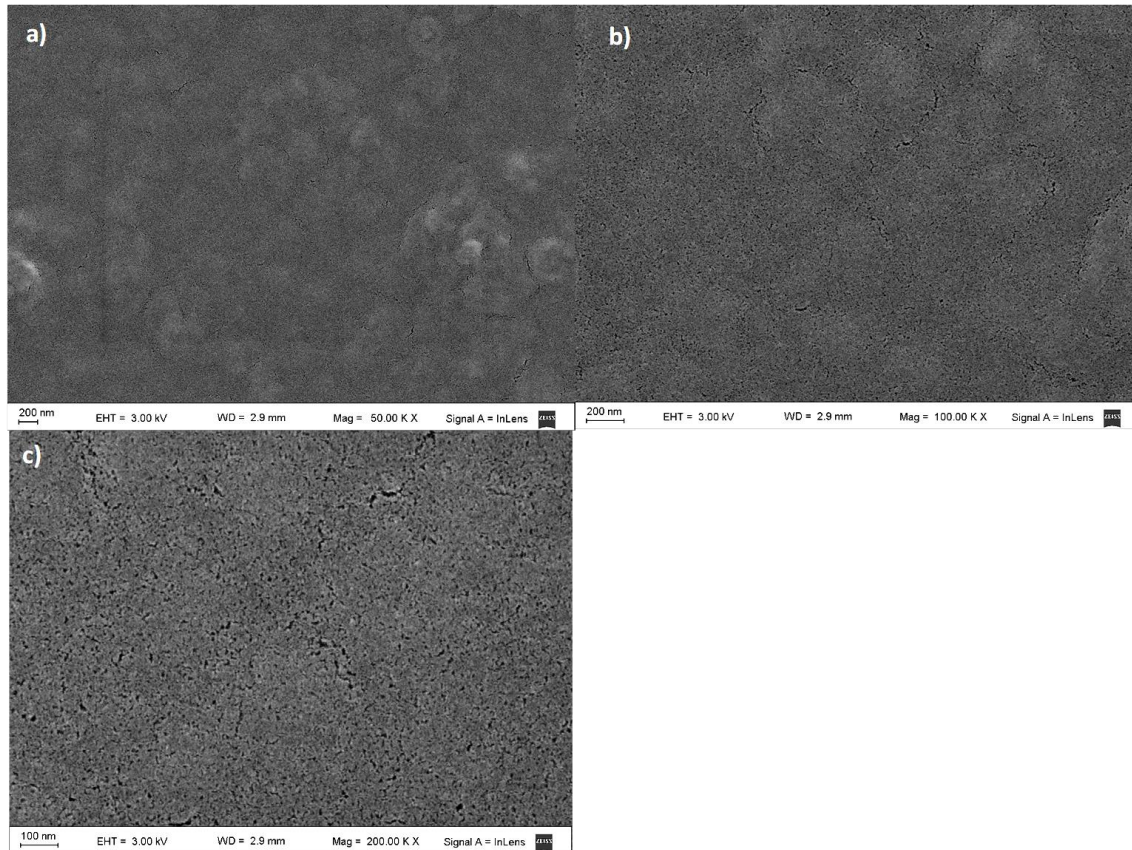


Figura 3.4: a) micrografía SEM de la superficie de un film delgado de SnO₂, depositado por *dip-coating*, con una magnificación de 50.000x b) micrografía con mayor magnificación (100.000x) en la cual se distingue la porosidad del film. c) micrografía con mayor aumento (magnificación 200.000x) en la cual se distingue una nanoporosidad pareja en toda la superficie.

En la **Figura 3.4 c)** se observa una nanoporosidad en toda la superficie. Esta porosidad además de aumentar la superficie de contacto, actúa como canales que favorecen la difusión del gas a través del SnO₂, mejorando, notablemente, la sensibilidad del sensor [9].

Por EDS se determinó la composición química, de forma cualitativa, de la superficie, para descartar cualquier tipo de contaminación (**Figura 3.5**). Esta técnica, se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica (INTI-Mecánica) con un SEM marca Philips, modelo SEM 505. Se observó una superficie limpia y homogénea sin elementos contaminantes. Los componentes principales son el Si correspondiente al sustrato y el estaño y el oxígeno, correspondientes a la película.

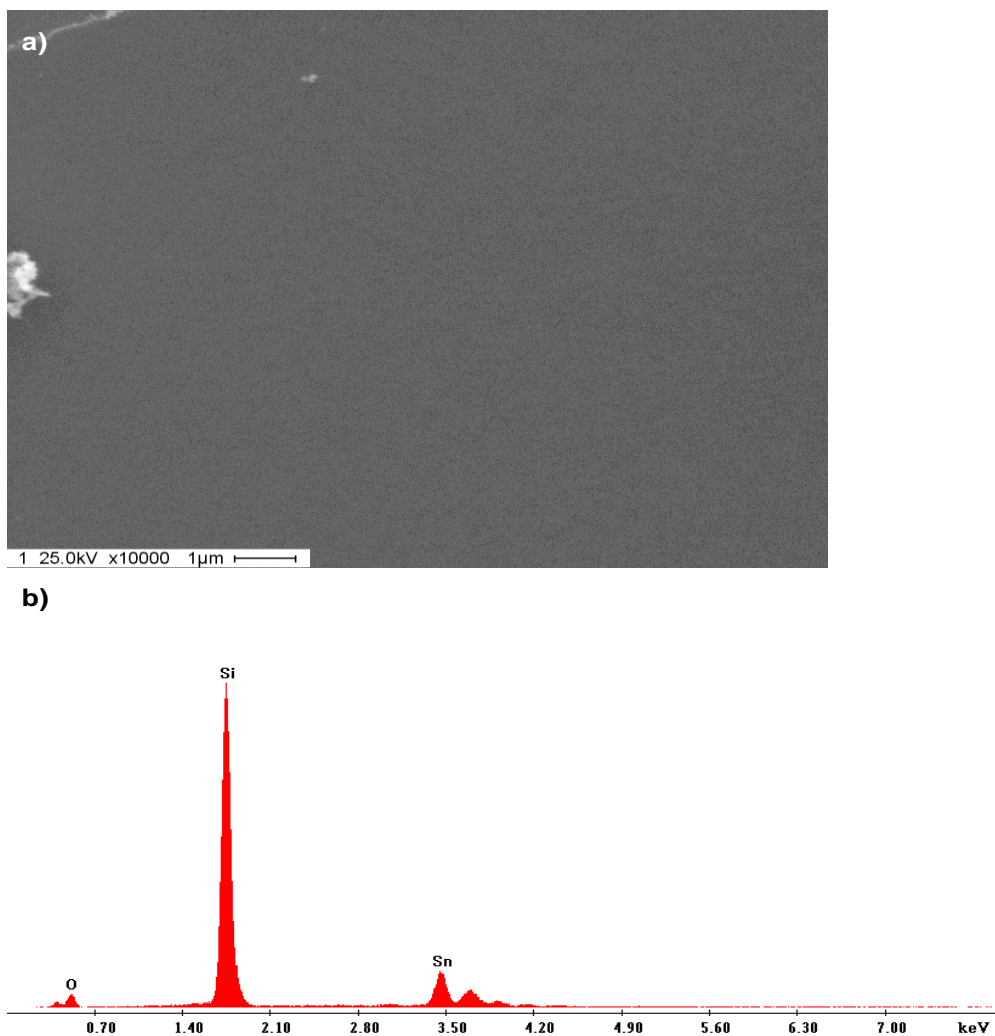


Figura 3.5: a) Imagen SEM de la superficie del SnO₂ puro. b) Análisis EDS correspondiente a la imagen (a).

3.2.2 Determinación del espesor del sistema multicapas

El espesor de la película sensora influye notablemente en la sensibilidad del sensor ya que el gas, en un determinado tiempo, penetra en la película por difusión y de dicha penetración depende la señal eléctrica del sensor. Si la película sensora es gruesa, el gas no difunde en todo el espesor y la parte interna del material, donde el gas no llega, no sufre variación de resistencia eléctrica, esto disminuye la sensibilidad del sensor. Por otra parte, si el espesor es muy pequeño, la resistencia eléctrica de la película puede ser muy alta y dificultar las mediciones, es decir, para obtener una alta sensibilidad, el espesor de la película debe ser tal que el gas pueda difundir, en un tiempo dado, en todo el espesor de la película y con un valor de resistencia medible. Por este motivo, el control del espesor de la película delgada es importante. El espesor de las películas se puede determinar, de forma aproximada, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En este trabajo se caracterizó el espesor del sistema multicapas. La observación por MEB se realizó en el Centro de Microscopía Avanzadas (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires con un equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

Para realizar esta experiencia, se montaron los sustratos sobre un suplemento hexagonal, especialmente construido para poder observar el perfil de las muestras, como se muestra en el esquema de la **Figura 3.6**. El suplemento permite montar más de una muestra a la vez. El sustrato, de forma rectangular, con el film depositado sobre una cara del mismo, es cortado en la mitad y pegado sobre una cara del hexágono con el *film* hacia afuera. El esquema de la **Figura 3.6** muestra la vista perpendicular de las muestras, como es observado en el SEM.

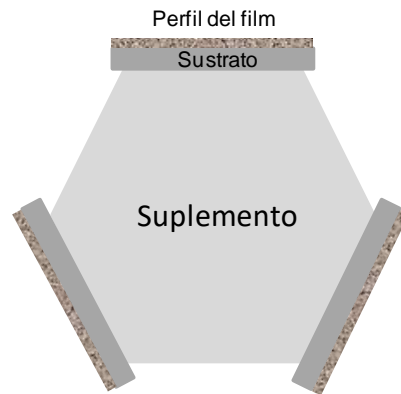


Figura 3.6 Esquema del montaje de las muestras para observar el espesor de las películas.

Las muestras analizadas se fabricaron por las técnicas de *sol-gel* y *dip-coating* depositando en este caso, un total de 3 capas superpuestas. De esta forma se obtuvo una película de un espesor promedio de 231,4 nm (**Figura 3.7**)

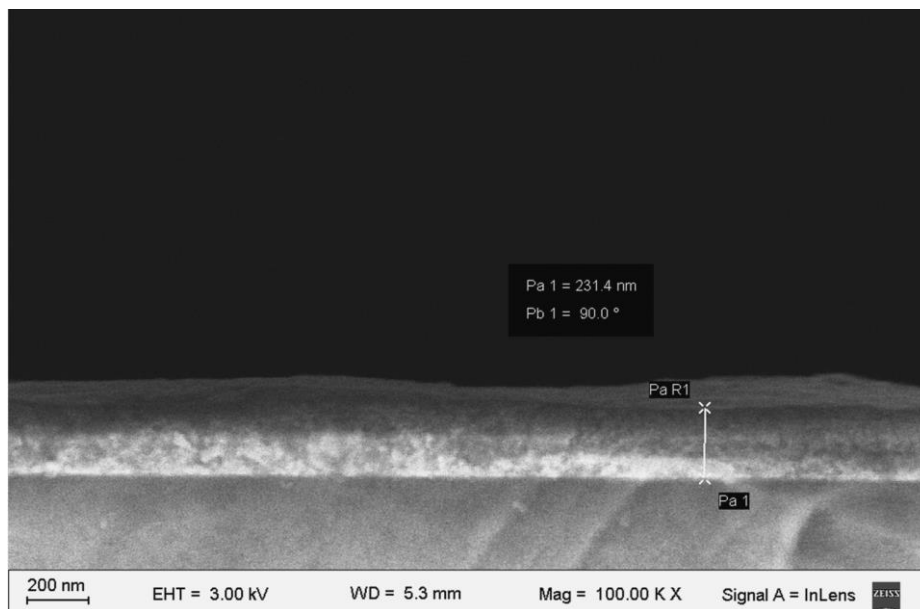


Figura 3.7: Micrografía en la que se observa un espesor promedio de 231,4 nm para 3 capas superpuestas depositadas por *dip-coating*.

Se midió la resistencia eléctrica del sistema multicapas, en el tiempo, para comprobar que el valor de resistencia eléctrica se encuentre en un rango medible. Para ello se hace circular una corriente de 10^{-7} Ampere y se mide la caída de tensión entre los contactos. La medición se realizó a temperatura constante de 100°C. Se observó que los valores iniciales de resistencia eléctrica están en el orden de $6 \cdot 10^7 \Omega$, a medida que pasa el tiempo la resistencia eléctrica baja hasta lograr una cierta estabilidad en $\sim 2,8 \cdot 10^7 \Omega$. A este proceso se lo llama envejecimiento (**Figura 3.8**). Con estos resultados no se consideró necesario modificar el espesor de la película. Un espesor mayor implica depositar más películas delgadas superpuestas y eso dificulta la fabricación del sensor por el tiempo que lleva el tratamiento de cada capa.

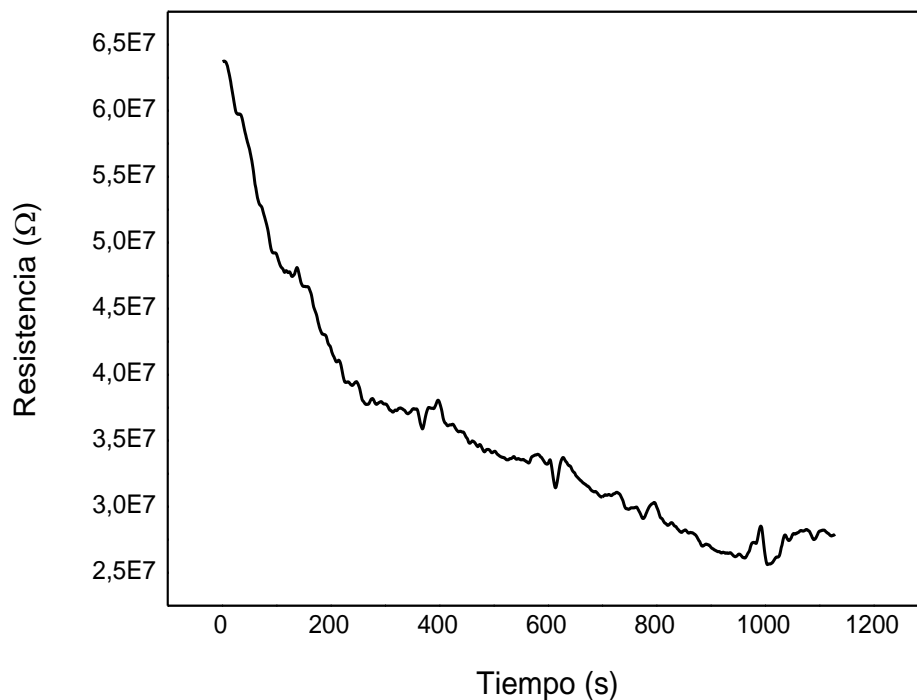


Figura 3.8: Envejecimiento de las películas de SnO₂ puro, a 100°C.

3.2.3 Análisis cristalino del SnO₂

Se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X para comprobar la cristalinidad de las películas obtenidas y calcular el tamaño promedio de las cristalitas a partir del ancho a media altura de los picos de difracción (FWHM) usando la ecuación de Scherrer (ver **Ecuación 3.2**). La caracterización se realizó en el laboratorio de DRX del Departamento de Física de la Materia Consensada, Gerencia de Investigación y Aplicación, GAIyANN-CAC-CNEA, con un difractómetro Pananalytical, modelo Empyrean con un detector PIXCEL3D, equipado con óptica Bragg-Brentano HD, una fuente de rayos X de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Los datos de DRX se recolectaron en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. El tiempo total de adquisición de datos fue de 15 minutos.

Las muestras que se analizaron corresponden a SnO₂, depositado por las tres técnicas implementadas en este trabajo: *dip-coating*, *spin-coating* y *spray pyrolysis*. La Difracción de Rayos X de cada una de las muestras, nos permitió comparar las tres técnicas en cuanto a distribución, tamaño de cristalita y tensiones presentes en el sistema multicapas. Estos resultados se compararon también con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la superficie de las películas. En las **Figuras 3.9, 3.10 y 3.11**, se muestran los resultados obtenidos por DRX, comparados con las micrografías SEM. En la **Figura 3.12** se presentan los resultados de DRX de las películas depositadas por *dip-coating*, comparados con un patrón de SnO₂ puro, considerando los planos cristalográficos principales. Se puede comprobar la obtención de la estructura cristalina de rutilo tetragonal del SnO₂, en las películas delgadas crecidas por las tres técnicas de depósito tanto para SnO₂ puro o dopado.

Se realizó un análisis de las tensiones presentes en el sistema multicapas. La observación de los tres difractogramas correspondientes a *spray pyrolysis* (**Figura 3.9**), *spin-coating* (**Figura 3.10**) y *dip-coating* (**Figura 3.11**), permite comprobar que la técnica de *spray pyrolysis* no genera tensiones (o son demasiado pequeñas) y los picos no se ensanchan ni se desplazan ya que es una técnica de evaporación y el crecimiento cristalino se da de forma

aleatoria, por este motivo, las películas no están sometidas a grandes esfuerzos. Las técnicas *spin-coating* y *dip-coating* se consideraron más útiles para construir los sistemas multicapas porque generan mayores tensiones que resultan convenientes para crear muchos defectos en el sistema multicapas. En el caso de las películas depositadas por las técnicas de *coating*, se produce un desplazamiento de los picos hacia los ángulos 2θ menores. Dicho desplazamiento se da por la presencia de tensiones normales a los planos de difracción. El espacio interatómico es mayor que el espacio libre de tensiones, lo que hace que los picos se desplacen hacia ángulos 2θ menores según la ley de Bragg [2].

Si se utilizan técnicas como *spin-coating* y *dip-coating* para producir un recubrimiento delgado, la eliminación del solvente y el secado del recubrimiento producen simultáneamente tensiones de compresión capaces de inducir el daño o incluso colapsar una estructura delgada (o estructura porosa). Durante el secado del recubrimiento, se produce una contracción por compresión, generando una película tensionada [10].

En la **Figura 3.12** se compara el espectro de DRX de la muestra depositada por *dip-coating* con un patrón de SnO₂ nanocristalino, se comprobó siempre la fase de rutilo tetragonal del SnO₂.

A partir de los espectros de DRX obtenidos, se calculó el tamaño promedio de cristalita. En el caso de las muestras obtenidas por los dos métodos de *coating* (recubrimiento), el tamaño de cristalita calculado fue de: (5,42±0,15) nm para las muestras depositadas por *dip-coating* y de (4,74±0,05) nm para las muestras depositadas por *spin-coating*. Se calculó el tamaño promedio de cristalita del patrón de polvo de SnO₂ y se obtuvo un resultado de (5,08±0,03) nm (los cálculos detallados del tamaño de cristalita, por la ecuación de Scherrer, se encuentran en el **Anéxo ii**). En el caso del material depositado por *spray pyrolysis*, el tamaño promedio de las cristalitas se calculó a partir de las micrografías SEM, debido a que, para tamaños mayores a los 100 nm, la ecuación de Scherrer no es válida. El valor promedio resultó de (150±10) nm.

Se observa un ensanchamiento de los picos, sobre todo en el caso de las muestras depositadas por *dip-coating* y *spin-coating*, debido a que el tamaño de cristalita es mucho más pequeño que en el caso de las muestras depositadas por *spray pyrolysis*. Estos resultados se verifican con las micrografías SEM.

En la **Figura 3.13** se presentan los tres patrones de difracción, correspondientes a cada técnica. Se observa la diferencia en el ancho de los picos entre las dos técnicas de *coating* y la técnica de *spray pyrolysis*, debido a la diferencia en el tamaño de cristalita. Por otra parte, en los cristales crecidos por *spray pyrolysis*, se observa una diferencia en la altura del pico correspondiente al plano cristalográfico (200) lo que indica una orientación cristalina preferencial en dicho plano.

Los resultados obtenidos permiten justificar la elección de las técnicas de *coating*, en lugar de la técnica de *spray pyrolysis*, ya que se ha demostrado, que las técnicas de *spin-coating* y *dip-coating*, permiten obtener depósitos de películas delgadas de SnO₂, puro y dopado, nanocristalino, en forma de multicapas. Este tipo de material permite construir sensores, con capas del dióxido puro y dopado, altamente sensibles, ya que, como se justificó en el *Capítulo I*, los materiales nanocristalinos tienen mayor superficie específica y mejoran la sensibilidad del dispositivo, por otra parte, el sistema multicapas, presenta una cantidad de defectos (bordes de grano, interfaces (o intercaras) no epitaxiales, dislocaciones, dislocaciones de borde y de hélice y tensiones, entre otros) que aumentan la difusión del gas en la superficie y a través del material, aumentando la sensibilidad del sensor.

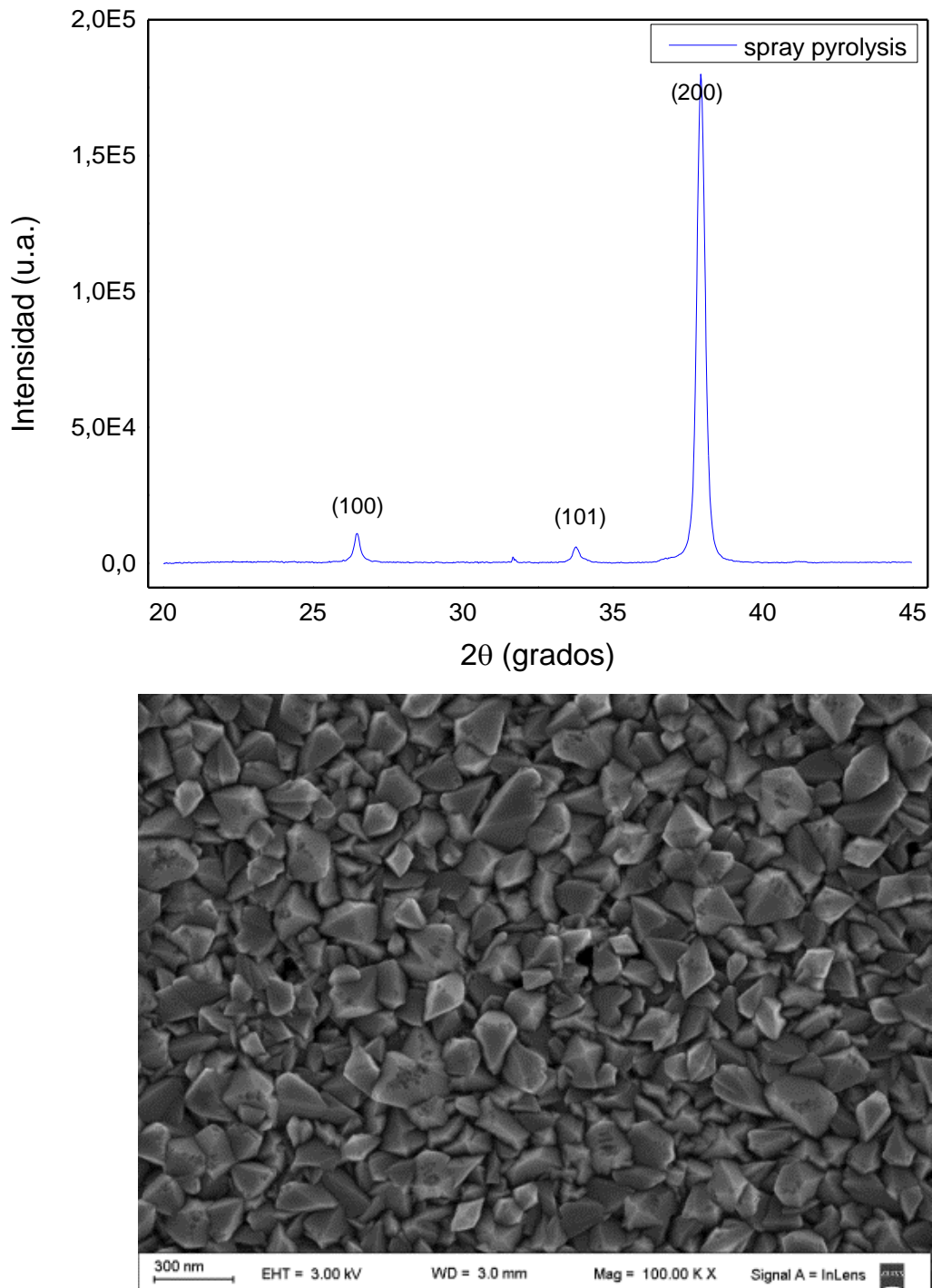


Figura 3.9: Resultados de DRX y SEM de las películas depositadas por *spray pyrolysis*

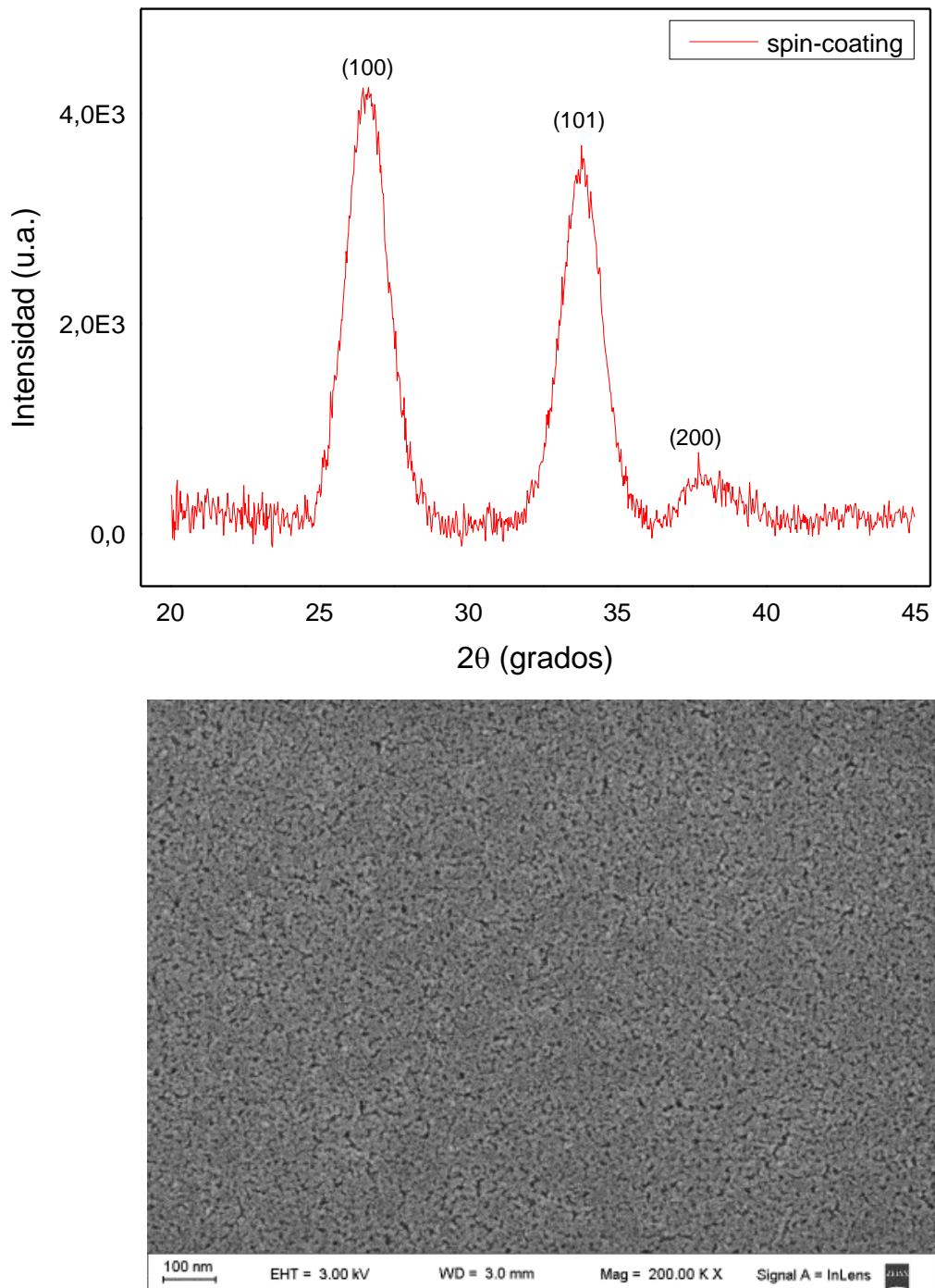


Figura 3.10: Resultados de DRX y SEM de las películas depositadas por *spin-coating*.

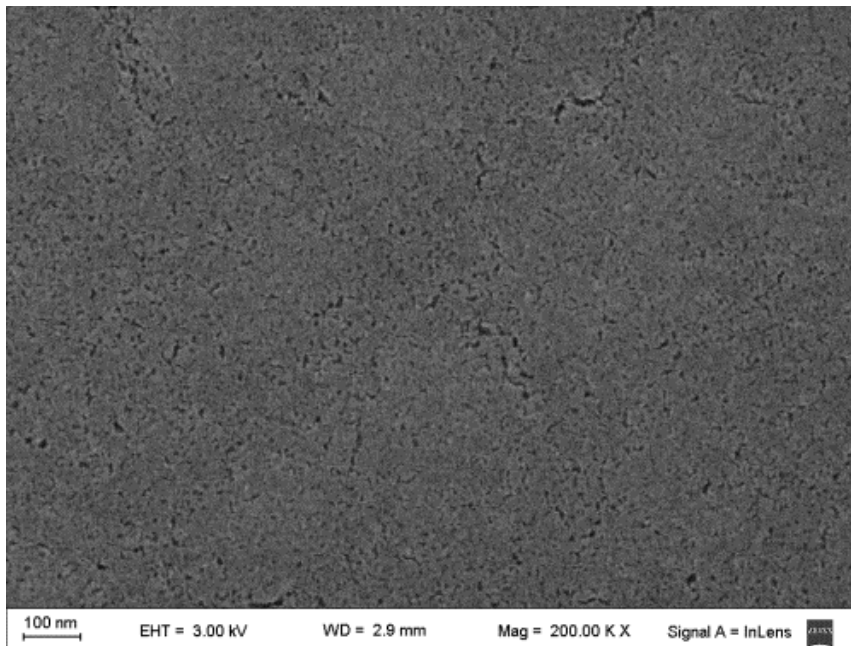
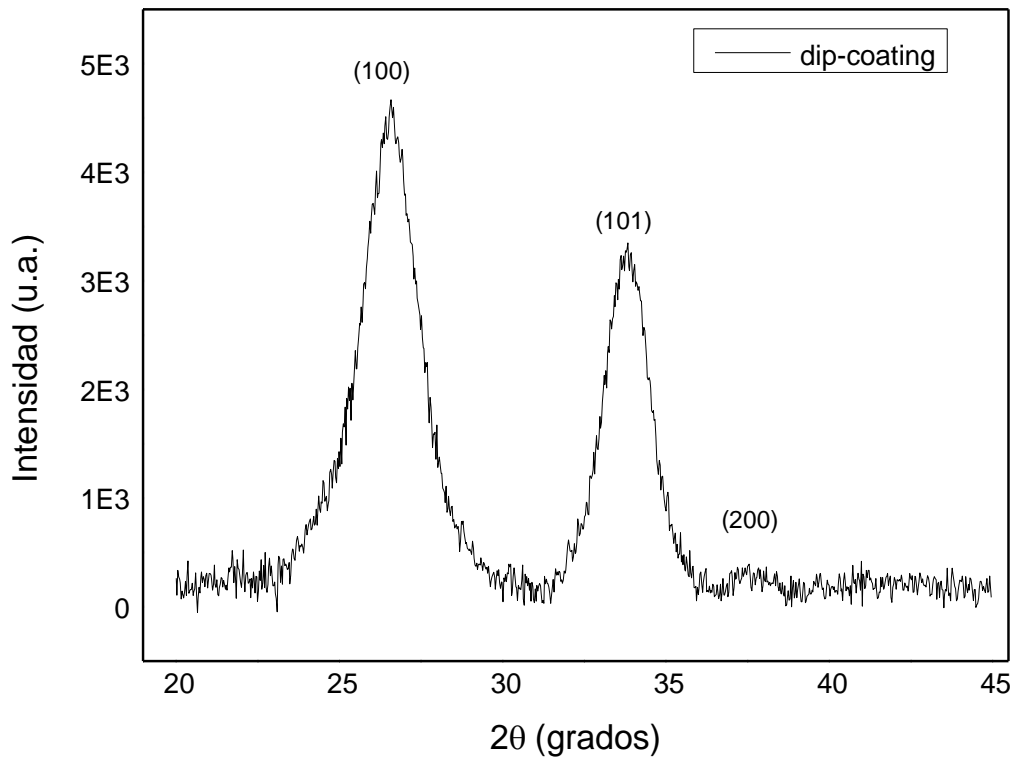


Figura 3.11: Resultados de DRX y SEM de las películas depositadas por *dip-coating*

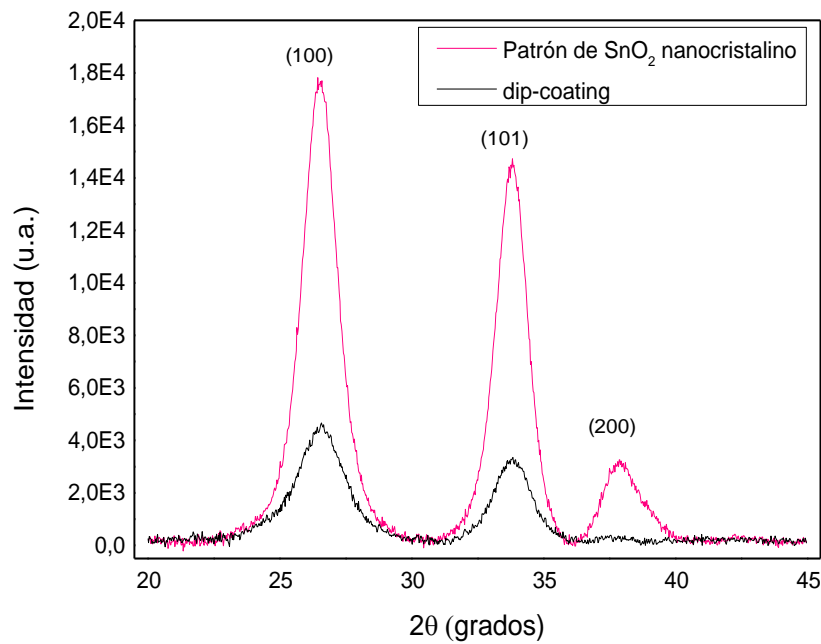


Figura 3.12: Patrón de Difracción de Rayos X de las películas depositadas por *dip-coating*, comparado con un patrón de polvo de SnO₂ puro, para comprobar la cristalinidad de las películas.

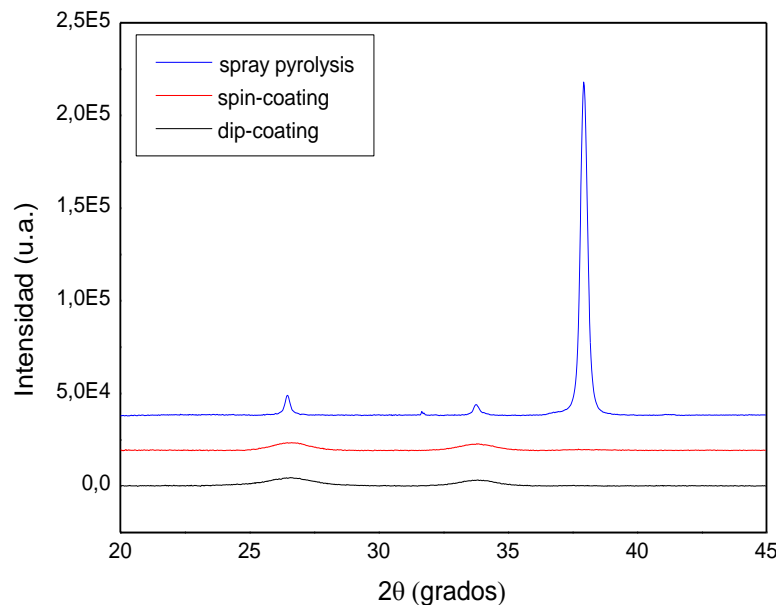


Figura 3.13: Patrones de difracción correspondientes a las técnicas de depósito: *spray pyrolysis*, *spin-coating* y *dip-coating*. Mediante el ancho de los picos, se observa la diferencia en el tamaño cristalino de las distintas técnicas y, mediante la altura de los picos, la orientación cristalina respecto del sustrato.

Por HRTEM, se observaron las cristalitas de SnO₂ y se revelaron sus detalles microestructurales. Los ensayos se realizaron en el Instituto “Jozef Stefan”, Ljubljana, Eslovenia (Convenio entre DEINSO-UNIDEF--CITEDEF-Argentina y el Instituto “Jozef Stefan”-Ljubljana-Slovenia), con un equipo HRTEM-JEM 2100-JEOL. En la **Figura 3.14** se señaló la orientación cristalina y se identificaron dos defectos presentes: dislocación (d) y macla (t).

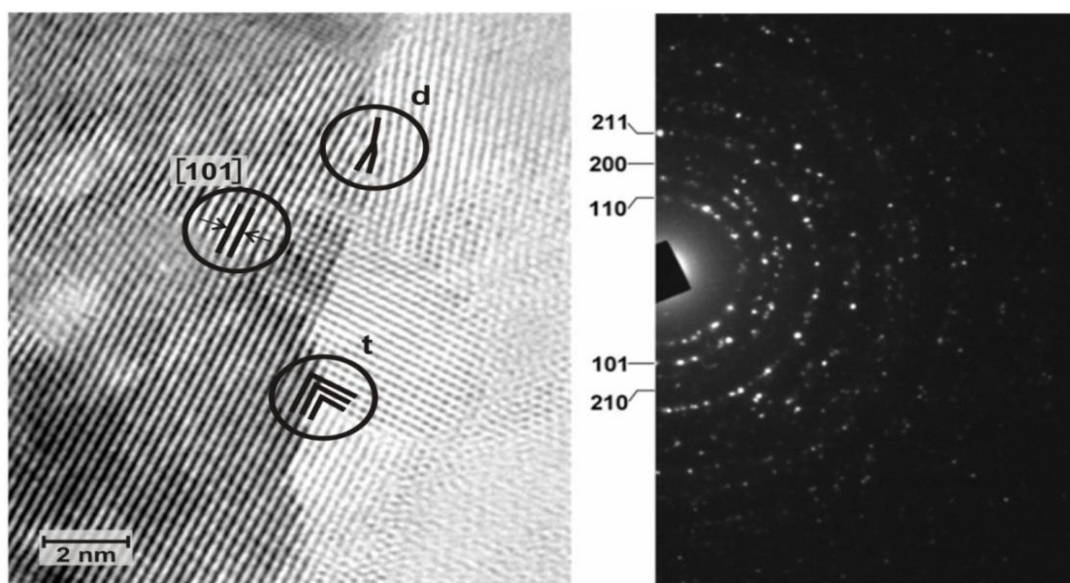


Figura 3.14: Imagen HRTEM de las cristalitas de SnO₂. Se ha señalado la orientación de la cristalita [101]; una dislocación (d) y una macla (t). Sobre la derecha se encuentra el diagrama de difracción que ha permitido conocer la orientación de la cristalita.

En las **Figuras 3.15 a y b**, se muestran imágenes de HRTEM del nanosemiconductor, que revelan detalles microestructurales. En este caso, las cristalitas tienen mayor tamaño que en la **Figura 3.14** porque el material fue recocido a temperaturas superiores a los 400°C, para estudiar el crecimiento de las cristalitas con la temperatura y el tiempo de recocido. La **Figura 3.14 b** es la magnificación de la zona marcada con un círculo en la **Figura 3.15 a**. Sobre la **Figura 3.15 b** aparece el correspondiente diagrama de difracción.

Se calculó el tamaño promedio de cristalita y se obtuvo un valor de (9 ± 1) nm. Se encontró que los granos de SnO₂ tienen poca desorientación entre sí y sus bordes de grano (BG), de baja desorientación, contienen dislocaciones casi alineadas.

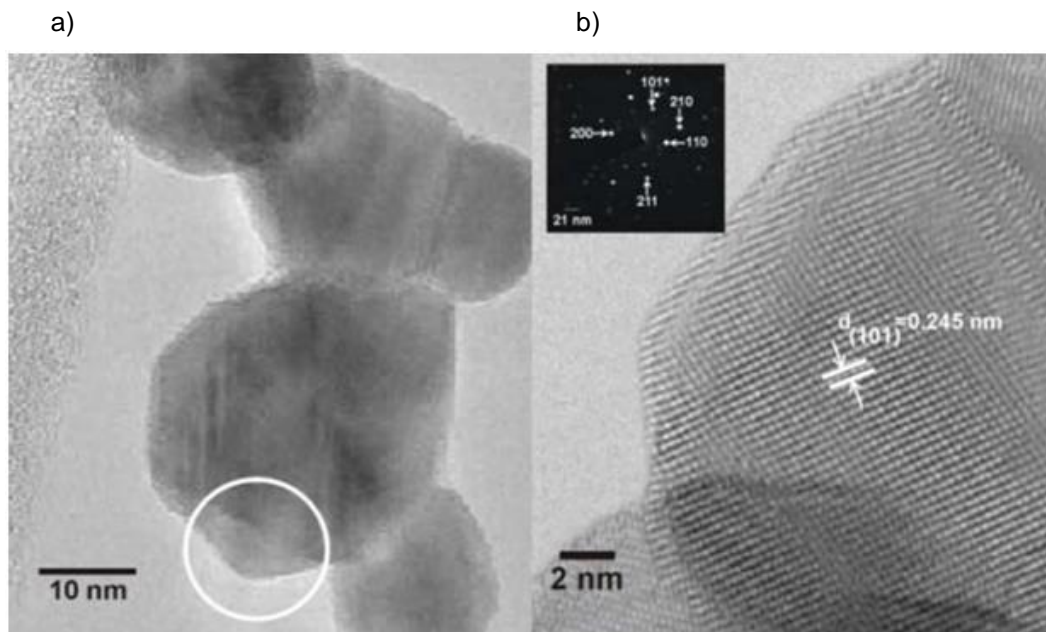


Figura 3.15: **a)** imágenes de HRTEM donde se distinguen las cristalitas del SnO₂. **b)** magnificación de la imagen. Se observa el patrón de difracción y se distinguen las filas de átomos.

Esta baja desorientación crea una superficie lisa por donde el gas difunde a través de las dislocaciones de borde y los BG. Por otra parte, la porosidad de la película permite la difusión del gas a través de las multicapas. Estos factores aumentan notablemente la sensibilidad del sensor. En la **Figura 3.16** se muestra un conjunto de dislocaciones de borde, en un cristal cúbico.

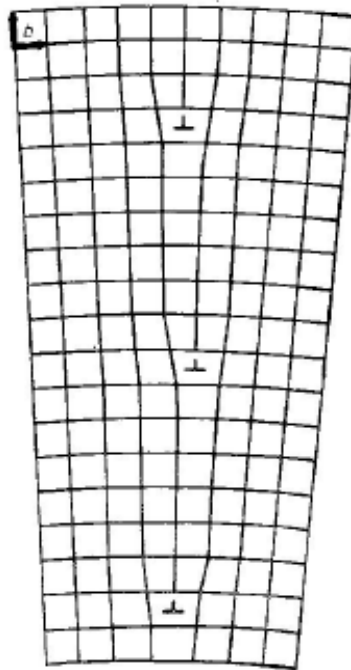


Figura 3.16 Dislocaciones de borde prácticamente alineadas en límites o bordes de grano de bajo ángulo del cristal cúbico.

3.2.4 Efecto de la porosidad en la adsorción de gases en el sensor

Las isothermas de adsorción física o química constituyen una herramienta poderosa en la determinación del área superficial y de los tamaños característicos de las partículas y de las estructuras porosas sin tener en cuenta su composición química y estructura cristalina.

Cuando un gas se pone en contacto con una superficie sólida, a temperatura y presión convenientes, las moléculas de gas se adsorberán en la superficie para reducir la fuerza atractiva no balanceada sobre la superficie de los átomos y, en consecuencia, reducir la energía superficial. La adsorción puede ser de naturaleza física o química [11][12]. Los gases físicamente adsorbidos pueden ser eliminados fácilmente de una superficie sólida reduciendo la presión gaseosa parcial. Por otra parte, los gases químicamente adsorbidos resultan ser difíciles de eliminar a menos que el sólido se caliente (a

altas temperaturas). En la adsorción física, la cantidad de gas necesario para formar una monocapa o para llenar poros de diferentes tamaños puede ser medida como una función de la presión del gas: el gráfico implicado se conoce como isoterma de adsorción del gas.

La adsorción física es, particularmente, útil en la determinación del área superficial específica y del volumen de mesoporos ($\varnothing = 2$ a 50) nm, o de microporos ($\varnothing < 2$) nm en los materiales. Cuando el vapor de un gas condensable se pone en contacto con un medio poroso a temperatura constante varios mecanismos de adsorción ocurren, sucesivamente, en la superficie interna del poro, cuando la presión relativa aumenta desde cero a la unidad. Con el aumento relativo de la presión de vapor, primero se forma una capa monomolecular en la superficie interna de los poros. Cuando la presión de vapor relativa aumenta más, comienza a formarse una capa multimolecular. El volumen del poro se basa en la suposición de que todos los poros son llenados a través de una condensación capilar. Si la presión relativa continúa creciendo, surge la condensación capilar sobre la superficie interna de los poros de acuerdo con la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P_0) = -2\gamma V/rRgT \quad (3.6)$$

Esta ecuación relaciona la presión de vapor de equilibrio P , de una superficie curvada, tal como la de un líquido en una capilaridad o de un poro de radio r a la presión de equilibrio P_0 del mismo líquido, aunque sobre una superficie plana. Los demás términos: γ , V , Rg y T , representan la tensión superficial, el volumen molar, la constante del gas y la temperatura absoluta, respectivamente. De acuerdo con esta ecuación, el vapor se condensará en los poros de radio r , cuando se alcanza la igualdad expresada en la **Ecuación 3.6** [13]. En la práctica, la medida se realiza cuando (P / P_0) , corresponde a un tamaño de poro de hasta 95 nm [14]. La cantidad de gas adsorbido en función

de la presión a temperatura constante es lo que se llama isoterma. Existen cinco formas básicas de isotermas [15] que se muestran en la **Figura 3.17**. Se realizó BET en película gruesa de SnO₂ nanocristalino, con el fin de determinar la isoterma de adsorción correspondiente, se ha encontrado que la forma de la curva es la correspondiente a $[V_{ads} = f(P)]$ del **tipo V** que corresponde a una absorción en multicapas sobre un sustrato no humectable.

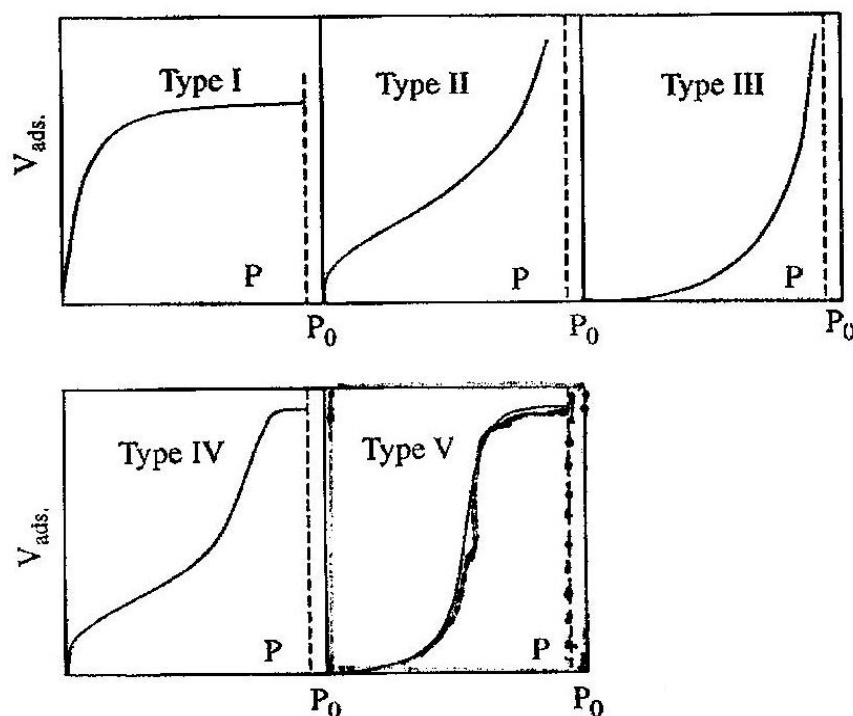


Figura 3.17: representación de los cinco tipos básicos de isotermas de adsorción de gas [15].

El área superficial puede ser determinada a partir de la monocapa de adsorción, cuando se conoce el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, en tanto que la distribución de tamaño de poro se puede calcular de la **Ecuación 3.6**.

La quimisorción ha sido también explorada para la determinación del área superficial; sin embargo, como se produce vía fuerzas químicas

específicas siempre las fuerzas consideradas resultan únicas para el par gas-sólido que se trata [16].

La ecuación de BET (Brunauer, Emmett, Teller) da el volumen adsorbido V en función de la presión de vapor P :

$$V = V_m ex / (1 - x) [(c - 1)x] \quad (3.7)$$

donde: $x = P / P_0$ es la presión de vapor relativa (P_0 es la presión de vapor de saturación a la temperatura de la experiencia, V_m es la capacidad de la monocapa expresada en las mismas unidades que V (usualmente cm³ de gas por gramo de sólido) y c es un parámetro relacionado con la magnitud de las fuerzas de adsorción. La **Ecuación 3.7** puede ser linealizada:

$$x / V(1 - x) = 1 / V_m c + [(c - 1) / V_m c] x \quad (3.8)$$

El dato experimental (V en función de x) puede ser graficado como $x / V(1 - x)$ en función de x . La pendiente y la intersección de la línea recta resultante pueden entonces resolverse para dar V_m y c . En la práctica, se encuentra una linealidad razonable en el rango de x de 0,05 a 0,30 y con la monocapa completada con ($V = V_m$) a $x = 0,12 \pm 0,04$. La capacidad de la monocapa es convertida a una cantidad de moléculas por multiplicación por $2,687 \times 10^{19}$ (el número de moléculas en 1 cm³ de gas ideal a una dada temperatura y presión). La multiplicación por el área por molécula da, entonces, la superficie específica del sólido. La ecuación de BET está basada en un modelo simplificado del proceso de adsorción [17].

En la aplicación de la ecuación BET surgen contradicciones en las medidas de adsorción de materiales realmente porosos en todo su volumen y

existen numerosos estudios sobre el tema. Los autores citados [18] establecen que, en películas delgadas, las ecuaciones de BET, no se ajustan bien y, por lo tanto, no se recomienda aplicarlas.

En este trabajo, sólo se considera la porosidad de las películas delgadas, calculado por GISAXS, debido a su relación con la difusión del gas y la sensibilidad del sensor. Se reconoce un aumento bajo de la porosimetría y siempre se considera que se forman poros superficiales muy pequeños. Lo que interesa determinar es la superficie específica útil cubierta por poros y cómo se comporta el proceso de adsorción. El objetivo final es introducir los resultados de ambos estudios en los procesos de difusión de un gas en el material poroso en superficie. Interesa entonces, determinar si los poros están uniformemente distribuidos y si el diámetro de los poros es homogéneo.

3.2.4.1 Análisis de la porosidad de las películas delgadas de SnO₂ puro o dopado

En el *Capítulo VII* se tratará el mecanismo de difusión del gas en la superficie de SnO₂ puro y dopado. Es válido, en ambos casos, considerar que la superficie que encuentra el gas al penetrar el material está formada por una parte lisa que contiene los granos y una parte porosa. Se aplicó la técnica de GISAXS para determinar la forma y distribución de los nanoporos presentes en las películas delgadas. Se utilizó un detector Pilatus para registrar las imágenes 2D obtenidas por la técnica de GISAXS. Se estableció un ángulo de incidencia rasante $\alpha_i = 0,4^\circ$ para todas las muestras estudiadas. El análisis de las imágenes GISAXS fue realizado mediante la utilización del programa IsGISAXS, haciendo cortes horizontales a diferentes ángulos de salida de las mencionadas imágenes.

Se ha supuesto un modelo que consiste de nanoporos espacialmente no correlacionados con forma de elipsoide de revolución, que se encuentran en una matriz nanocristalina homogénea del SnO₂. Se define como R al radio de

los nanoporos elipsoidales en la dirección paralela a la superficie de la película, siendo H/R la relación de aspecto, donde H es la altura de los nanoporos. También se considera que el radio de los nanoporos cumple una distribución lognormal $N(R)$. El valor medio del radio y la desviación estándar de los nanoporos se obtuvieron mediante el análisis realizado con el programa IsGisaxs [19].

La experiencia se realizó en el Laboratorio de Cristalografía Aplicada de la UNSAM, con un equipo Xenocs Xeuss 2.0.

Las muestras analizadas se fabricaron por *sol-gel* y *dip-coating*, depositando 2, 4 y 6 películas superpuestas (multicapas), sobre un sustrato de vidrio (**Tabla 3.1**)

Tabla 3.1: Características de las muestras analizadas por GISAXS

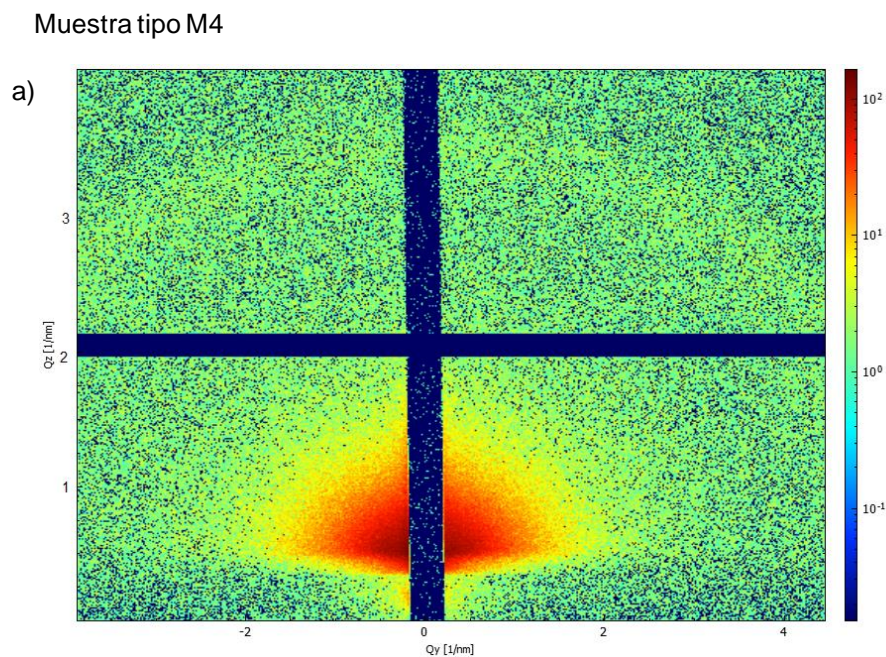
Tipo de muestra	Técnica de síntesis	Técnica de depósito	Número de capas	Tipo de sustrato
M4	<i>sol-gel</i>	<i>dip-coating</i>	4	vidrio
M5	<i>sol-gel</i>	<i>dip-coating</i>	2	vidrio
M6	<i>sol-gel</i>	<i>dip-coating</i>	6	vidrio

En las **Figuras 3.18, 3.19 y 3.20**, se muestran los gráficos, correspondientes a las muestras analizadas, donde se presentan: a) los diagramas de GISAXS y b) los datos experimentales (línea de puntos), contrastados con el *fitting* realizado por el programa IsGisaxs (línea llena). Cada línea de color corresponde a los datos recolectados en una línea horizontal de los diagramas GISAXS.

La estadística para el cálculo del radio promedio de los poros y de la dispersión de los mismos, se hizo con el método de logNormal (**Figura 3.21**).

Se propuso una forma de poro de elipsoide de revolución y se calculó la relación del aspecto de los poros. En la **Tabla 3.2** se presentan los resultados obtenidos (en el **Anexo iii** se presentan más detalles de los cálculos realizados).

Con los resultados obtenidos se pudo concluir que el radio promedio de los poros, en todas las muestras, se encontraba entre 1,5 nm y 2,5 nm. No se halló una dependencia del radio de los poros, si se variaba el número de capas depositadas. Tampoco se observó una diferencia en la porosidad entre el SnO₂ puro y dopado con bajas concentraciones de dopante (por ejemplo: dopado con un 5%wt. de CuO que se encontró como el dopado ideal por producir una mayor sensibilidad del sensor).



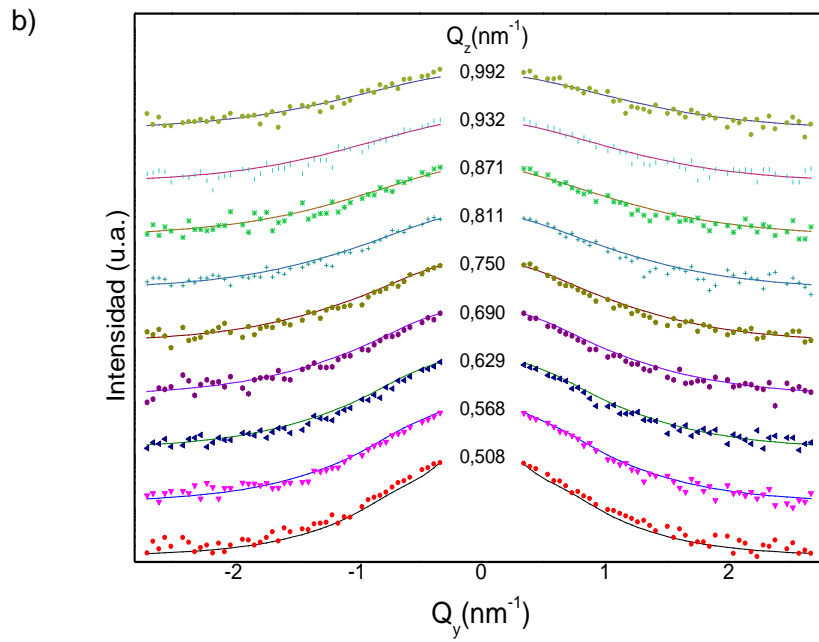
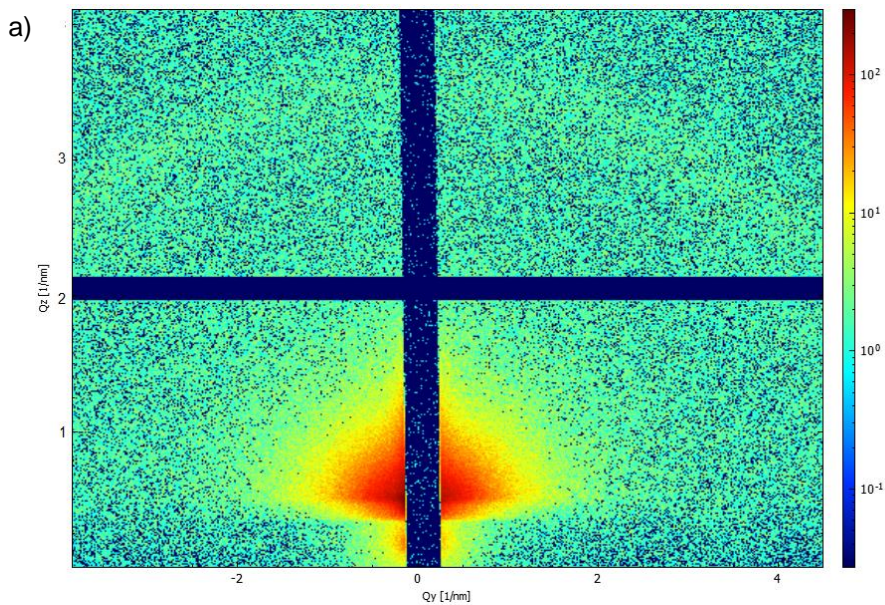


Figura 3.18: a) Diagrama de GISAXS. b) Gráfico donde se representan los datos experimentales y la línea de *fitting* realizada por el *software* de la muestra tipo M4.

Muestra tipo M5



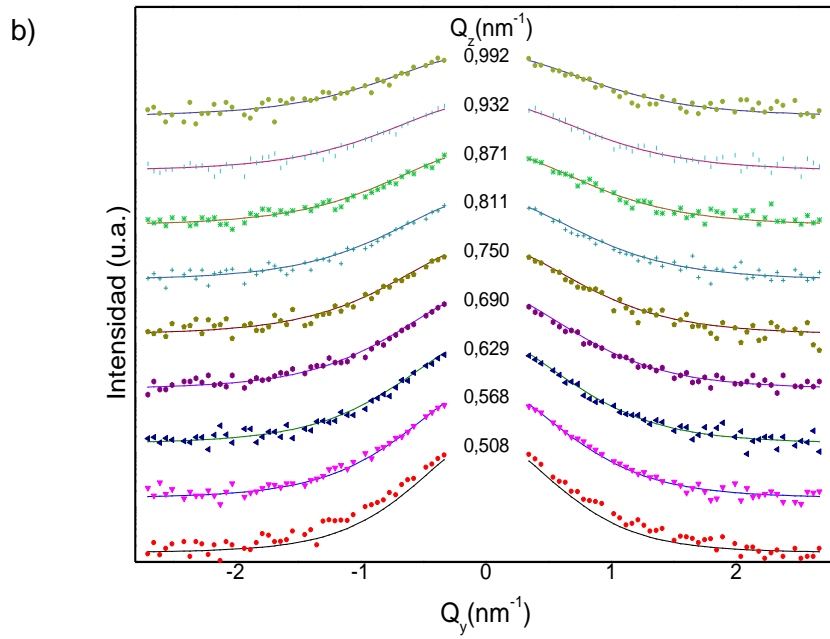
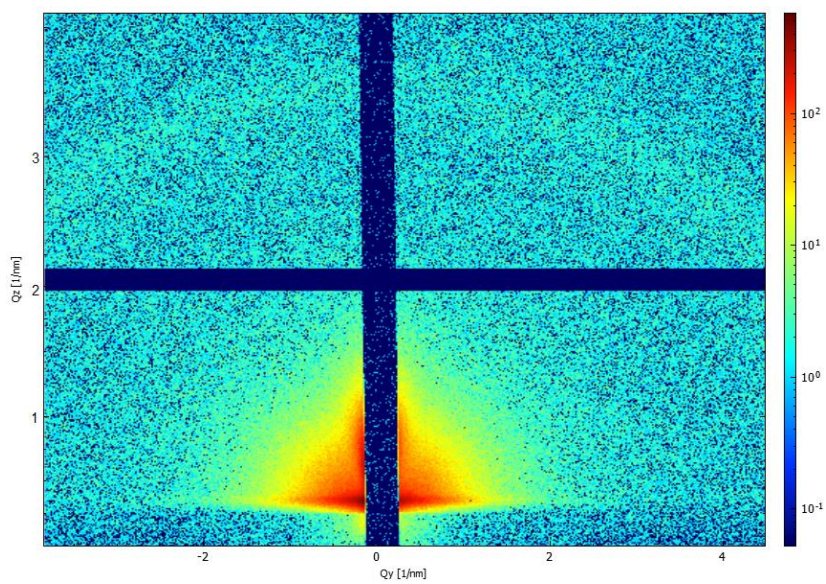


Figura 3.19: a) Diagrama de GISAXS. b) Gráfico donde se representan los datos experimentales y la línea de *fitting* realizada por el *software* de la muestra tipo M5.

Muestra tipo M6

a)



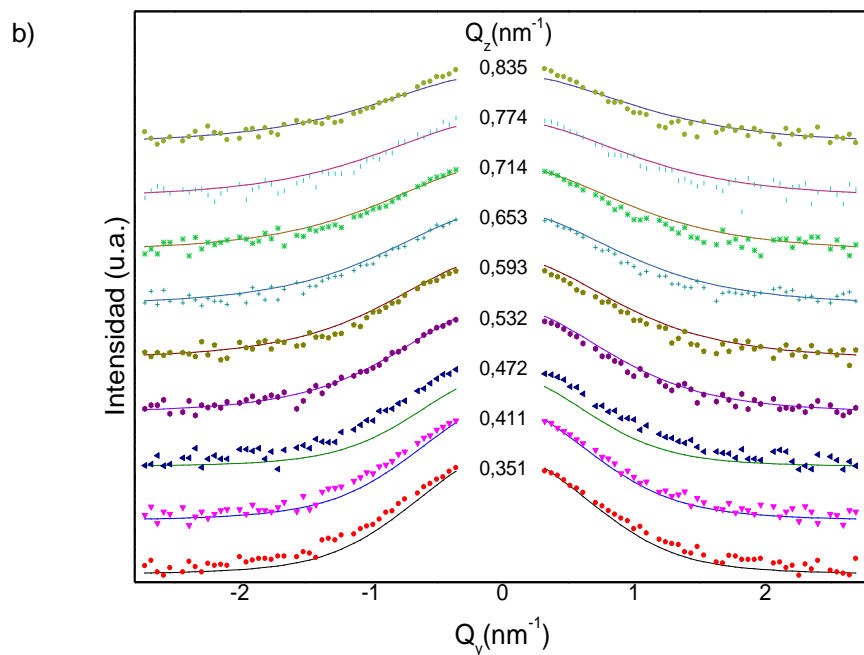


Figura 3.20: a) Diagrama de GISAXS. b) Gráfico donde se representan los datos experimentales y la línea de *fitting* realizada por el *software* de la muestra tipo M6.

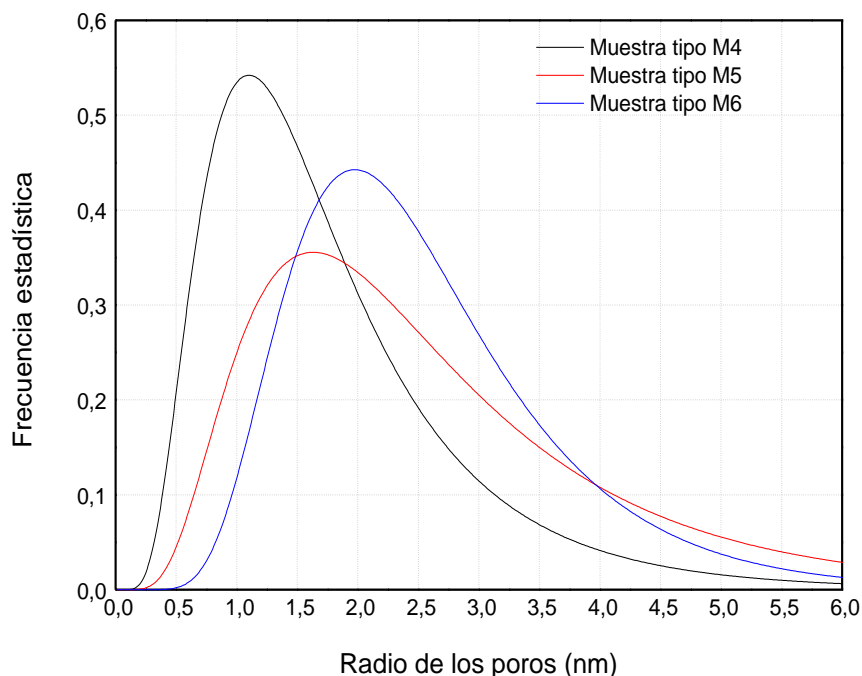


Figura 3.21: Gráfico donde se representa la correspondencia entre el radio promedio de los poros y la frecuencia estadística, para las muestras de tipo M4, M5 y M6.

Tabla 3.2: Contiene los resultados obtenidos de radio medio de poro, la dispersión y la relación de aspecto de los poros, correspondientes a las muestras analizadas.

<i>Tipo de muestra</i>	<i>Radio medio de poro (nm)</i>	<i>Dispersión de radio (nm)</i>	<i>Relación de aspecto (H/R)</i>
M4	1,52	1,77	2,34
M5	2,29	1,79	1,98
M6	2,35	1,98	2,74

3.3 Conclusiones

Aplicando distintas técnicas de caracterización (ver **Anexo i**) se realizó un estudio detallado de las multicapas de películas delgadas de SnO₂ puro y dopado, nanocristalinos, sintetizados por las técnicas de *sol-gel*, *dip-coating*, *spin-coating* y *spray pyrolysis*.

- Por Microscopía Electrónica de Barrido combinada con Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS) se observaron las multicapas de películas delgadas, depositadas por *dip-coating*, se encontró una superficie lisa y homogénea, con nanoporosidad distribuída en toda la superficie. Se realizó un análisis químico de las películas (por EDS), comprobando la pureza de las películas. Por otra parte, se calculó el espesor promedio del sistema multicapas (formado por 3 capas superpuestas), obteniéndose un valor promedio de 231,4 nm, siendo un espesor adecuado para la difusión del gas por todo el espesor de la película, con valores de resistencia eléctrica medibles.
- Por Difracción de Rayos X (DRX) se comprobó la cristalinidad de las películas obtenidas por *dip-coating*, *spin-coating* y *spray pyrolysis*, identificándose, en todos los casos, la fase cristalina de tipo rutilo tetragonal, característica del SnO₂. Se calculó el tamaño promedio de

cristalita: un valor de (5,42±0,15) nm para las muestras depositadas por *dip-coating*, (4,74±0,05) nm para las muestras depositadas por *spin-coating*, (5,08±0,03) nm para el patrón de SnO₂ y, un valor de (150±10) nm para la técnica de *spray pyrolysis*. Esta última calculada a partir de las micrografías SEM (ver **Anexo i** y **Anexo ii**). Los resultados obtenidos, permitieron comparar las tres técnicas de depósito de película delgada. Con estos resultados se concluyó que la técnica de *spray pyrolysis* no era adecuada ya que genera películas con mayor tamaño de cristalita y de baja porosidad.

- Por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM), se observó en detalle la microestructura del SnO₂ puro y dopado. En las micrografías se visualizaron algunos defectos presentes como dislocaciones (d) y maclas (t), entre otros. La orientación cristalina resultó [101]. Se calculó el tamaño promedio de cristalita y se obtuvo un valor de (9±1) nm. Se encontró que los granos de SnO₂ tienen poca desorientación entre sí (son BG de bajo ángulo), en consecuencia, los bordes de grano están formados por dislocaciones de borde.
- Por Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con Incidencia Rasante (GISAXS) se estudió la porosidad de las películas. Se analizaron tres muestras diferentes en las que se varió el número de capas depositadas. Se obtuvo un valor de radio medio de poro de entre 1,5 nm y 2,5 nm, no se considera significativa la influencia del número de capas depositadas en la porosidad de las películas. Se encontró la forma de elipsoide de revolución para los poros y se calculó su relación de aspecto: 2,34; 1,98 y 2,74 para las muestras de tipo M4, M5 y M6, respectivamente. Se calculó la dispersión del radio de los poros, obteniéndose los valores: 1,77 nm; 1,79 nm y 1,98 nm para las muestras de tipo M4, M5 y M6, respectivamente (en **Anexo iii** se encuentra más detalle de los cálculos realizados).
- En las caracterizaciones realizadas, no se observaron variaciones de resultados entre las muestras de SnO₂ puro y dopado (CuO-SnO₂).

3.4 Referencias

- [1] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley Interscience Publication, New York, (1974).

- [2] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, New York, (1955).

- [3] K. Stoev and K. Sakurai, *Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry*, The Rigaku Journal 14 N° 2, 22-37, (1997).

- [4] R. Lazzari, *Software Version 2.6, IsGISAXS: a tool for analyzing Grazing-Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures*, Institut des NanoScience de Paris, Universités Pierre et Marie Curie et Denis Diderot, CNRS, Paris, France, (2006).

- [5] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, *Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*”, Surface Science Reports 64, 255-380, (2009).

- [6] Y. Yoneda, *Anomalous Surface Reflection of X Rays*, Phys. Rev. 131 N° 5, 2010-2013, (1963).

- [7] R.J.H Clark, R.E. Hester (editors), *Advances in Infrared y Raman Spectroscopy*, Vol. 1-11, J. Wiley, New York, (1985).

- [8] J.G. Grasselli, M.K. Snavely, B.J. Bulkin, *Chemical Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, (1981).

- [9] M. P. Poyasina, C. L. Arrieta, M. F. Bianchetti, N. E. Walsøe de Reca, *Resistive Thick and Thin film Gas Sensors built with Nanomaterials and*

related Research, Chapter 1: “Advances in Sensors: Reviews”, Vol. 6, Book Series, ISBN: 978-84-09-03031, Ed. S. Yurish, IFSA Barcelona and Amsterdam, pp. 1-37 (2018).

[10] G. Cao, *Nanostructured and Nanomaterials-Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, London, UK, (2003).

[11] D.M. Young y A.D. Cronwell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London (1962).

[12] C. Orr, Junior y J. M. Dallavalle, *Fine Particle Measurement: Size, Surface and Pore Volume*, Mac. Millan, New York, (1959).

[13] G. M. Pajonk. *Appl. Catalysis*, 73, 217, (1991).

[14] C.D. Volpe, S. Dire, Z. Pagani. *J.Non-Cryst. Solids* 209, 51 (1997).

[15] S. Brunauer, *The Absorption of Gases and Vapors*, Ed. por Princeton University, NJ-US, (1945).

[16] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H.W. Kroto, *The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 54, Issue 12, pp.1841-1848, 54, 1841 (1993).

[17] A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Vol.150. New York: Interscience publishers, (1967).

- [18] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol and K.S. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution* (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051 – 1069, (2015).
- [19] R. Lazzari, *IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands*, *Journal of Applied Crystallography*, 35 406–421, (2002).

Capítulo IV

Efecto del dopado en el SnO₂ y su caracterización.

4.1 Introducción

El dopado consiste en el proceso de introducir, como en este caso, otros óxidos, en cantidades bajas y de manera controlada, en un material de base óxido, para mejorar la sensibilidad y la selectividad del sensor.

La funcionalidad del SnO₂ como sensor de gases, se debe a su composición, a su microestructura y a la actividad catalítica de la superficie. La bibliografía consultada, revela una notable mejora en la sensibilidad y en la estabilidad del material cuando se recurre a nuevas tecnologías que incluyen la modificación de superficies, el dopaje de superficies, el agregado de una capa catalítica y el uso de nanomateriales [1]. Recientemente, [2] se demostró que las vacancias de oxígeno propias de un semiconductor de tipo **n** (en este caso el SnO₂) y el dopado del mismo con otro óxido de tipo **p** (como el óxido de cobre), resultan fundamentales en la variación de su conductividad. La variación de la conductividad eléctrica del material, se debe a una reacción de óxido-reducción que ocurre entre el material sensible y el gas medido. Dicha reacción se ve modificada por el agregado de dopantes y por la variación de la temperatura de trabajo y, como resultado, se modifican el grado de sensibilidad y selectividad, entre otros cambios.

Un aspecto a considerar, es el agregado de otros elementos, en cantidades muy bajas, ya sean átomos de metales u óxidos metálicos. El dopado no sólo modifica la respuesta eléctrica de la película sensora sino que,

también, puede modificar su microestructura. Por este motivo, la elección de la técnica de dopado es fundamental cuando se desea obtener un material que conserve ciertas propiedades como, por ejemplo: la cristalinidad o el tamaño nanométrico de cristalita.

Para la construcción de un sensor de alta sensibilidad, que debía detectar de 10 a 15 ppm de H₂S (g) en aire, el SnO₂ fue dopado con CuO en pequeñas cantidades desde 1% hasta 6%, encontrándose que un 5% en peso de CuO era la cantidad de dopante que lograba la máxima sensibilidad. Para esta proporción de dopante, se diseñó una técnica de dopado novedosa, no reportada en la bibliografía y con resultados superadores respecto de los de las técnicas empleadas habitualmente. El material dopado resultante fue estudiado y caracterizado por DRX, SEM-EDS y GISAXS.

4.1.1 Dopado con óxido de cobre (II)

Como se dijo anteriormente, la propuesta inicial de este trabajo fue lograr detectar concentraciones del orden de (10-15) ppm de H₂S (g) en aire, para ello es necesario que el sensor sea altamente sensible, selectivo y estable. Como se verá posteriormente, la propuesta inicial fue superada considerablemente.

Según se informa en la bibliografía, el incremento de la sensibilidad y la selectividad a H₂S (g), de un sensor construido con SnO₂, se logra dopando con un óxido básico, en este caso particular se empleó CuO. Tamaki et al. [3], informaron en 1992, que entre los distintos aditivos de óxidos metálicos probados como dopantes (Ca, Sr, Ni, Cu, Zn y Cd y sales de amonio para V, Mo, W y P), el CuO, en una proporción del 5%wt., era el que mejores resultados presentaba en la detección de bajos niveles de H₂S (g) en aire (50 ppm), a una temperatura menor de 200°C, mientras que resultaba casi insensible a muchos otros gases, con excepción del CH₃SH. En cambio, el sensor construido en

este trabajo de tesis, presenta una temperatura de operación de 140°C, con posibilidad de disminuirla aún más (cómo se verá posteriormente).

En trabajos previos del DEINSO-CITEDEF-CONICET se comprobó que las partículas de CuO dispersadas en el SnO₂ actuaban como un receptor único para el H₂S (g), permitiendo aumentar la selectividad del sensor que era necesaria para lograr la detección del H₂S (g), sin embargo, no se alcanzó, en esta etapa, una sensibilidad de 10 a 15 ppm de H₂S (g) (IADT Informe de Estudios - bettywalsoe@gmail.com - Gmail.htmlppm). Fue necesario, en consecuencia, seguir estudiando varios aspectos del sistema.

Se sabe que el CuO es un óxido muy reactivo con el gas H₂S, formándose CuS. El CuO_x no estequiométrico, es un semiconductor tipo **p** y el SnO₂ es un semiconductor tipo **n**, si ambos óxidos se encuentran en una misma matriz, se produce entre ellos una fuerte interacción electrónica debido a numerosas uniones del tipo **p-n** que causan una muy alta resistencia eléctrica de la película en el aire. Cuando el sensor es expuesto al gas y, se produce la reacción química entre el H₂S (g) y el CuO, las uniones **p-n** se rompen, produciendo una disminución de la resistencia eléctrica. La reacción química entre el H₂S (g) y el CuO es de carácter reversible (**Ecuación 4.1**), el sensor se restituye cuando es expuesto a aire puro (**Ecuación 4.2**). Estas ecuaciones son válidas cuando existe material sensor formado por granos de SnO₂ y granos de CuO, por ejemplo, en una mezcla de polvos:



De esta forma, se explicó la alta sensibilidad y selectividad del sistema CuO-SnO₂ para pequeñas cantidades de H₂S (g) en aire [1] [4]. Cabe destacar que Tamaki et al. [3], para estudiar el aumento de la sensibilidad y la selectividad del sensor de H₂S (g) por el agregado de distintos dopantes,

armaron un sensor de película gruesa, a partir de polvo de SnO₂, el cual era impregnado con una solución acuosa de la sal del metal correspondiente, en este caso, acetato de cobre. Concluyeron que el sensor dopado con CuO al 5%wt. presentaba una alta sensibilidad y selectividad, detectando 50 ppm de H₂S (g) en aire a 200°C, con una alta velocidad de recuperación. Mediante estudios de XPS confirmaron el mecanismo de detección mediante uniones de tipo **p-n** entre los dos óxidos. Esta experiencia no permitía todavía cumplir la detección de 10 ppm a 15 ppm de gas sulfhídrico en aire como se había solicitado en el caso del presente trabajo.

Liu et al. [4], en el año 2003, construyeron un sensor de película delgada, a partir de polvo de SnO₂, impregnado con acetato de cobre, de forma tal de obtener el dopado con CuO en una concentración del 5%wt. Luego del calcinado, Liu et al. encontraron la aparición de islas o grupos de partículas, durante las primeras etapas de la formación del CuO, en películas delgadas, sobre la superficie del film de SnO₂. De esta forma se obtuvo un sistema CuO/SnO₂, donde el CuO se encontraba sólo en la superficie y, actuaba como una capa catalítica para la detección de H₂S (g) en aire. En el trabajo mencionado, estudiaron la relación entre el espesor de la película de CuO y la sensibilidad y la selectividad del sensor. Concluyeron que un espesor de 7,5 nm presenta una alta sensibilidad, llegando a detectar (50-100) ppm de H₂S (g) en aire, a una temperatura de 180°C.

En un trabajo reciente, Ayesha et al. [5], fabricaron un sensor de película delgada, para H₂S (g), utilizando una mezcla de nanopartículas de SnO₂ y CuO, en distintas proporciones. Las nanopartículas de SnO₂ fueron sintetizadas por *sol-gel* y las nanopartículas de CuO, por el método solvotermal. Evaluaron la sensibilidad y la selectividad del sensor, llegando a detectar 20 ppm de H₂S (g) en aire a una temperatura de 100°C y 140°C.

En este trabajo de tesis, se fabricó un sensor de H₂S (g) en aire, con un método original (actualmente, en vías de patentamiento) habiéndose conseguido una mayor sensibilidad, con una temperatura de trabajo menor de

140°C (los resultados se presentan en el *Capítulo V*). Estudiando distintas concentraciones de dopante, se encontró una mayor sensibilidad en los sensores dopados con un 5%wt de CuO, después de realizar un minucioso estudio de la proporción de CuO más adecuada (**Figura 4.1**). El sensor es construido con SnO₂ nanocristalino, dopado homogéneamente, con un 5%wt. de CuO, donde el CuO se encuentra homogéneamente incluido en la red de SnO₂. La película se formó a partir de una solución de Cu⁺²/Sn⁺², sintetizada por *sol-gel*. Durante la síntesis, ocurren reacciones de hidrólisis y policondensación, dando lugar a la formación de largas cadenas moleculares rodeadas de solvente (*gel*). El *gel* fue depositado, sobre un sustrato de vidrio o silicio nitrurado por *dip-coating* y se realizó un tratamiento térmico por el cual se descompuso el precursor molecular y se formó el SnO₂ dopado con CuO, manteniendo la estructura reticular del precursor. Es decir, que se obtiene un depósito, que es una red interconectada de nanopartículas de SnO₂ dopado con CuO. Aceptando que los cambios de resistencia eléctrica del material se generan a través de las uniones de tipo **p-n** entre los óxidos, en el sistema propuesto, las películas presentan un gran número de uniones de tipo **p-n** debido a que el CuO se encuentra distribuido homogéneamente en toda la película sin formar aglomeraciones. Por otra parte, el sistema multicapas, permite la difusión del gas a través de las películas, debido a la gran cantidad de defectos presentes (como se explicó en el *Capítulo I*), facilitando el contacto del gas con las capas internas del sensor, que están formadas por CuO-SnO₂. Estos factores, entre otros, aumentan notablemente la sensibilidad del sensor, logrando obtener, como se verá en los capítulos siguientes, un sensor con características superadoras en cuanto a sensibilidad, logrando también la detección de 5 ppm de H₂S (g) en aire a 140°C y, aún, a temperaturas menores, con posibilidad de disminuir aún más el límite de detección. Con respecto al mecanismo de detección, no se ha encontrado en la bibliografía un sistema en el que las películas de SnO₂, dopadas con CuO, se formen a partir de una única solución y, por lo tanto, el CuO se encuentra homogéneamente distribuido en la red de SnO₂, como se informa en esta tesis.

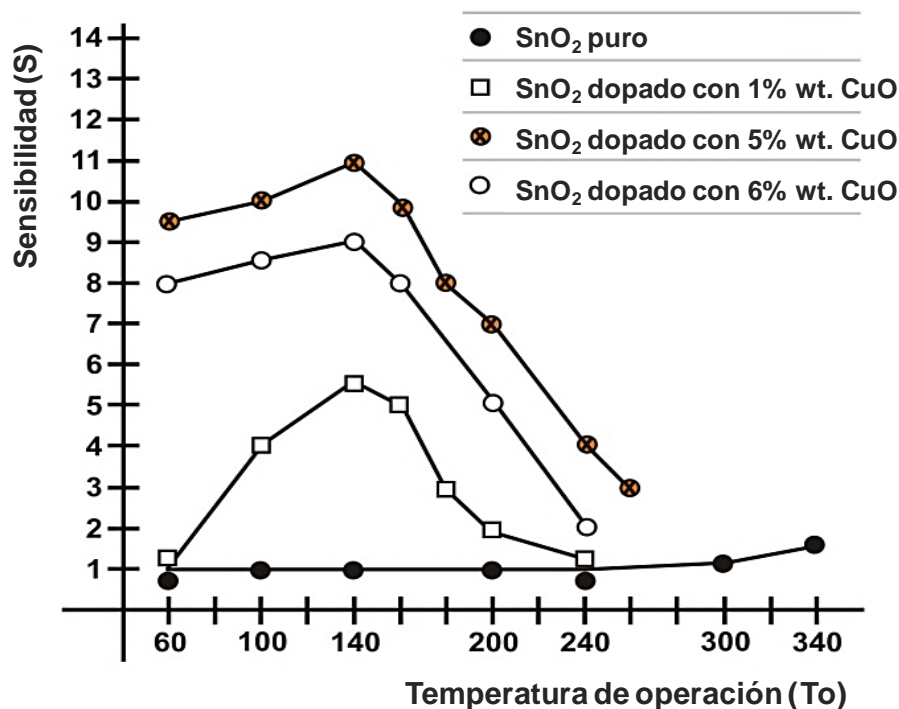


Figura 4.1: Cambio de la sensibilidad (S) en función de la temperatura de operación (T_o) para diferentes concentraciones de CuO (1%, 5% y 6%). La máxima sensibilidad corresponde al SnO₂ dopado con 5%wt.de CuO.

4.2 Parte experimental y resultados

4.2.1 Sistema CuO-SnO₂ para sensar ppm de H₂S (g) en aire

4.2.1.1 Ensayos preliminares

De acuerdo con la bibliografía previamente consultada, el método usual de dopado es el de *fijación química*. En los trabajos citados [3][6], el SnO₂ dopado con CuO, se obtiene impregnando el SnO₂ en polvo con una sal de Cu (generalmente acetato de cobre).

Otra técnica empleada para realizar el dopado, con CuO, en otros trabajos, es por *spray pyrolysis* [7]. El interés de esta técnica llevó a desarrollarla y ponerla a punto, previamente, en el laboratorio DEINSO-UNIDDEF-CITEDEF. Se implementó utilizando el equipo de *spray pyrolysis* descrito en el *Capítulo II*. Se preparó una solución 0.5M de SnCl₂.2H₂O en

etanol absoluto y se le agregó un 5%wt. de acetato de cobre. Se aplicó el *spray* sobre un sustrato calefaccionado a 400°C, utilizando como gas *carrier* una corriente de aire analítico cero (de la marca Lynde) para evitar el arrastre de contaminantes. Posteriormente, se caracterizó el depósito por SEM, en el Laboratorio de Microscopía y Microespectroscopía (IFIBA) con un equipo Confocal Olympus FluoView1000.

De acuerdo con los resultados obtenidos (**Figuras 4.5**) se observó que el tamaño de cristalita, dependía fuertemente de las condiciones experimentales, principalmente, de la temperatura a la cual se encontraba el sustrato. Por otra parte, el *spray* genera un crecimiento cristalino aleatorio (random), con lo cual la película depositada no es homogénea y de espesor constante como lo es un depósito por *sol-gel* seguido de *dip-coating* o *spin-coating*. Este resultado no se considera favorable para desarrollar un sensor de alta precisión.

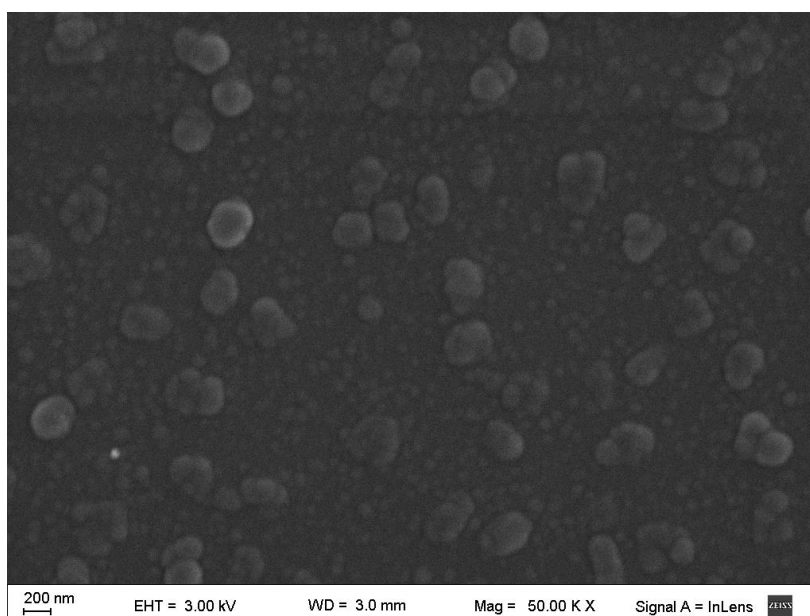


Figura 4.5: Micrografía SEM del SnO₂ dopado con 5%wt. de Cu por la técnica de *spray pyrolysis*. No se observa una superficie homogénea.

4.2.1.2 Técnica novedosa de dopado

Según el estudio bibliográfico realizado, ninguna técnica de dopado encontrada en la literatura, ofrece los resultados deseados para obtener un material (en película delgada), homogéneo y nanocristalino, que garantice la fabricación de un sensor altamente sensible y selectivo, utilizando el equipamiento disponible. Por este motivo, se diseñó y se desarrolló una técnica propia de dopado, hasta el momento no reportada en la bibliografía. El nuevo desarrollo resultó sencillo de implementar y económico, lo cual la hace interesante para una fabricación del dispositivo en pequeña y mediana escala.

El dopado de las películas delgadas, se realiza por *sol-gel* y *dip-coating*. Para optimizar la técnica y encontrar las condiciones de síntesis, se implementaron dos variantes las que se identificaron como técnica Cu I y técnica Cu II.

I. Técnica Cu I

Consiste en preparar una solución 0,5 M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto, agregando un porcentaje en peso de CuCl₂·2H₂O (dopante). La mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente hasta disolver todo el sólido. Como resultado se obtiene una solución ligeramente turbia. Luego se coloca en baño termostático a 80°C por 4h con agitación constante. Transcurrido el tiempo, se retira del baño y se deja reposar toda la noche a temperatura ambiente. Resulta una solución transparente levemente turbia, por lo que, se agita por 4h a temperatura ambiente en un vaso de precipitados. Se obtiene, después de un cierto tiempo, una solución cristalina de color verdoso.

II. Técnica Cu II

Se prepara una solución 0,5 M de SnCl₂·2H₂O en etanol absoluto. La solución se agita hasta disolución total hasta obtener un líquido transparente. Luego se coloca en baño termostático a 80°C con agitación constante por 4h. Por último, se le agrega a la solución un

porcentaje en el peso deseado de CuCl₂·2H₂O. Es importante realizar el agregado de la sal poco a poco, a temperatura ambiente y con agitación constante. Como resultado se obtiene una solución incolora y transparente.

Las soluciones obtenidas, tanto por la técnica Cul como por la técnica Cull, se depositan, por *dip-coating*, sobre un sustrato, formando un sistema multicapas, el tratamiento térmico genera la descomposición del precursor, dando lugar a la formación del SnO₂ dopado con CuO (ver el procedimiento detallado en el *Capítulo II*).

Para estudiar en detalle las propiedades de las películas obtenidas, se realizó su caracterización por DRX, SEM-EDS y GISAXS.

4.2.1.3 Caracterización del sistema CuO-SnO₂ por Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X, es utilizada para estudiar la estructura cristalina de los materiales sólidos y, en materiales nanocristalinos, permite calcular el tamaño promedio de cristalita (aplicando la ecuación de Scherrer). El ensayo se realizó en el Laboratorio de Cristalografía Aplicada de la UNSAM, con un equipo Malvern Panalytical Empyrean.

Se analizó un sistema multicapas, compuesto por tres capas superpuestas de SnO₂ dopado con un 5%wt. de CuO, depositado sobre un sustrato de Si (001). Se evaluó la cristalinidad de las películas y se reconoció la estructura cristalina tipo rutilo tetragonal del SnO₂. Se obtuvo un pico de gran intensidad (en un valor aproximado de $2\theta = 70^\circ$), correspondiente al sustrato. Los picos de Difracción de Rayos X correspondientes al CuO no se visualizan porque la concentración del mismo se encuentra dentro del límite de detección del método. Se calculó el tamaño promedio de cristalita de SnO₂ (con la ecuación de Scherrer) y se obtuvo un valor promedio de (6,99±0,21) nm (ver **Anexo ii**). En la **Figura 4.6** se presenta el difractograma obtenido, donde se compara con el patrón de SnO₂.

Con este estudio, se comprobó que el dopado del SnO₂ con un 5%wt. de CuO, utilizando la técnica propuesta de dopado no afecta la cristalinidad del material de base y no se modifica su tamaño de cristalita, comparado con el del mismo material (SnO₂) sin dopar, lo cual es favorable para la construcción de un sensor de H₂S (g) altamente sensible.

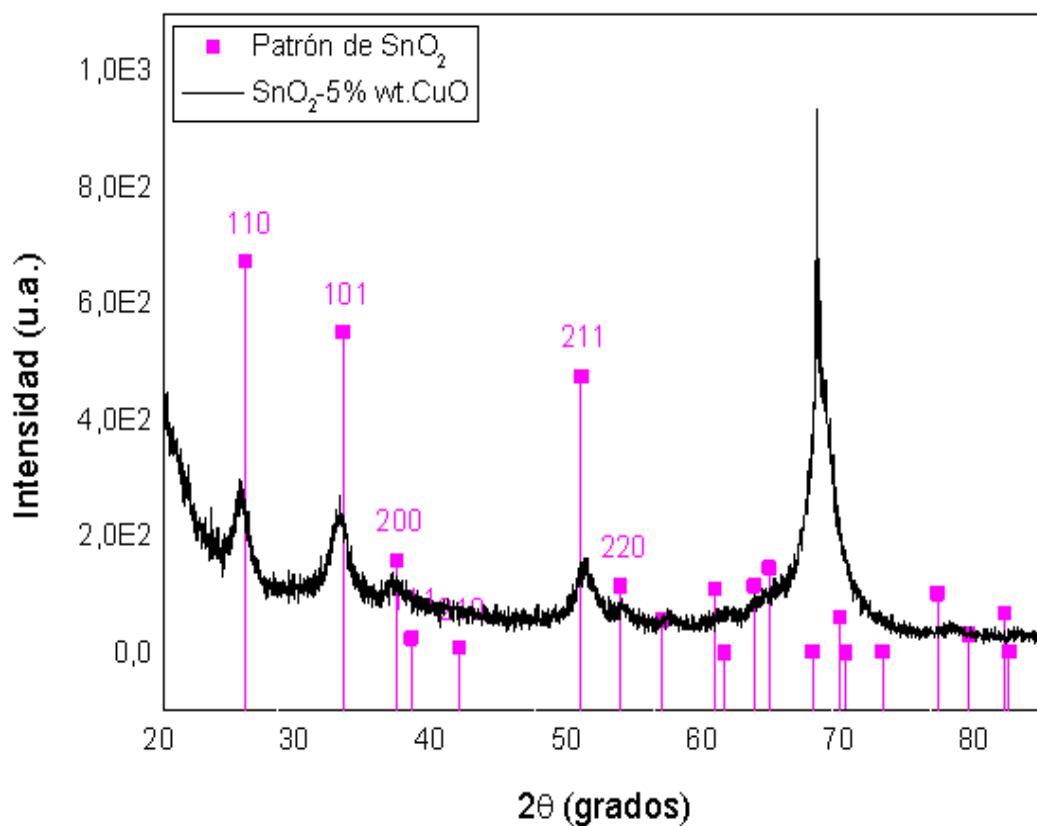


Figura 4.6: Resultados obtenidos de Difracción de Rayos X de un sistema multicapas formado por 3 capas superpuestas de SnO₂ dopado con un 5%wt. de CuO.

4.2.1.4 Caracterización del sistema CuO-SnO₂ por Microscopía Electrónica de Barrido combinada con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (SEM-EDS)

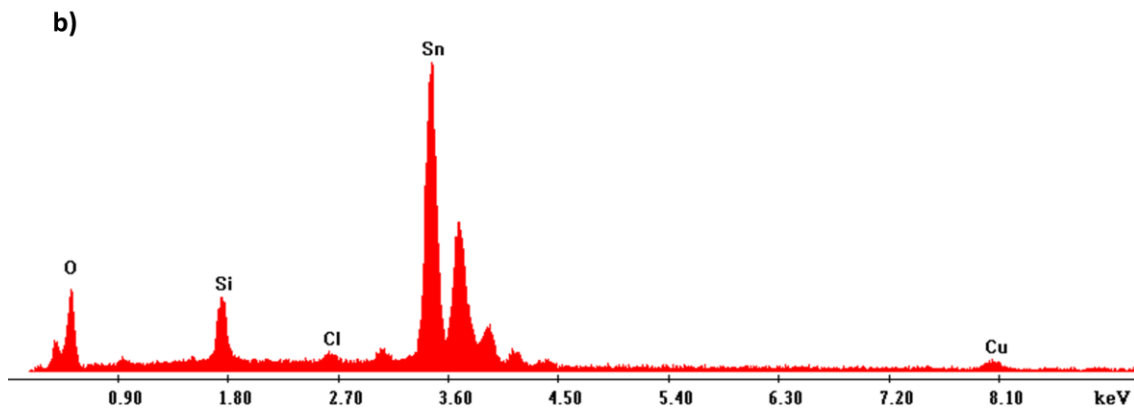
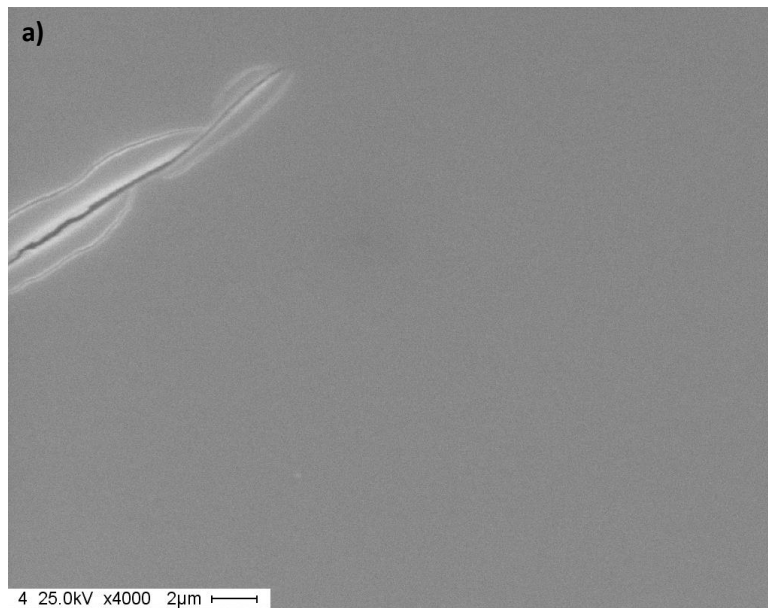
La caracterización por SEM-EDS se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica (INTI–Departamento de Mecánica) con un equipo marca Philips modelo SEM 505.

Las muestras analizadas se describen en la **Tabla 4.3**. Se prepararon distintas muestras utilizando la **técnica Cu I** y la **técnica Cu II** de dopado. Se realizó un análisis cualitativo de la composición elemental de las películas por EDS. La concentración de dopante se mantuvo fija en un 5%wt.

Tabla 4.3: Muestras analizadas por SEM y EDS

<i>Tipo de muestra</i>	<i>Técnica de dopado</i>	<i>Concentración de dopante</i>	<i>Número de capas</i>	<i>Tipo de sustrato</i>
M1CuII	Técnica CuII	5%wt.	3	Silicio
M2CuI	Técnica CuI	5%wt.	3	Silicio

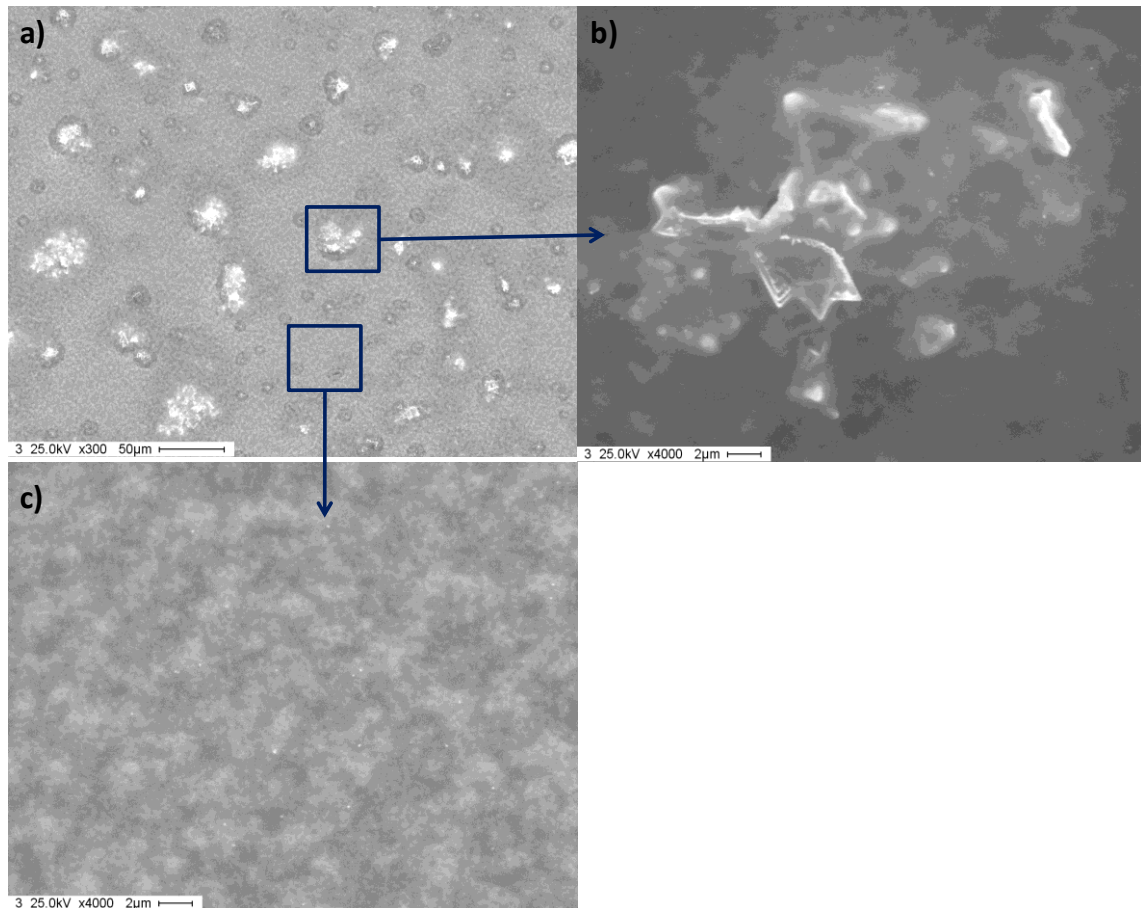
Los resultados de estas caracterizaciones permitieron comprobar que la **técnica Cu I** es adecuada para obtener una superficie homogénea, con un tamaño de grano también homogéneo (**Figura 4.7 a**). Se pudo verificar por EDS, que el proceso *sol-gel* genera una red con el Sn y el Cu distribuidos homogéneamente en toda la superficie (**Figura 4.7 b**).



Figuras 4.7: **a)** Micrografía de las muestras M2CuI. Se observa una superficie homogénea con cristales de tamaño también homogéneo. **b)** el análisis EDS muestra que la superficie está compuesta de Sn y Cu en menor proporción como se esperaba.

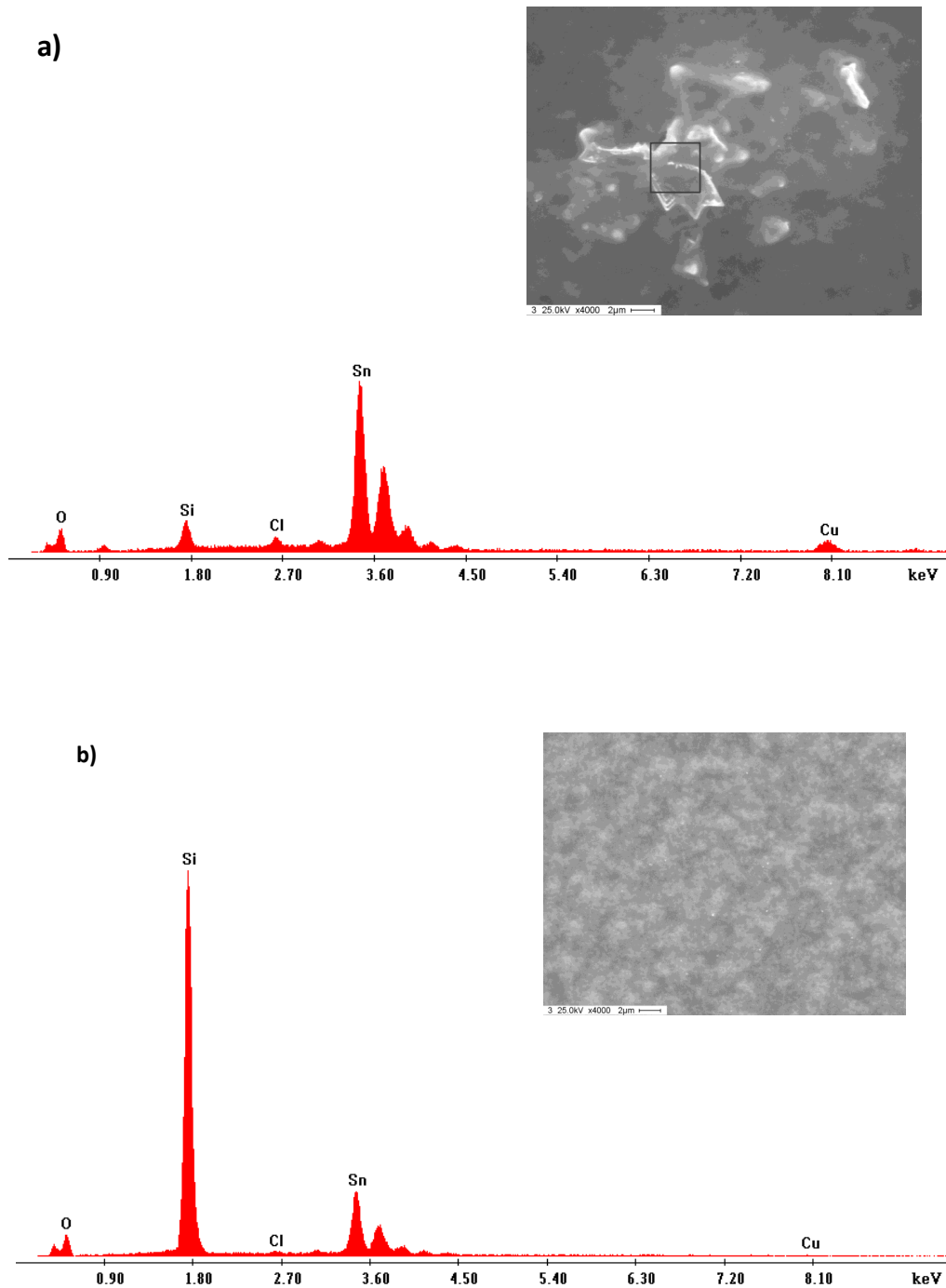
Por otra parte, se demostró que la **técnica Cu II** genera superficies no homogéneas, en las cuales el CuO se encuentra distribuido en forma de

cúmulos cristalinos, con un aumento en el tamaño cristalino (**Figuras 4.8 a, b y c**).



Figuras 4.8: Micrografías de las muestras M1Cull. **a)** se observa una superficie no homogénea, con aglomeración de cristales. **b)** ampliación de un aglomerado cristalino. **c)** ampliación de la zona donde no hay aglomeración cristalina.

El análisis EDS confirmó que el Cu se encuentra aglomerado, formando islas de cristales, distribuidos por toda la superficie (**Figuras 4.9 a y b**). Como ocurre cuando se aplican otras técnicas de dopado, por ejemplo: la impregnación de un polvo de SnO₂ con una sal de cobre [4].



Figuras 4.9: a) Análisis EDS de los cristales aglomerados correspondiente a la Figura 4.8 b. Se observa la presencia mayoritaria del Sn mientras que el Cu está en menor proporción. b) análisis EDS de la zona sin aglomeración cristalina. No se detecta Cu.

Estos resultados llevan a pensar que la **técnica Cu I** es ventajosa para la obtención de la película de dióxido de estaño dopada con Cu con las propiedades deseables de homogeneidad para sensor H₂S (g) con una alta sensibilidad y selectividad. Dicha aseveración será demostrada más adelante con los resultados de sensibilidad y selectividad del sensor de H₂S (g) construido.

4.2 Conclusiones

- El dopado del SnO₂ con CuO, aumenta la sensibilidad y la selectividad del sensor para la detección en bajas concentraciones (ppm) de H₂S (g) en aire. La técnica de dopado utilizada y la concentración de dopante son claves para la obtención de un sensor de alta sensibilidad. De acuerdo con los resultados obtenidos, se determinó una máxima sensibilidad en los sensores construidos con SnO₂ dopados con CuO en una proporción del 5%wt.
- Se implementó la técnica de dopado por *spray pyrolysis* y se caracterizó el material obtenido. Los resultados llevaron a descartar esta técnica de dopado ya que el material obtenido no resulta homogéneo.
- Se diseñó y se puso a punto una nueva técnica de dopado, no reportada en la bibliografía, que permite obtener películas delgadas superpuestas de SnO₂ nanocrystalino dopado con una concentración controlada de CuO nanocrystalino, de aspecto homogéneo.
- El dopado se realiza por *sol-gel* y *dip-coating* siguiendo dos procedimientos diferentes: la **técnica Cu I** y la **técnica Cu II**. Se caracterizaron las muestras obtenidas (MCuI y MCuII, respectivamente) por SEM-EDS: se observó una diferencia entre la muestra MCuI y MCuII. La MCuI presenta una superficie lisa, homogénea y de carácter cristalino, donde el CuO se encuentra distribuido por toda la superficie. Las muestras MCuII presentan aglomerados cristalinos de CuO.

- Por DRX se analizó la cristalinidad de las películas y se calculó el tamaño promedio de cristalita. Se observó, en ambas muestras, la estructura de rutilo tetragonal correspondiente al SnO₂, sin identificarse el CuO dado que su concentración está en el límite de detección de la técnica. Se calculó un tamaño promedio de cristalita del SnO₂ de (6,99±0,21) nm. Como se explicó en el *Capítulo I*, el uso de materiales nanocristalinos mejora la sensibilidad del sensor porque al disminuir el tamaño de grano, aumenta la superficie de contacto y la superficie de adsorción del gas. Por otra parte, aumenta la densidad de bordes de grano, lo cual acelera la difusión del gas a través de los bordes de grano del material. La concentración de dopante se encuentra por debajo del límite de detección del método, por eso no se observó una diferencia significativa entre la caracterización del SnO₂ puro y del dopado con un 5%wt. de CuO.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la técnica MCuI es más adecuada para la obtención de un sensor de H₂S (g) en aire, de alta sensibilidad, ya que permite obtener superficies lisas y homogéneas, donde el dopante (CuO) se encuentra homogéneamente distribuido en la red de SnO₂ nanocristalino. Esta conclusión se confirma con los resultados de sensibilidad que se presentan en el *Capítulo V*.
- En el **Anexo i** se resumen los resultados obtenidos en las distintas caracterizaciones del SnO₂ puro y dopado.

4.3 Referencias

- [1] N. Yamazoe, *New approaches for improving semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators B 5, 7-19, (1991).
- [2] Y. Lia, Y. Zhang, S. Cui, Y. Ding, J. Tang, R. Zhang, *Electronic Structure and Optical Properties of Oxygen Vacancy and Ag-Doped SnO₂ Sensors*, Chemical Engineering Transactions, Vol. 51, pp 1285-1290, ISBN 978-88-95608-43-3; ISSN 2283-9216, (2016).

- [3] J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, N. Yamazoe, *CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S*, *Sensors and Actuators B* 9, 197-203, (1992).

- [4] J. Liu, X. Huang, W. Liu, Z. Jiao, W. Chao, Z. Zhou, Z. Yu, *H₂S detection sensing characteristic of CuO / SnO₂ sensor*, *Sensors*, 3, 110-118, (2003).

- [5] A. Ayesh, A. Alyafei, R. Anjum, R. Mohamed, M. Buharb, B. Salah, M. El-Muraikhi, *Production of sensitive gas sensors using CuO/ SnO₂ nanoparticles*, *Applied Physics A*, 125:550, (2019).

- [6] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Improvement of Copper Oxide-Tin Oxide Sensor for Dilute Hydrogen Sulfide*, *J. MATER. CHEM.*, 4(8), 1259-1262, (1994).

- [7] M.N. Rumyantseva, M. Labeau, J.P. Senateur, G. Delabouglise, M.N. Boulova, A.M. Gaskov, *Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H₂S*, *Materials Science and Engineering B4*, pp. 228-234, (1996).

Capítulo V

Desarrollo de un sensor de alta sensibilidad para la detección de H₂S (g) en aire

5.1 Introducción

5.1.1 *Propiedades físico-químicas del H₂S (g)*

El sulfuro de hidrógeno es un gas que pertenece a la familia de los hidrácidos (es un compuesto binario, ácido, en el que el hidrógeno está unido a un no metal del grupo 7A o un elemento diferente del oxígeno del grupo 6A de la Tabla Periódica de los elementos, en este caso: azufre), su fórmula molecular es H₂S. Es un gas más pesado que el aire, inflamable, incoloro, tóxico y odorífero: su olor característico es el de la materia orgánica en descomposición. En altas concentraciones puede llegar a ser venenoso. Generalmente, la nariz humana, puede detectar el olor a bajas concentraciones en el aire, entre (0,0005-0,3) partes por millón (ppm). Sin embargo, en mayores concentraciones, una persona puede perder la capacidad para olerlo. Esto puede hacer al ácido sulfhídrico muy peligroso.

Otra característica físico-química de este gas es muy corrosivo, por lo cual reacciona con muchos elementos metálicos tales como el hierro, cobre, acero y latón, con lo cual, resulta un problema importante en la industria metalúrgica.

Es un gas que, en contacto con sustancias tales como, trifloruro de cloro, pentafloruro de bromo o difloruro de oxígeno, hace explosión. En

presencia de óxidos metálicos y peróxidos, tales como peróxido de bario, trióxido de cromo y dióxido de plomo, genera combustión.

Expuesto al medio ambiente se transforma en dióxido de azufre (SO₂) y ácido sulfúrico (H₂SO₄), generando la lluvia ácida.

El ácido sulfhídrico se presenta en forma natural y como producto de actividades humanas. Su control y detección temprana resultan muy importantes debido a los efectos que tiene, no sólo sobre el ser humano, sino también en la corrosión de estructuras metálicas y no metálicas.

A continuación en la **Tabla 5.1** se detallan las principales propiedades físicas y químicas del ácido sulfhídrico.

Tabla 5.1: Propiedades físicas y químicas del H₂S (g)

<i>Propiedad</i>	<i>Magnitud</i>
Masa molar	34,08 g/mol
Punto de fusión	191 K (-82 °C)
Densidad	1.363 g/dm ³
Punto de ebullición	213 K (-60 °C)
Acidez	6,98 pKa ₁ (a 20 °C) [1]
Solubilidad en agua	0,5g/100ml (a 20 °C)
Momento dipolar	0.97 D

El ácido sulfhídrico es liberado principalmente en forma de gas que se dispersa en el aire. Sin embargo, en algunas ocasiones, puede ser liberado como el residuo líquido de una industria o como resultado de un evento natural. Cuando se libera en forma de gas, permanece en la atmósfera hasta durante un promedio de 18 horas. En este período, el ácido sulfhídrico puede transformarse a anhídrido sulfuroso y en ácido sulfúrico.

5.1.2 Recomendaciones y límites de exposición al gas

Si bien el H₂S (g) emite un notorio olor a huevo podrido, el olfato puede acostumbrarse y desensibilizarse rápidamente, por lo que los dispositivos de detección son la mejor manera y la única, de identificar y monitorear los niveles de exposición.

Para determinar los límites de exposición y los niveles tóxicos, se toma como referencia las recomendaciones de la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA, EE.UU.), el Instituto de Salud y Seguridad Ocupacional de USA (NIOSH, EE.UU.) y la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH, EE.UU.), entre otros, estando consideradas estas instituciones por la Legislación Argentina.

Los reglamentos y recomendaciones pueden ser expresados como “niveles que no deben excederse”, en otras palabras, niveles de la sustancia tóxica en el aire, agua, suelo o alimentos que no sobrepasen los niveles críticos, que se basan, generalmente, en niveles que afectan a los animales. Estos niveles luego se ajustan para la protección de seres humanos. En algunas ocasiones, éstos difieren entre los de las organizaciones federales debido a las diferentes duraciones de exposición (por ejemplo, una jornada de 8 horas al día o de 24 horas al día), el uso de diferentes estudios en animales u otros factores.

Los límites permitidos de exposición establecidos por OSHA para el H₂S (g), es de 10 partes por millón (ppm), como una exposición promedio para un

día de trabajo de ocho horas. OSHA también permite un límite de exposición a corto plazo ligeramente superior de 15 partes por millón (ppm) durante no más de 15 minutos [2].

NIOSH ha recomendado una concentración máxima para el nivel de exposición al H₂S (g) en aire de 10 partes por millón (ppm) o 15 miligramos por metro cúbico (mg/m³). La especificación de concentración máxima significa que nunca debería excederse este nivel de exposición [3]. La ACGIH también ha publicado recomendaciones de exposición para el H₂S (g). Estos límites son idénticos a los establecidos por OSHA; un promedio de 10 partes por millón (ppm) para un día laboral de ocho horas, así como un límite de exposición a corto plazo ligeramente superior de 15 partes por millón (ppm) durante 15 minutos [4].

Podemos concluir que existe una coincidencia entre los distintos organismos, en que el H₂S (g) tiene un límite de exposición ponderado en el tiempo (TWA, sigla en inglés de: Time-Weighted Average) de 10 partes por millón (ppm) y un límite de exposición a corto plazo (STEL, sigla en inglés de: Short Time Exposure Limit) de 15 partes por millón (ppm). El Peligro Inmediato para la Vida y la Salud (IDLH, sigla en inglés de: Immediately Dangerous to Life and Health) se produce a 100 ppm de H₂S (g) en aire, de acuerdo con NIOSH.

Para la Legislación Argentina (Resolución 295/03) también la Concentración Máxima Permisible ponderada en el tiempo (CMP) y la Concentración Máxima Permisible para Cortos Períodos de Tiempo (CMP-CPT), son respectivamente a 10 y 15 (ppm), respectivamente y, estos valores adoptados están propuestos a modificación, por lo que podrían ser más bajos en el futuro [5].

5.1.3. Dispositivos de monitoreo de gas sulfhídrico en ambientes laborales

Las prácticas de monitoreo y detección de H₂S (g) varían según la industria y el país en el cual se realicen. De una manera u otra, muchos tipos de equipos de monitorización de gases pueden recopilar los datos de concentración de gases de manera continua desde una posición fija en una zona monitorizada. En algunos casos el registro de datos es una función integrada en el equipo de monitorización. En otros casos, el detector puede conectarse a una computadora (PC) interconectada que cuenta con un *software* que recopila y analiza los datos, como es el caso del sensor que se presenta en esta tesis.

Los métodos predominantes de detección y monitorización en el puesto de trabajo incluyen sensores de gases que detectan la concentración de gas sulfhídrico en el ambiente y dispositivos de seguridad individuales que monitorean los niveles de gas sulfhídrico al que se encuentra expuesto el trabajador. Dichos equipos deben contar con la sensibilidad y la precisión que exigen las nuevas y más exigentes disposiciones de la ACIGH para el H₂S (g).

5.1.4 Desarrollo de un sensor de H₂S (g), de alta sensibilidad, construido con nanomateriales

En este trabajo de Tesis, se realizó el estudio y desarrollo de un sensor de tipo resistivo, para detectar H₂S (g), que cumpliera con las exigencias de los organismos reguladores (OSHA, NIOSH, ACIGH y la Resolución 295/03 de la Legislación Argentina).

El sensor es construido aplicando técnicas, modernas y novedosas, de síntesis y dopado de materiales nanocristalinos, formando un sistema multicapas de películas delgadas, montado sobre un dispositivo de medición microcontrolado, modular y transportable que utiliza una estructura de doble

meandro y doble propósito: alternativamente, conectados los meandros en serie, la estructura funciona como calefactor de temperatura controlable y, aislados, se utilizan como electrodos de contacto para el sensor de película delgada, depositado sobre dichos meandros. Esto permite optimizar la temperatura de trabajo y los tiempos de conmutación adecuados para cada tipo de medición (la descripción del sustrato microcontrolado, construido totalmente en el grupo, se detalla en el *Capítulo VI*).

La ventaja del sensor desarrollado es que puede fabricarse, en principio, en pequeña y mediana escala, con materiales y equipamiento de fácil adquisición y bajo costo. De esta forma, mediante una transferencia de tecnología, se puede aspirar a una fabricación nacional, disminuyendo notablemente el costo de los dispositivos que, actualmente, sólo se importan.

5.1.4.1 Sensor de gas sulfhídrico como dispositivo de diagnóstico médico

Consideremos al principio, en este párrafo, un poco de la historia previa de sensores del gas H_2S en aire que no llenaban las necesidades del dispositivo solicitado por Y-TEC. En 1993, Yamazoe et al. [6] después de obtener sensores de films delgados de seguridad contruidos con CuO-SnO_2 que detectaban, aproximadamente, 50 ppm de H_2S (g) en aire pensaron en la posibilidad de obtener un sensor biológico si es que podían disminuir el espesor de los films delgados. Los autores trabajaban con espesores de films de alrededor de 40nm. No se encontraron en la literatura trabajos de estos autores posteriores al citado. Más tarde en 2003, A. Khana et al. reportaron el crecimiento y la caracterización de películas delgadas de SnO_2 dopadas con CuO , crecidas por la técnica de evaporación térmica con el objeto de desarrollar un sensor de seguridad que detectara entre 10 y 20 ppm a una temperatura de operación consideradamente menor de 200°C [7]. A. Khana lograron estos resultados para un sensor de seguridad ambiental que probaron

exitosamente durante 3 años; los datos sobre el dopado del SnO₂ son distintos de los empleados en este trabajo y Khana et al. sólo mencionan la posibilidad de un sensor biológico. Tampoco en este caso, se encontraron datos sobre la construcción de un sensor de este tipo para uso médico. La medición de H₂S (g) en el aliento permitiría detectar enfermedades hepáticas. La autora de este trabajo de Tesis y del equipo asociado del DEINSO-UNIDEF-CITEDEF, consideran la posibilidad de construir y caracterizar en un futuro cercano, un sensor de uso médico construido con láminas delgadas (en este caso, de un espesor mucho menor que el del empleado por los autores citados más arriba). Sobre la base de las primeras mediciones realizadas en nuestro laboratorio que podrían conducir al sensor biológico se informa sobre el tema y que ya existe una patente en trámite (aunque este trabajo no forma parte de esta Tesis). Sin embargo, lo informamos como una consecuencia del trabajo desarrollado en la Tesis ya que se han obtenido curvas de sensibilidad que señalan que el material SnO₂ dopado con CuO mediante la **Técnica Cul** (puesta a punto en la Tesis) permitió mostrar curvas de concentración de H₂S (g) en aire de 100 ppm, a temperaturas de operación cercanas a la del ambiente, como las que se muestran en las **Figuras 5.1, 5.2 y 5.3**.

Sobre esta base, si se logra disminuir el nivel de detección a 5 ppm o menos, a temperaturas de operación entre 30°C y 65°C, estaríamos en condiciones óptimas para la detección del H₂S (g) en el aliento expelido por ejemplo, en el caso de enfermedades hepáticas. Además, habría que tener en cuenta algunos estudios complementarios, que sería necesario desarrollar en el caso de los sensores de uso médico, tales como: **a)** posibilidad de mantener una sensibilidad mayor con una temperatura todavía menor y **b)** que la medición de sensibilidad no fuera de H₂S (g) en aire (de la atmósfera) sino en el aire húmedo de la boca. Teniendo en cuenta lo mencionado, la construcción de un sensor para medir menos de 5 ppm en aliento humano se puede considerar factible y está siendo estudiado en los planes futuros del DEINSO.

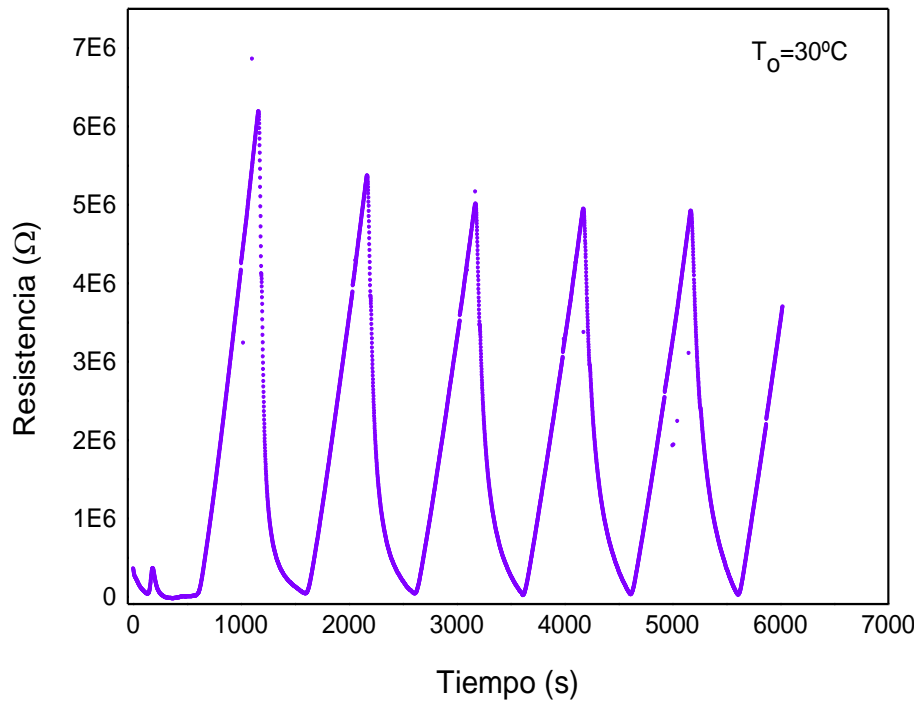


Figura 5.1: Cambio de la resistencia eléctrica del sensor expuesto a ciclos alternados de H_2S (g) en aire/aire puro, a una temperatura de 30°C .

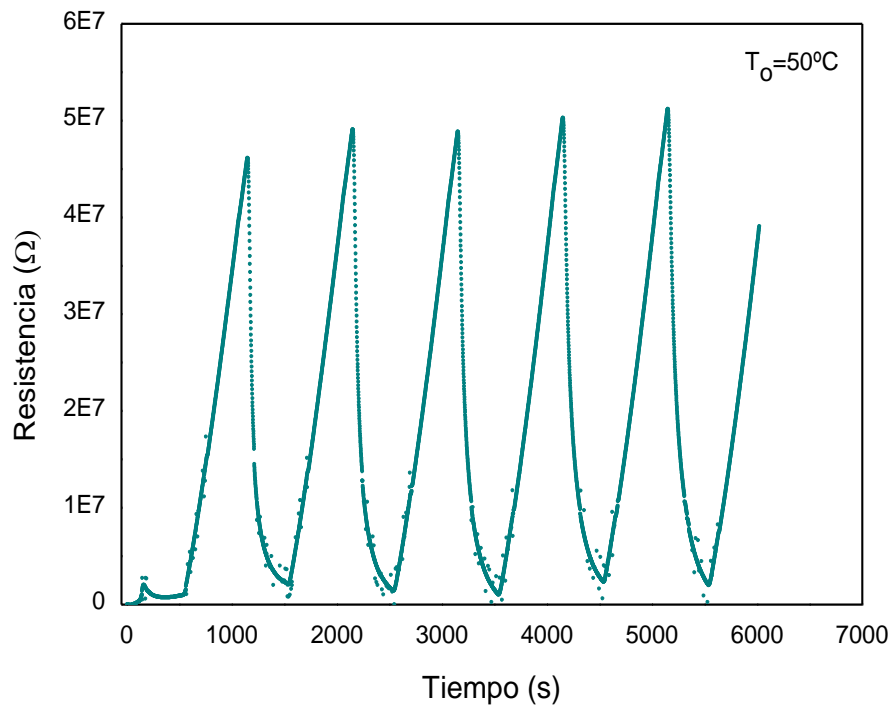


Figura 5.2: Cambio de la resistencia eléctrica del sensor expuesto a ciclos alternados de H_2S (g) en aire/aire puro, a una temperatura de 50°C .

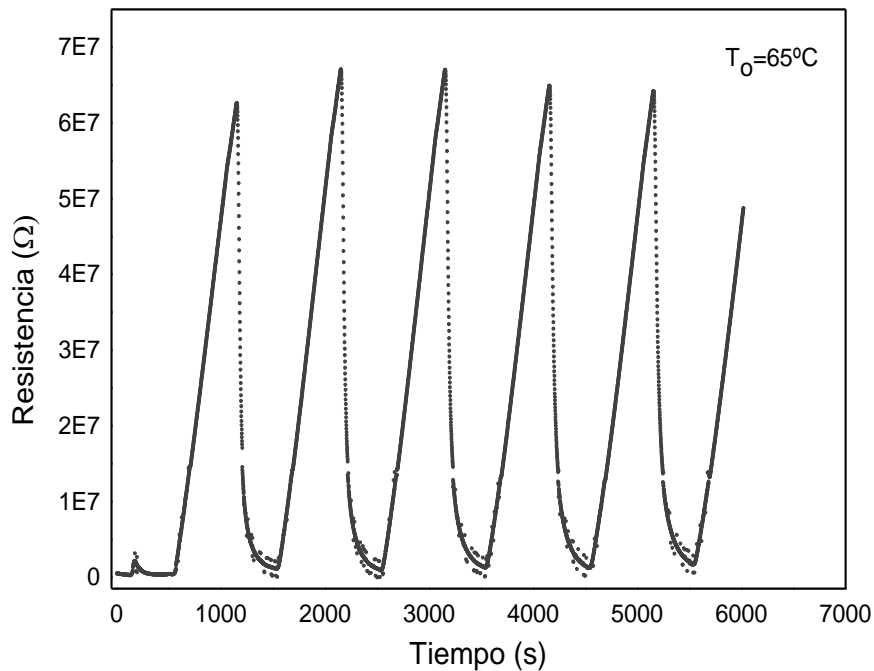


Figura 5.3: Cambio de la resistencia eléctrica del sensor expuesto a ciclos alternados de H₂S (g) en aire/aire puro, a una temperatura de 65°C.

5.2 Parte experimental

5.2.1 Mediciones de resistencia y resistividad eléctrica

El parámetro medible de los sensores es el cambio de resistencia eléctrica cuando el sensor entra en contacto con el H₂S (g). Particularmente, el trabajo consiste en realizar mediciones eléctricas en una película delgada de material semiconductor, dopado, depositado sobre un sustrato aislante. Para eso es necesario hacer circular una intensidad de corriente eléctrica constante. Esto implica realizar contactos eléctricos con la menor “resistencia de contacto posible” de manera que su propia resistencia no enmascare el valor de la resistencia a medir. Luego se mide la caída de tensión (en Voltios) sobre los contactos, la resistencia resultante será (**Ecuación 5.1**):

$$\text{Resistencia } [\Omega] = \text{diferencia de potencial [V]} / \text{corriente [A]} \quad (5.1)$$

En el caso de que la resistencia a medir tenga valores muy bajos, comparables con los de la resistencia de los contactos, será necesario utilizar el método llamado “de cuatro puntas” o método de Kelvin, el cual consiste en utilizar dos contactos para introducir la corriente y otros dos para medir la tensión. En el caso más simple, con los cuatro contactos en una misma línea, se realizan los dos contactos para introducir la corriente, en los extremos de la película y los dos contactos para medir la tensión, se hacen hacia el centro de la película entre los dos contactos de corriente. Esto hace que, al no circular corriente por los contactos de medición de tensión, la caída de tensión en éstos es cero y no interfiere en la medición.

En nuestro caso, se trata de mediciones de alta resistencia y con corrientes muy bajas, por lo tanto, las resistencias de contacto y sus caídas de tensión, son despreciables frente al valor de la resistencia y la tensión a medir por lo que optamos medir con dos contactos. Sin embargo, al medir resistencias de valores muy altos, se debe tener en cuenta que juega un papel muy importante la resistencia interna del voltímetro utilizado por lo que, en este caso, se utiliza un electrómetro con valores de resistencia interna del orden de los teraohms. Si la resistencia del voltímetro fuera baja (cercana a la resistencia a medir), parte de la corriente insertada a esta última, circularía por el voltímetro y falsearía los datos de la medición.

En el caso de mediciones de resistividad, se debe tener en cuenta lo antes expuesto pero, la resistencia a medir, debe tener dimensiones: (largo l , ancho a y espesor e) conocidos de manera que, con el valor medido de resistencia, se pueda calcular la resistividad con la fórmula (**Ecuación 5.2**)

$$\text{Resistividad}[\rho] = \text{Resistencia} \cdot a \cdot e / l \quad (5.2)$$

5.2.2 **Parámetros del sensor: temperatura óptima de operación (T_o) y sensibilidad (S)**

La temperatura a la cual se realiza el sensado es otro parámetro importante y tiene gran influencia en la sensibilidad de los sensores. La temperatura modifica las propiedades físicas de los semiconductores y de cualquier reacción que tenga lugar en la superficie de los mismos, como así también, la concentración de especies adsorbidas en la superficie. Por otra parte, las propiedades relacionadas con los procesos que ocurren en la superficie, tanto las propiedades dinámicas (por ejemplo: tiempo de respuesta y de recuperación) como las estáticas, también dependen de la temperatura a la cual se trabaja (T_o). Siempre se determina la temperatura del sensor, llamada temperatura de operación (T_o), a la cual la sensibilidad del sensor es máxima.

Para determinar la T_o del sensor de H₂S (g), construido en este trabajo, se diseñó una estrategia experimental en la cual se mantuvieron fijas todas las variables (concentración del gas, concentración de dopante, humedad, caudal de gas, etc.) y se varió sólo la temperatura de operación.

La sensibilidad se calculó aplicando la siguiente fórmula (**Ecuación 5.3**):

$$S = R_{air} / R_{air+gas} \quad (5.3)$$

donde: R_{air} es el valor de resistencia medida cuando el sensor está expuesto a aire puro y $R_{air+gas}$ es el valor de resistencia medida cuando el sensor está expuesto a una mezcla de aire y H₂S (g).

Para comparar los resultados obtenidos, se aplicó la fórmula de sensibilidad relativa (Sr) (**Ecuación 5.4**):

$$Sr = (R_{air} - R_{air+gas}) / R_{air} \quad (5.4)$$

5.3 Mediciones de resistencia eléctrica: procedimiento experimental

Las mediciones de resistencia eléctrica se realizaron en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados para Sensores de Gases del DEINSO-CITEDEF-UNIDEF. El sistema de medición de sensibilidad de los sensores fue diseñado y construido en el laboratorio y está constituido por una fuente de corriente de precisión Keithley 220 y un electrómetro Keithley modelo 6517B para medir la resistencia eléctrica en función de la concentración de gas en aire.

La dosificación de los gases se realiza con un microcontrolador Atmega328 que maneja las electroválvulas de conmutación aire/aire+gas y los reguladores másicos de caudal con los que se ajusta la concentración de dicha mezcla gaseosa. El mismo microcontrolador realiza la temporización de captura de datos del electrómetro.

Los flujos de aire/aire+gas y el sensor están termostatizados en la zona de medición por una placa calefactora alimentada con un regulador PID, basado en otro microcontrolador Atmega328.

Los datos obtenidos son almacenados en una PC para su procesamiento. Todo el software fue desarrollado en el laboratorio y es actualizado permanentemente para adaptarlo a las necesidades y a los cambios que pudieran producirse en el sistema.

Los contactos en la muestra se realizan con pintura de plata de baja temperatura, realizando un tratamiento térmico a 120°C por 15 minutos, para que todo el ligante de la pintura se evapore y no interfiera en las mediciones.

Para observar en forma gráfica los cambios en la resistencia eléctrica, se armaron ciclos en los que se conmuta la circulación de aire sintético (aire sintético cero de la firma Lynde) y de gas H₂S (diluido en aire sintético a distintas concentraciones). Una vez que la muestra se encuentra a la temperatura deseada de operación, se hace circular aire sintético para limpiar todo el circuito y luego se comienza con los ciclos de conmutación de gases, mientras se mide la caída de tensión entre los contactos.

Dado que la resistividad es la variable a tener en cuenta en la medición de la sensibilidad de los sensores de gases y dada la importancia de mediciones precisas de este parámetro, se utilizan los dos instrumentos de alta precisión para medir la resistencia eléctrica de las películas en función de la concentración del gas en aire.

La medición se realiza haciendo circular una corriente constante entre los dos contactos de Ag colocados uno en cada extremo de la película sensible, dada su alta resistencia eléctrica, las resistencias de los contactos de Ag resultan despreciables y no se consideran en la medición, por tal motivo no se utiliza el método de medición de las cuatro puntas. La corriente es generada por la fuente de corriente programable Keithley Modelo 220. Sobre los mismos contactos de Ag, se realiza la medición de la caída de tensión debida a la resistencia de la película sensible, utilizando el Electrómetro Keithley 6517B que permite memorizar los valores de tensión a intervalos regulares de tiempo programados previamente.

Los valores de resistencia de cada medición se obtienen del cociente (ver **Ecuación 5.1**):

$$R = V / I$$

donde: R es la resistencia eléctrica medida en Ohms (Ω), V es la diferencia de potencial medida en Volt (V) e I es la Intensidad de corriente medida en Amper (A).

Por último, se grafican los valores de resistencia eléctrica en función del tiempo y se realizan los cálculos de sensibilidad (ver **Ecuación 5.3**).

5.4 Resultados

5.4.1. Muestras analizadas

Se realizaron las mediciones eléctricas en películas delgadas de SnO₂ dopadas con CuO al 5%wt preparadas con la Técnica **Cul** y con la Técnica

Cull detalladas en el **Capítulo IV**. En la **Tabla 5.2** se detallan las muestras en las que se determinó la sensibilidad y la temperatura óptima de operación.

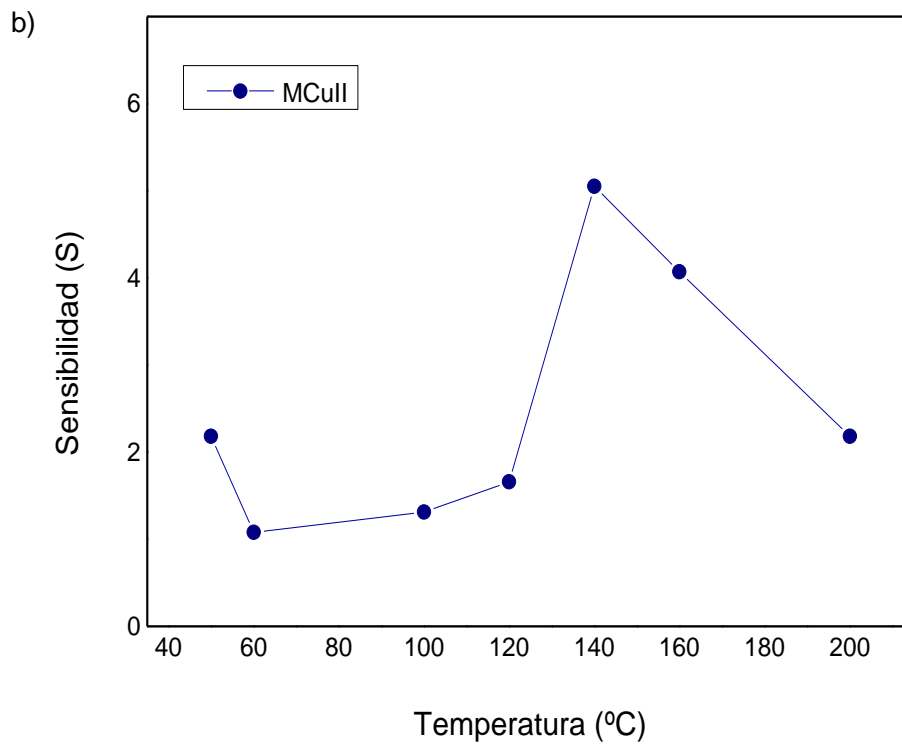
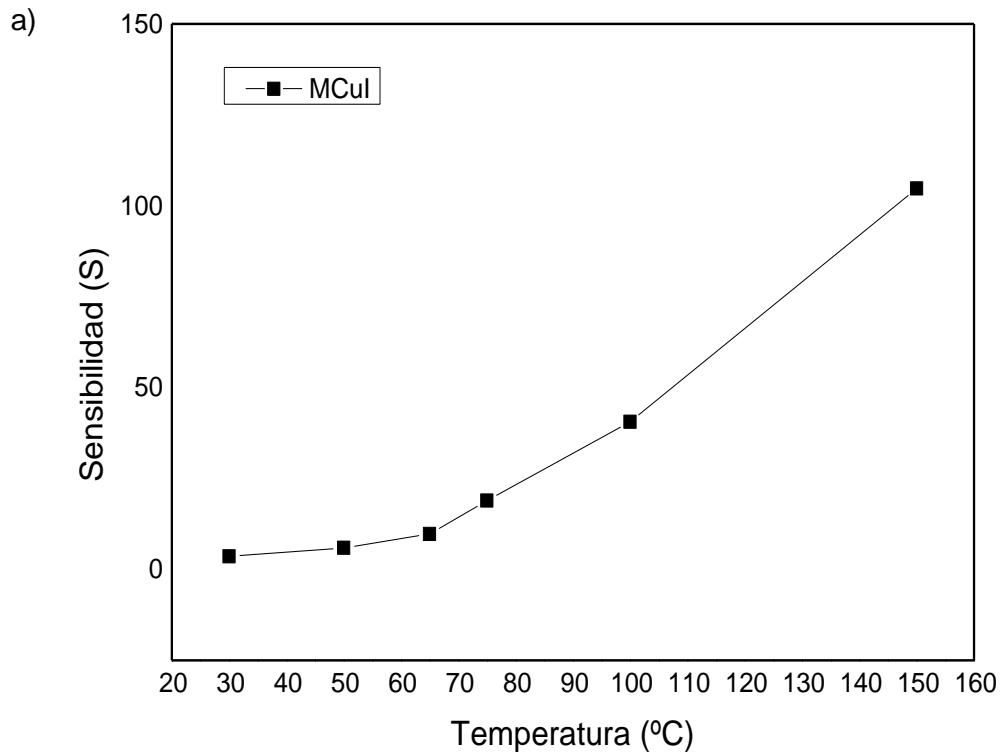
Tabla 5.2: Detalle de las muestras en las que se midieron los cambios de resistencia eléctrica en presencia del H₂S (g) en aire.

Tipo de sensor muestra	Composición de las muestras	Técnica de dopado	Depósito de película delgada	Tipo de sustrato
MCuI	SnO ₂ - 5%wt.CuO	CuI	dip- coating 3 capas	vidrio
MCuII	SnO ₂ - 5%wt.CuO	CuII	dip- coating 3 capas	vidrio

5.4.2. Determinación de la temperatura óptima de operación (T_o)

Para determinar la temperatura de operación (T_o) del sensor, la estrategia de medición consistió en mantener fija la concentración de H₂S (g) en aire y los caudales de gases. Se realizaron mediciones variando la temperatura de operación. Con los resultados obtenidos, se calculó el valor promedio de R_{air} y el valor promedio de $R_{air+gas}$ y se determinó la sensibilidad del sensor para cada temperatura. Los cálculos y los gráficos correspondientes se presentan en el **Anexo iv**.

En la **Figura 5.4**, se representa la sensibilidad en función de la temperatura de operación (T_o) para cada muestra ensayada: de tipos MCuI y MCuII.



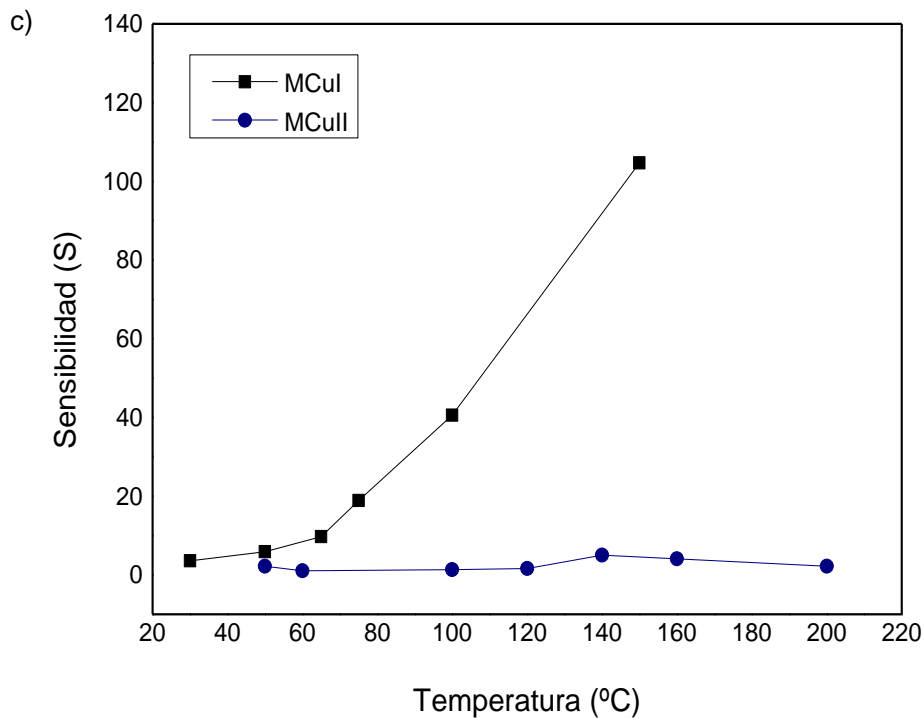


Figura 5.4: **a)** gráfico que representa la sensibilidad (S) en función de la temperatura para el sensor tipo MCul. **b)** gráfico que representa la sensibilidad (S) en función de la temperatura para el sensor tipo MCull. **c)** gráfico de sensibilidad (S) en función de la temperatura donde se comparan ambas muestras.

Se pudo determinar que la T_o es de $140^{\circ}C$ y $150^{\circ}C$ para las muestras de tipo MCull y MCul, respectivamente.

Si bien la T_o para los sensores tipo MCul es levemente mayor que la T_o de los sensores tipo MCull, se puede observar claramente en la **Figura 5.4 c)** que la sensibilidad es mayor para el sensor de tipo MCul que para el sensor de tipo MCull. Por otra parte, se observa una mayor estabilidad eléctrica en los sensores tipo MCul que en los sensores tipo MCull (ver **Anexo iv**).

En la **Figura 5.5** se representa la sensibilidad relativa (Sr) en función de la temperatura, lo cual permite comparar los resultados obtenidos, para ambas muestras (sensores tipo MCuI y MCuII) dentro de la misma escala.

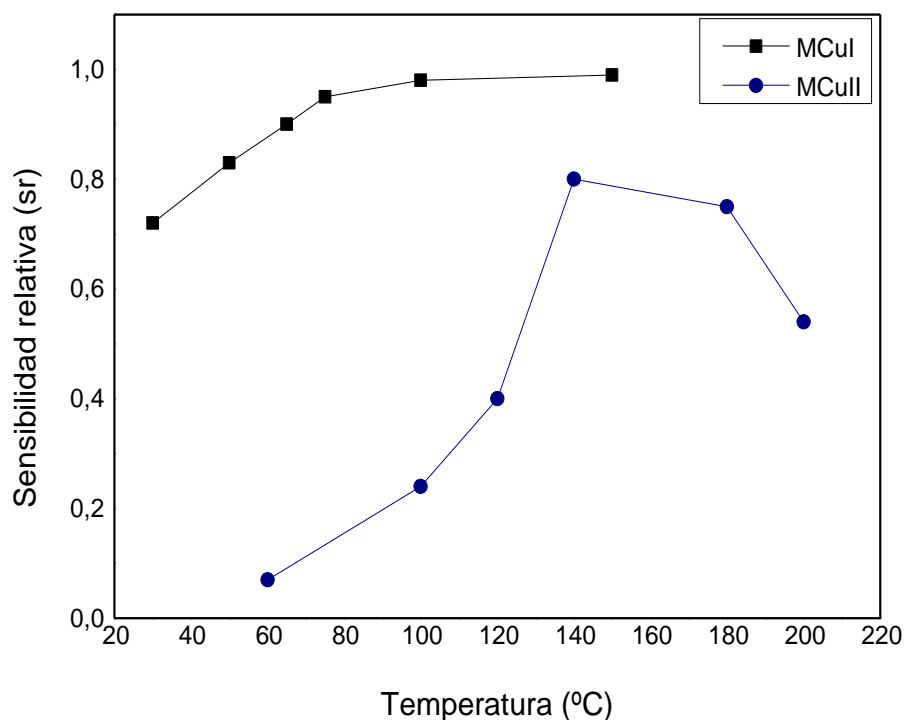


Figura 5.5: gráfico de sensibilidad relativa (Sr) en función de la temperatura, donde se comparan ambos tipos de sensores. Se observa una mayor sensibilidad en el sensor de tipo MCuI.

Por otra parte, se determinó la sensibilidad (S) en función de la concentración de H₂S (g) en aire, a 140°C, para ambos tipos de muestras (**Figura 5.6** y **Figura 5.7**) (ver **Anexo iv**). En los dos casos, se observa un aumento de la sensibilidad a medida que aumenta la concentración de H₂S (g) en aire. Es importante destacar que con el sensor tipo MCuII la menor concentración detectada de H₂S (g) en aire es de 20 ppm.

En la **Figura 5.8 a)**, se observa que la sensibilidad del sensor MCuI es mayor que la sensibilidad del sensor MCuII, como se observó, también, en el

gráfico de la **Figura 5.5**. Como se observó en el **Capítulo IV**, las muestras de tipos MCuI y MCuII presentan diferente microestructura superficial: de acuerdo con las micrografías SEM (**Figura 5.8 b**) se observa una superficie lisa y homogénea para la muestra tipo MCuI mientras que, para la muestra tipo MCuII, se observa una superficie no homogénea, con aglomeración de cristales de mayor tamaño correspondientes a CuO . Se puede inferir que una superficie lisa y homogénea, como la que se obtuvo en la muestra tipo MCuI, mejora la sensibilidad del sensor porque presenta una superficie libre, sin accidentes ni irregularidades y de comportamiento repetible respecto del flujo de gas sobre la misma.

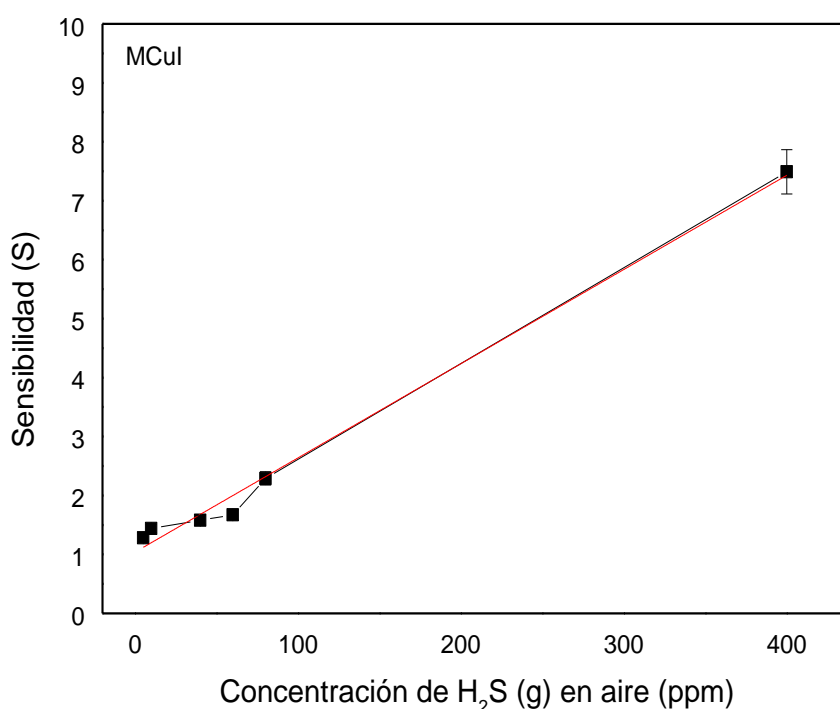


Figura 5.6: Gráfico de sensibilidad (S) en función de la concentración de H_2S (g) en aire de la muestra tipo MCuI.

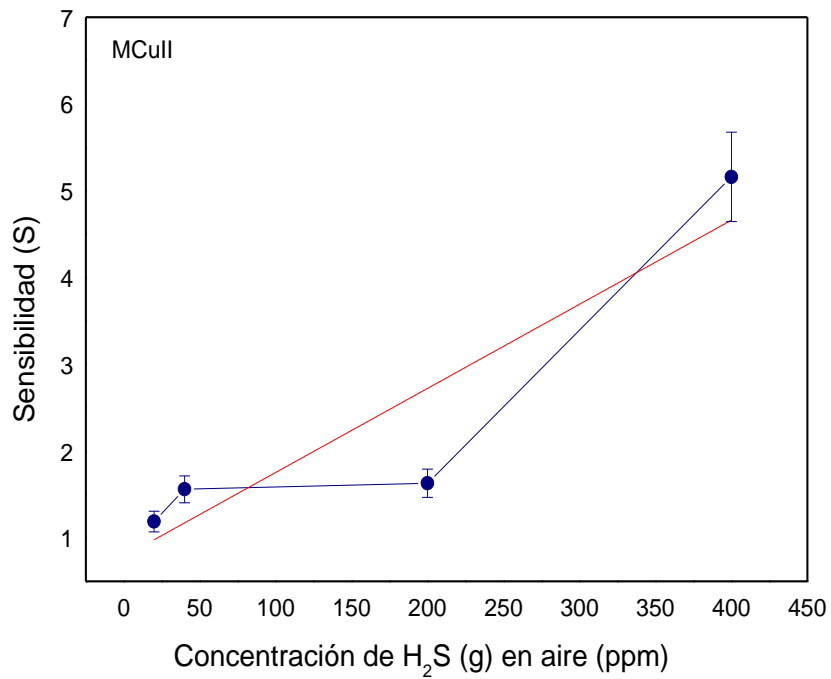
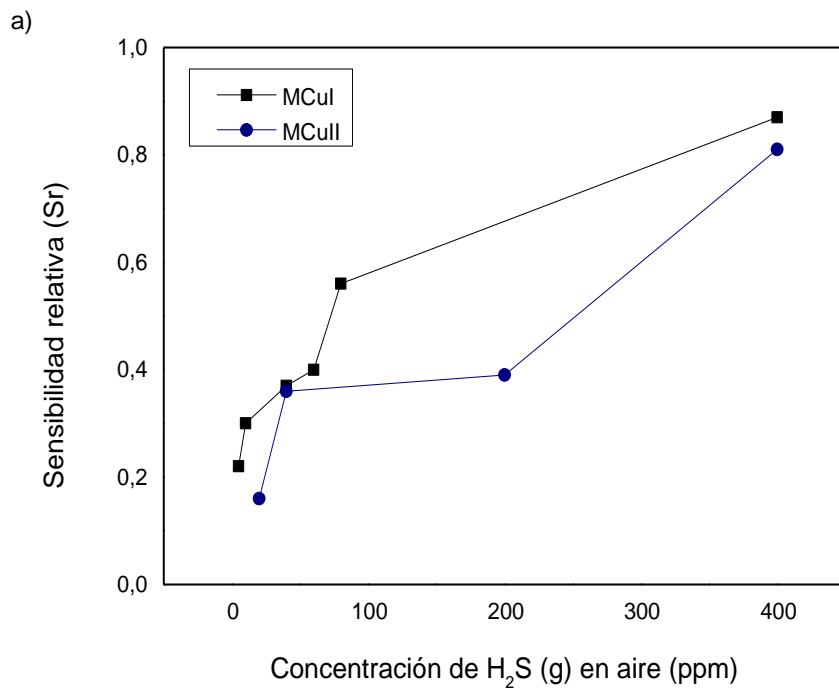


Figura 5.7: Gráfico de sensibilidad (S) en función de la concentración de H_2S (g) en aire, para la muestra tipo MCuII.



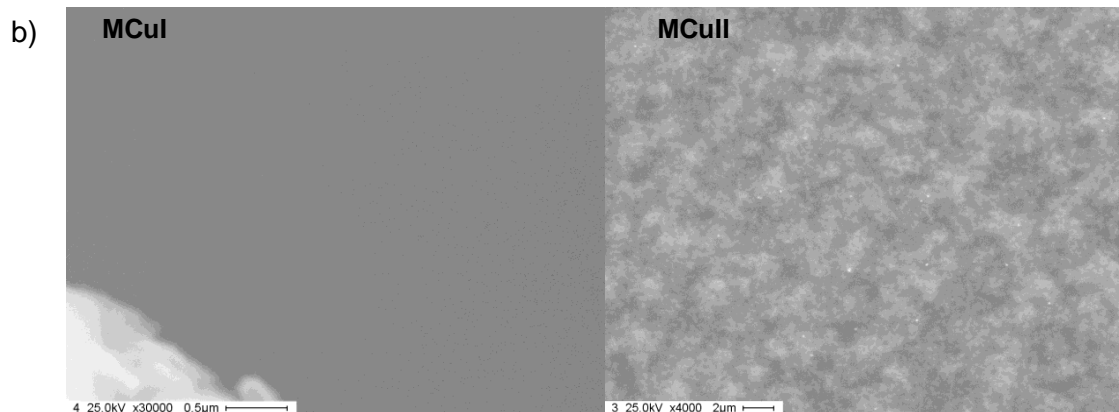


Figura 5.8: a) comparación de sensibilidad relativa (S_r) en función de la concentración de H_2S (g) en aire, para ambos tipos de muestras. b) Micrografías de las dos superficies obtenidas con SEM (300000x y 4000x, respectivamente) de la muestra tipo MCuI y tipo MCuII donde se aprecia la diferente microestructura superficial.

Se comparó la respuesta del sensor construido con SnO_2 puro con la respuesta del sensor construido con SnO_2 dopado con 5%wt. de CuO utilizando la técnica de dopado CuI. En la **Figura 5.9** se representan los cambios de resistencia eléctrica de ambos sensores en función del tiempo, para ciclos de aire/gas, a una T_0 de 150°C . Se calculó una sensibilidad mucho mayor del sensor construido con el material dopado en comparación con la sensibilidad del sensor construido con el SnO_2 sin dopar. Este resultado es relevante ya que, de esta forma, se demuestra que el SnO_2 nanocristalino, dopado con CuO en un 5%wt utilizado en la construcción del sensor permite alcanzar la mayor respuesta al H_2S (g) en comparación con la de sensores construidos con el material puro y se muestra su alta sensibilidad.

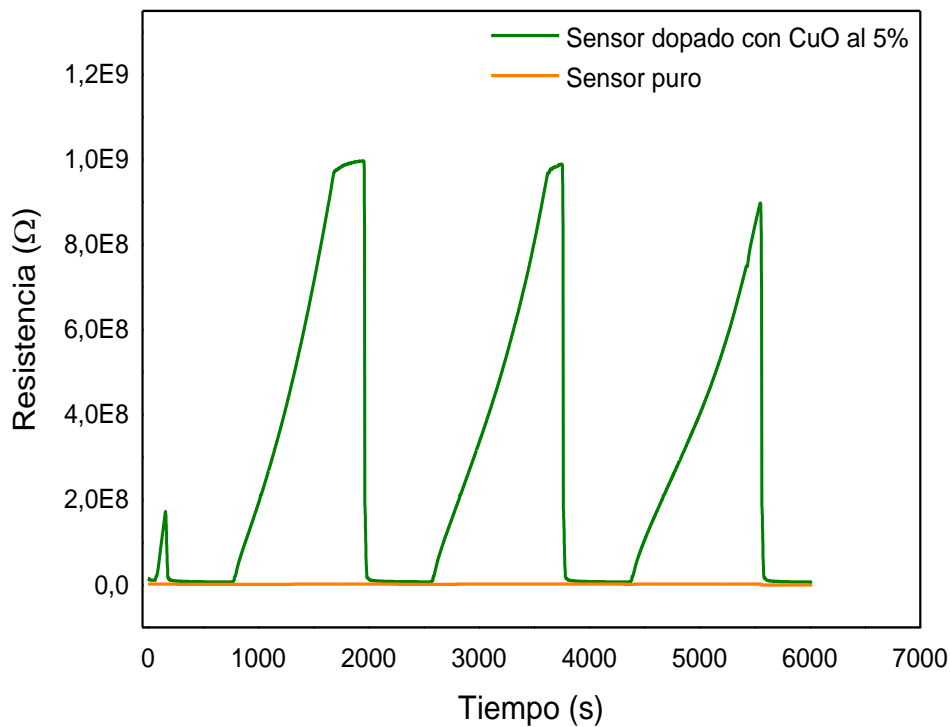


Figura 5.9: Gráfico de resistencia en función del tiempo para el sensor de H_2S (g), construido con SnO_2 puro y para el sensor construido con SnO_2 dopado con 5%wt. de CuO , para ciclos de aire/gas, a 150°C

Finalmente, es importante destacar que, con las muestras de tipo MCuI , se llegó a la detección de 5 ppm de H_2S (g) en aire, con una sensibilidad apreciable, a una temperatura de operación (T_o) de 140°C . Con estos resultados, se demuestra que, no sólo se obtuvo un sensor que detectara entre (10-15) ppm de H_2S (g) en aire a una temperatura de 140°C (**Figura 5.10**), como se planteó en los objetivos de este trabajo de Tesis, sino que también, se lograron resultados superadores con la detección de menores concentraciones de H_2S (g) en aire (5 ppm) (**Figura 5.11**) (con utilización probable en un sensor de uso biológico) (tema no programado en esta Tesis, pero a considerar en un futuro inmediato).

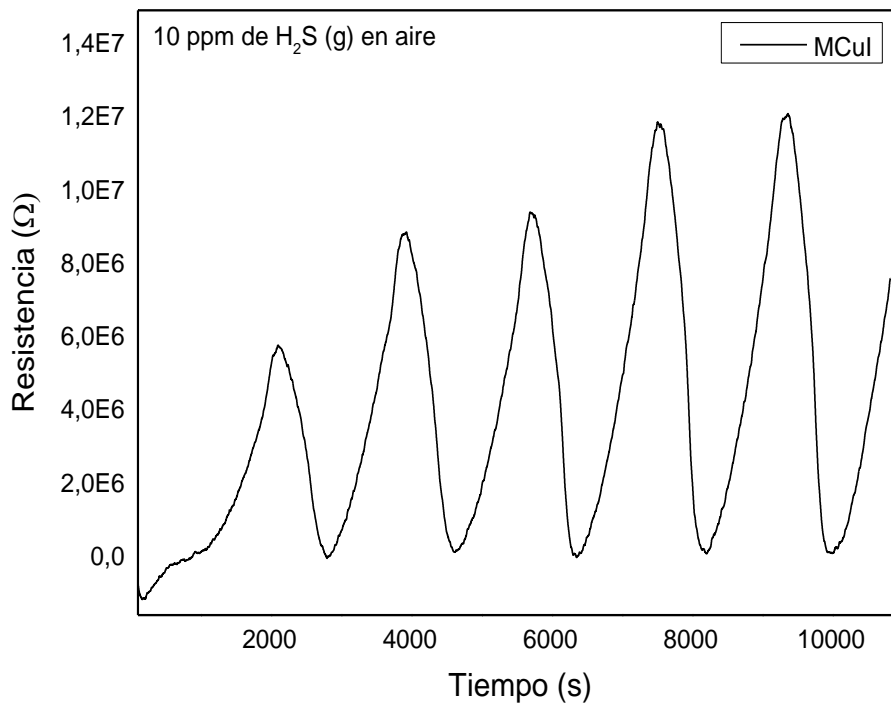


Figura 5.10: Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo, del sensor tipo MCul sometido a ciclos de aire/gas para 10 ppm de H_2S (g) en aire.

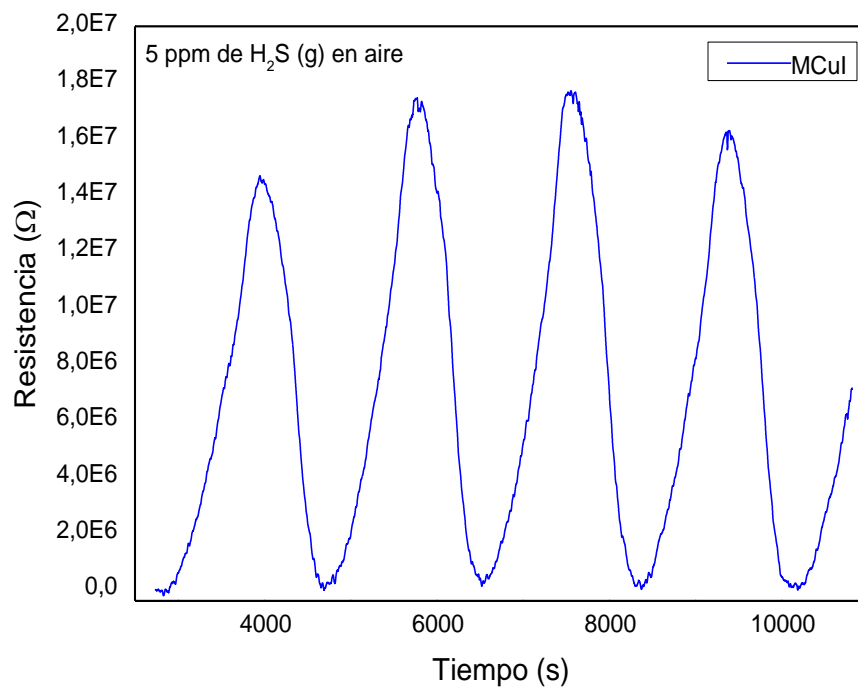


Figura 5.11: Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo del sensor MCul, sometido a ciclos de aire/gas para 5 ppm de H_2S (g) en aire.

5.5 Conclusiones

- Los cambios en la resistencia eléctrica de los sensores construidos, se midieron en ciclos de conmutación de aire y aire+gas. Con los valores de resistencia en aire (R_{aire}) y los valores de resistencia en aire+gas ($R_{\text{aire+gas}}$), se calculó la sensibilidad promedio (S) y la sensibilidad relativa (Sr) para cada sensor. Se obtuvo la mayor sensibilidad en los sensores tipo MCul respecto de la de los sensores tipo MCull. La diferente sensibilidad es atribuida a la diferente microestructura superficial observada en las muestras, entre otros factores.
- Se determinó que la temperatura óptima de operación (T_o) para los sensores de tipo MCul es de 150°C y de 140°C para los sensores de tipo MCull. A su vez, los sensores MCul presentan mayor estabilidad eléctrica que los sensores MCull.
- En cuanto a las respuestas del sensor construido con SnO₂ dopado con 5%wt. de CuO y la del sensor construido con SnO₂ sin dopar se observó una mayor respuesta (como se esperaba) en el sensor construido con el material sensible dopado.
- También se pudo construir un sensor que detecta 5 ppm de H₂S (g) en aire. **Este resultado supera los objetivos planteados al comienzo del trabajo de tesis.** Con la detección de dicho nivel de H₂S (g) en aire y a temperaturas de operación cercanas a la temperatura ambiente, se puede esperar ampliar el campo de aplicación de los sensores, ya que se podrían construir sensores de uso biológico.

5.6 Referencias

- [1] Q. Li, J.R. Lancaster Jr., *Review: Chemical foundations of hydrogen sulfide biology*, Nitric Oxide 35, pp.21–34 (2013).
- [2] <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide>

[3] <https://www.cdc.gov/spanish/niosh/npg-sp/npgd0337-sp.html>

[4] <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/7783064.html>

[5] <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/resoluci%C3%B3n-295-2003-90396/texto>. Corresponde a la Legislación Argentina.

[6] J. Yoo, J. Tamaki, S. J. Park, N. Miura, N. Yamazoe, *Copper Oxide-Loaded Tin Dioxide Thin Film for Detection of dilute Hydrogen Sulphide*, Japanese Journal for Applied Physics. Part 2, N^{er}. 4^a, 453-457, (1995).

[7] A. Khana, R. Kumar y S.S. Bhatti, *Copper-doped SnO₂ thin films as hydrogen sulphide gas sensor*, Applied Physics Letters, Vol. 82, Ner. 24, June, (2003).

Capítulo VI

Plataforma microcalefactora de doble propósito para la aplicación en el dispositivo sensor.

6.1 Introducción

Para la construcción del dispositivo sensor con SnO₂ dopado, debe ser incorporado a una plataforma calefactora que tenga una electrónica asociada cuya función sea medir los cambios de resistencia eléctrica del material y traducir la señal eléctrica a un valor digital representado en un *display*.

El personal del grupo del DEINSO-UNIDEF-CITEDEF, junto con el Departamento de Microelectrónica de CITEDEF, diseñó y patentó [1] un dispositivo de medición microcontrolado, modular y transportable que utiliza una estructura de doble meandro y doble propósito: la estructura funciona, alternativamente, como calefactor de temperatura controlable y como electrodos de contacto, para el sensor de película delgada. Esto permite optimizar la temperatura de trabajo y los tiempos de conmutación adecuados para cada tipo de medición. Para este trabajo, se adaptaron estos dispositivos, a la geometría del sensor de H₂S (g) en aire. También se diseñaron y construyeron en CITEDEF los componentes electrónicos empleados en el dispositivo de medición microcontrolado.

6.2 Plataforma calefactora y electrónica asociada

Si la temperatura de calefacción necesaria para el funcionamiento de este tipo de sensor estuviera, por ejemplo, dentro de un intervalo de (200 a 400)°C podría ocurrir que el sensor demande un consumo de energía eléctrica elevado

y que lo haga prohibitivo en aplicaciones “móviles”, haciendo inviable su portabilidad. Por otra parte, las temperaturas de operación mencionadas, pueden generar inconvenientes sobre la cápsula del sensor y los conductores empleados para el *bounding* de los dispositivos.

El sistema microcalefactor de medición/calefacción, sobre el que se ha trabajado en CITEDEF [1], cumple con la tarea de calefacción y medición con un consumo energético mínimo, empleando una arquitectura sobre un soporte de tipo MEMS (Micro Electromechanical System), que facilite su fabricación. En la **Figura 6.1**, se muestra la arquitectura del microcalefactor, cuyo soporte es en una plataforma de Silicio <100> con membrana de Si_xN_y (nitruro de silicio no estequiométrico) de baja tensión residual (menor de 200 Mpa) y espesor de ~ 1 micrón, crecido por LPCVD (sigla en inglés de: Low Pressure Vapor Deposition) lo que otorga aislamiento térmico al sistema, resistencia y estabilidad mecánica a la estructura. Se pueden obtener ventanas de (1,5 x 1,5) mm^2 o aún mucho menores.

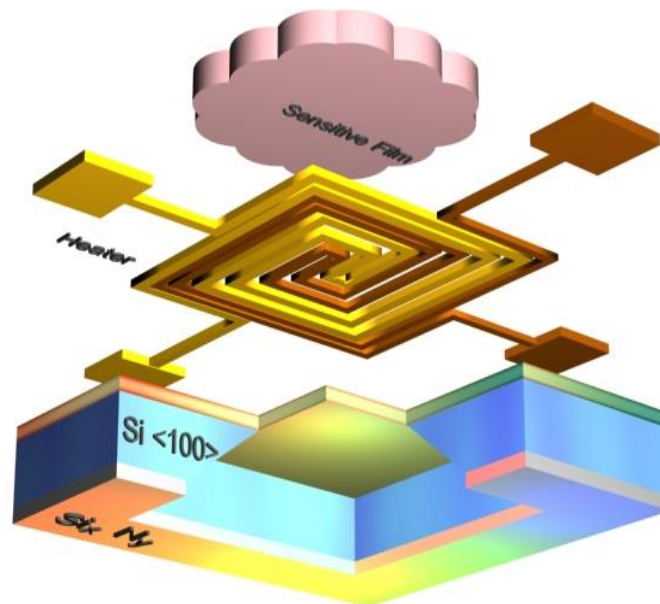


Figura 6.1: Arquitectura de la plataforma microcalefactora MEMS implementada.

En la **Figura 6.2** se aprecia el microcalefactor conectado a una cápsula TO-8 (12 Pin), los calefactores construidos de la imagen, fueron implementados con el objeto de realizar pruebas previas, con calefactores de oro, (en tanto que el material previsto para la versión definitiva fue platino, con interfaz adherente de óxido de titanio).

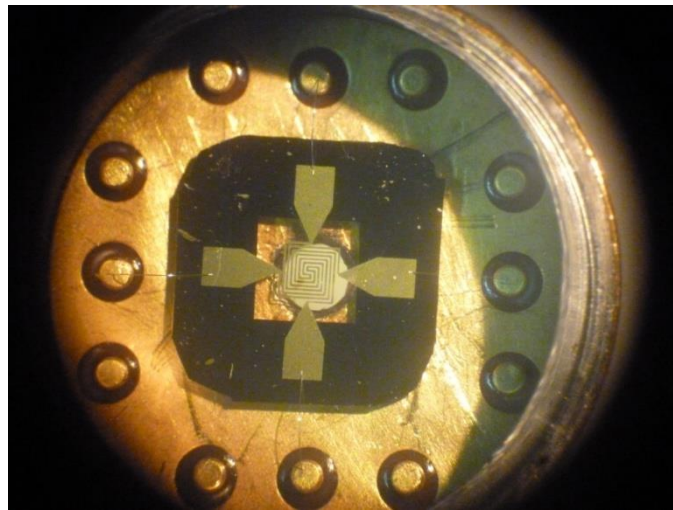


Figura 6.2: Microcalefactor construido en el laboratorio.

La plataforma consta de un soporte de silicio micromaquinado, realizada con técnicas de *wet-etching* (ataque en medio húmedo con hidróxido de potasio).

El sustrato posee un recubrimiento de Si_xN_y que cumple la función de detener el ataque en el proceso de micromaquinación y funciona como aislación térmica entre la región de calefacción y la masa del sustrato solidaria con la cápsula.

Sobre la capa de Si_xN_y se integra un calefactor de platino con estructura tipo doble meandro que constituye el sistema de calefactor-contacts (*heating - pick-up*) de doble propósito. La estructura doble meandro está centrada en la membrana de Si_xN_y liberada del sustrato por micromaquinado, sobre el Si

<100>. Esta disposición se emplea para mejorar el rendimiento térmico del dispositivo en términos de consumo de potencia eléctrica [2] [3].

La estructura de doble meandro es utilizada para calefaccionar la película sensible y para la extracción de la señal. Con esta nueva estructura se logran similares prestaciones que con los calefactores utilizados en los sensores convencionales sobre sustrato de alúmina pero, el consumo del dispositivo baja de 10 a 15 veces. Por otra parte, el contacto térmico y eléctrico resulta ser directo con la película sensible (nanoestructurada) que se deposita con tecnología de película delgada (*dip-coating*). Para explicar el uso del doble meandro de Pt, como calefactor y como contacto, para la medición de la resistencia eléctrica, ya comentado anteriormente, se recurre a la electrónica *ad-hoc* que se describe en la **Figura 6.3**. [1][3].

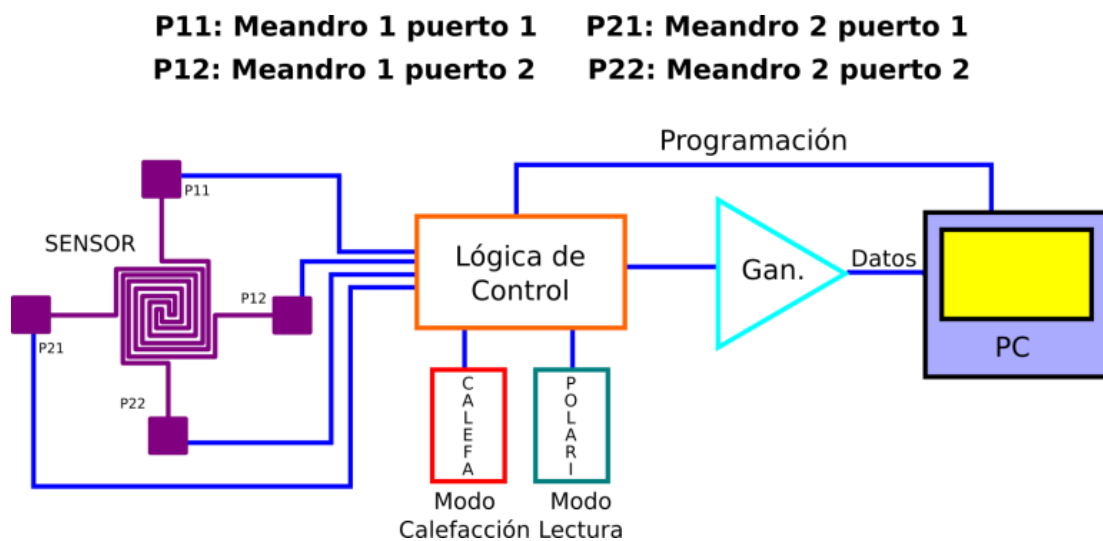


Figura 6.3: Electrónica de control asociada para el control del sensor. Se observa el detalle de la estructura de doble meandro con cuatro contactos.

La implementación de la electrónica requiere de un microcontrolador y electrónica discreta asociada, con el fin de obtener un dispositivo portátil. La descripción de los elementos que componen el diagrama conceptual de la **Figura 6.3** se detalla a continuación:

- **PC (adquisición y cálculo):** permite el almacenamiento en el tiempo, de los valores de resistividad de la película sensible medidos, para su traducción a concentración del gas a medir, así como funciones de filtrado de señal para apartar de las mediciones perturbaciones espúreas de origen eléctrico. Los datos calculados y consolidados se transmiten a un dispositivo externo para su posterior utilización.

- **Ganancia:** amplifica y acondiciona la señal tomada por la película sensible para luego ser adquirida y procesada por el bloque PC (adquisición y cálculo).

- **Lógica de control:** conmuta el calefactor-contacto entre sus dos funciones (calefactor o contactos de la película sensible).

- **Calefa:** incluye los componentes electrónicos necesarios para lograr los niveles de potencia (temperatura) adecuados, para la óptima respuesta de la película semiconductor sensible (T_o) así como su control.

- **Polari:** circuito electrónico generador de polarización de la película de SnO_2 .

- **Sensor (calefactor-contactos):** película sensible depositada sobre el doble meandro de doble propósito.

6.3 Lógica de control

La lógica a la que obedece el funcionamiento del dispositivo es la siguiente: la lógica de control, núcleo central del sistema, se encarga de conmutar los electrodos del doble meandro, con el fin de que éstos actúen como calefactor o contactos de extracción de la señal, de acuerdo con un *timing* preestablecido y programado en la memoria del sistema. El principio de funcionamiento se basa en una estrategia simple de tipo pulsada [3]. Durante un lapso de tiempo (ms) se excitan los electrodos del sensor a través del bloque calefactor (que suministra la potencia necesaria para el funcionamiento correcto de la película sensora de SnO₂), en este estado de calentamiento los dos resistores que conforman el doble meandro se conectan en serie. La membrana de Si_xN_y posee una aislación térmica que permite, una vez retirada la potencia de calefacción, mantener la temperatura del sensor por un breve lapso de tiempo (ms). Luego del calentamiento (*heating*), la lógica de control conmuta los contactos del doble meandro al modo *pick up* y habilita al bloque *bias* para excitar los terminales con niveles adecuados de polarización sobre la película sensible. Las modalidades de *heating* y *pick-up* configuran los contactos de la estructura, como se observa en la **Figura 6.4: a, b, c y d**.

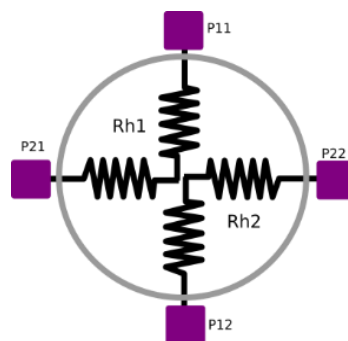
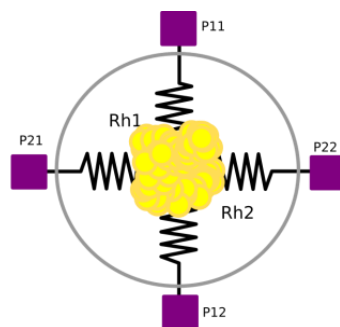


Figura 6.4-a: Esquema conceptual del arreglo de resistores de doble meandro.



Representación esquemática con film sensible

Figura 6.4-b: Esquema conceptual del arreglo de resistores de doble meandro con la película sensible encima y en contacto termo-eléctrico directo.

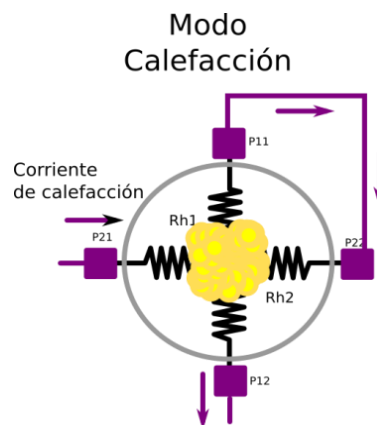


Figura 6.4-c: Esquema conceptual del arreglo de resistores de doble meandro en modo *heating* donde los resistores P1 y P2 se conectan en serie.

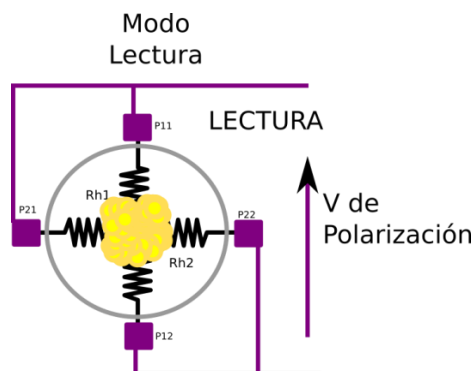


Figura 6.4-d: Esquema conceptual del arreglo de resistores de doble meandro en modo *pick-up* donde los electrodos de contacto de cada uno de los resistores P1 y P2 se cortocircuitan.

Los datos adquiridos son presentados, almacenados y empleados para el cálculo de la concentración de un analito, repitiéndose periódicamente este proceso durante los tiempos programados por el usuario, de acuerdo con la aplicación.

6.4 Principio de funcionamiento

Un diagrama de tiempos correspondientes a las señales que se describieron anteriormente, se presenta en la **Figura 6.5**. Se observa, de forma cualitativa, la diferencia entre los tiempos de calefacción (modo *heating*) y de medición de la película sensible (modo *pick up*). Por un periodo, del orden de los ms, los electrodos configurados como calefactores, excitan con potencia al film sensible, llevando a éste a una temperatura del orden de los 250°C, produciendo una limpieza, por calefacción, de la película sensible para evitar la presencia de gases que puedan interferir en la medición. Antes de medir la resistividad de la película sensible, se realiza una pre-calefacción a ~250°C. Una vez eliminada la potencia de calefacción, en modo *pick-up* se mide la resistividad del film sensible con el circuito acondicionador de señal, durante un tiempo muy breve (fracción de ms) después de haber cesado el efecto de *pre-heating*. La **Figura 6.6** describe el *timing* descripto.



Figura 6.5: Diagrama conceptual de tiempos de conmutación que obedece a la lógica de control de la plataforma microcalefactora.

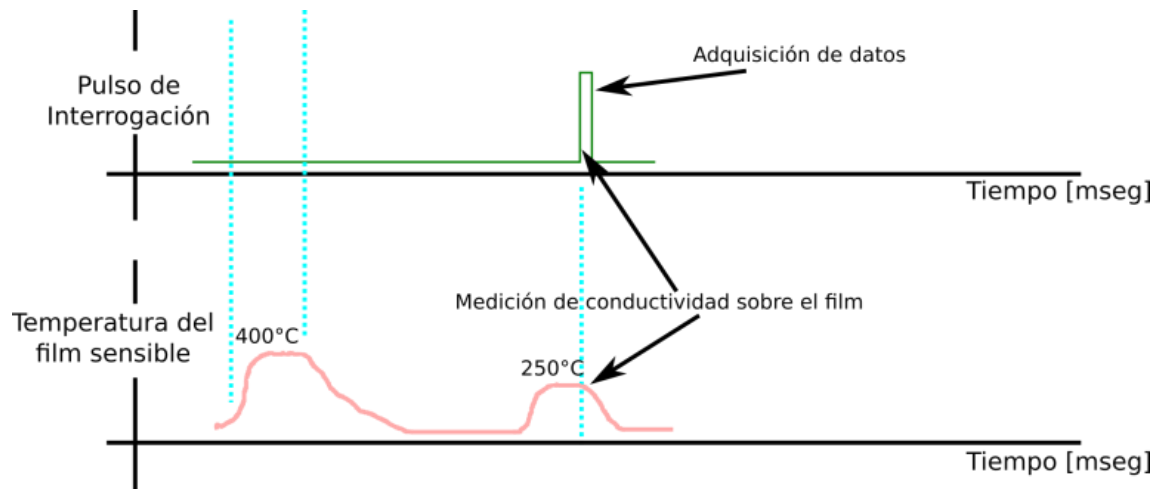


Figura 6.6: Diagrama conceptual de tiempos de conmutación con la posible dinámica de la temperatura sobre la película sensible. Detalle de la toma de señal cuando la temperatura de la película todavía resulta alta por efecto de la inercia.

La **Figura 6.7** es la micrografía de imágenes infrarrojas que muestran los diferentes estados de la temperatura, arriba: imagen del calefactor a la temperatura de trabajo y abajo: imagen a la temperatura ambiente.

La temperatura de la película no cambia abruptamente debido al efecto inercial del sistema. Después del tiempo de calentamiento se mantiene un valor de temperatura cercano al del pre-calentamiento. Durante este tiempo corto, el film sensible puede ser usado para medir la resistividad, la cual es proporcional a la concentración de gas adsorbida [1].

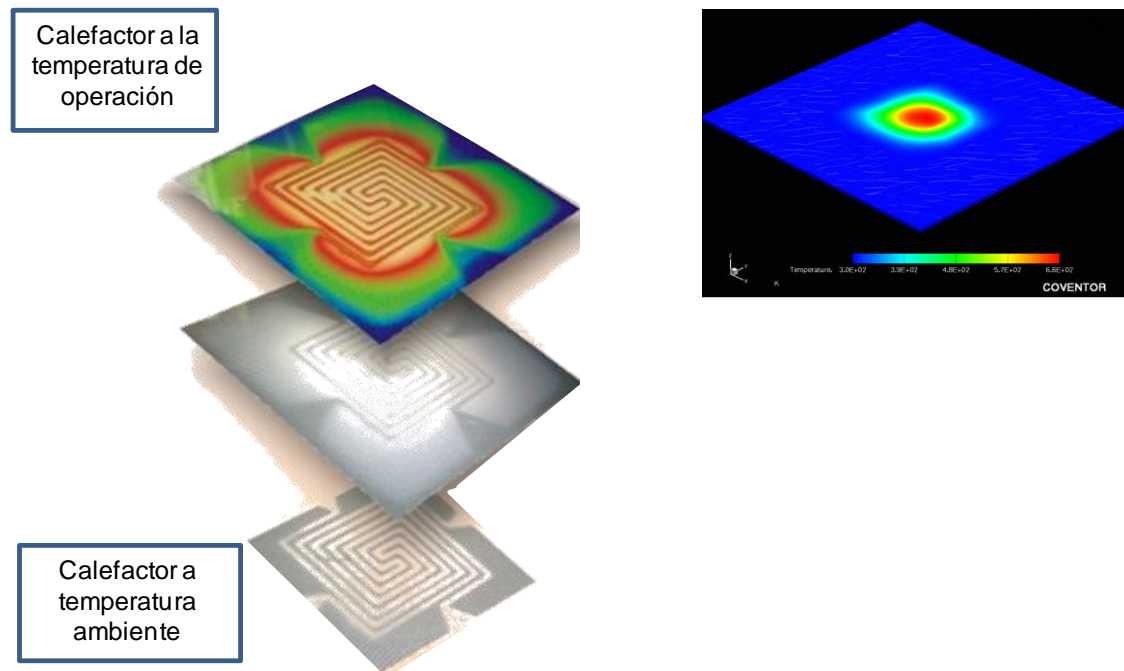


Figura 6.7: Imágenes infrarrojas del microcalefactor a la temperatura de trabajo (T_o) y a temperatura ambiente.

6.5 Dispositivo sensor para la detección de ppm de H_2S (g) en aire

Se sintetizó SnO_2 nanocrystalino, puro y dopado, con diferente tamaño de cristalita (\emptyset) para aplicarlo en la construcción de sensores de gases de tipo resistivo, para detectar muy bajas concentraciones de H_2S (g) en aire (entre 10 ppm y 15 ppm). La síntesis se efectuó por el método de *sol-gel* y *dip-coating*, aplicando una **técnica de dopado novedosa**, para obtener el SnO_2 -5% CuO. Con las técnicas de síntesis implementadas, se obtuvieron cristalitas del orden de los 6 nm-7 nm. Se utilizaron varias técnicas: DRX, SEM-EDS, HRTEM y GISAXS, para caracterizar las propiedades microestructurales y morfológicas del SnO_2 puro y dopado. El análisis de los espectros de DRX del SnO_2 dopado (con diferentes tamaños de cristalitas) permitió identificar siempre la estructura de la fase cristalográfica del rutilo tetragonal en el SnO_2 puro. Las micrografías

con HRTEM mostraron nanopartículas o cristalitas redondeadas con tamaño muy pequeño y alta densidad de defectos, homogéneamente distribuidas. La T_0 del sensor construido, resultó (140-150)°C, con posibilidad de reducirla aún más.

Para la construcción del dispositivo final, a causa de la menor T_0 para sensores construidos con SnO₂ nanocristalino, puro o dopado, se desarrolló y aplicó al sensor, el sistema eléctrico de conmutación, ya patentado por los autores, con adaptaciones a la geometría particular del sensor para H₂S (g), que permite medir alternativamente la variación de la resistividad del sensor (proporcional a la concentración del gas absorbido) y la T_0 del dispositivo con un ahorro de energía considerable. El circuito de tipo MEMS fue descrito detalladamente en el presente *Capítulo*.

6.6 Referencias

- [1] L.T. Alaniz, C.L. Arrieta, M. F. Bianchetti, C. A. Gillari, J. F. Giménez, H. A. Lacomí, D. F. Valerio y N. E. Walsøe de Reça, “*Sensor de gas con dispositivo de calentamiento y método de sensado*”, Patente R. A. P-070105987, otorgada en Diciembre 28, (2013).
- [2] G. Cardinali, L. Dori, M. Fiorini, I. Sayago, G. Faglia, C. Perego, G. Sverbeglieri, V. Liberati, F. Maloberti, D. Tonietto, *Anual Report, Consiglio delle Recherche*, LAMEL, pp. 71-74, (1998).
- [3] J. F. Giménez J.F, C. A. Gillari, C. A Valerio, D. F. Gasulla, L.T. Alaniz, H. A. Lacomí, C. L. Arrieta. “*Nariz Electrónica Pampa III*”. The Journal of the Argentine Chemical Society - Vol. 93 - N° 1/3, 115-122 (2005).

Capítulo VII

Estudio del mecanismo de difusión del gas en el sensor y su relación con la sensibilidad

7.1 Introducción

El objetivo de este último capítulo, como cierre de este trabajo de tesis, es discutir la alta sensibilidad lograda en el sensor de H_2S (g) desarrollado, a partir de los resultados obtenidos **con las distintas caracterizaciones realizadas** (ver **Anexo i**) (ya presentados en los *Capítulos* anteriores). Se llevó a cabo un análisis detallado del mecanismo de difusión del gas a través del sistema multicapas y la influencia de las características nanoestructurales del material sensible en la aceleración de la difusión y, en consecuencia, en el aumento de la sensibilidad del sensor.

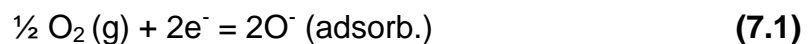
Como punto de partida de este estudio, se considera que las láminas o films delgados depositados (sistema multicapas) de tres a seis capas superpuestas, son iguales entre sí y constituidas por SnO_2 dopado con 5%wt. de CuO . El sistema multicapas asegura distancias pequeñas que favorecen los procesos difusionales del gas en el sensor.

7.2 Reacción del SnO_2 con el aire

El mecanismo de detección del SnO_2 y el modelo de los adsorbatos, ya fue presentado en el **Capítulo I, Sección 1.3**, sin embargo, es necesario recordarlo ya que es fundamental en el mecanismo de sensado.

El SnO₂ es un semiconductor (SC) cerámico, el cual puede ser micro o nanocrystalino, puro o dopado, que reacciona con el O₂ del aire para formar adsorbatos de O₂ (O⁻, O₂⁻, O²⁻) sobre su superficie [1].

Los adsorbatos (el más activo es el O⁻) juegan un rol importante en el sensado del gas y cubren la superficie de los granos y los bordes de grano del SnO₂ reaccionando a una temperatura de operación (T_o) más alta si el sensor está construido con material microcrystalino. En el caso de los óxidos metálicos semiconductores (SC) de tipo **n**, la formación de adsorbatos genera, en los granos, un espacio de carga que resulta en una capa superficial poblada de electrones debida a la transferencia de electrones a los adsorbatos, de acuerdo con (**Ecuación 7.1**):



La profundidad del espacio de carga (**L**) es función del recubrimiento de la superficie con los adsorbatos de O₂ y de la concentración intrínseca de electrones en el volumen. La resistencia del SC tipo **n** es alta porque se forma una barrera de potencial para la conducción electrónica en cada borde de grano [1], (**Figura 7.1**). Si el sensor es expuesto a un gas reductor (como el H₂S) a T_o= 100°C-150°C, el CuO se sulfuriza a CuS. El CuO se restituye cuando el SnO₂ dopado es expuesto al aire y se forman de nuevo los adsorbatos sobre la superficie del SC dopado.

Los adsorbatos se consumen en reacciones posteriores de manera que el recubrimiento superficial establece un nuevo estado de equilibrio más bajo, la altura de la barrera de potencial decrece y se produce una caída en la resistencia eléctrica. La variación de la resistividad eléctrica ($\Delta\rho$) constituye el parámetro de medida del sensor de gas; ($\Delta\rho$) se define como (**Ecuación 7.2**):

$$\Delta\rho = n \cdot e \cdot \Delta L \quad (7.2)$$

donde n es el número de cargas; e es la carga de las especies móviles y ΔL es la variación del espesor del espacio de carga.

Por otra parte, la sensibilidad (S) puede definirse como (**Ecuación 7.3**):

$$S = \frac{R_{air}}{R_{air+gas}} \quad (7.3)$$

donde: R_{air} es la resistencia en aire y $R_{air+gas}$ es la resistencia del material expuesto al gas que contiene el componente reductor. La reactividad de los adsorbatos de O_2 es función de la clase de gas reductor y de la temperatura de operación T_o del sensor.

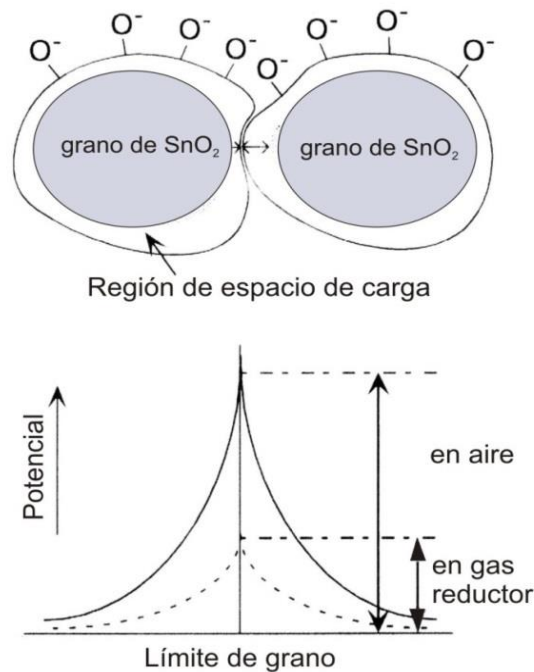


Figura 7.1: Modelo de barrera de potencial para la conducción electrónica por borde de grano.

Se construyeron sensores de gas en DEINSO-UNIDEF-CITEDEF con SnO_2 , micro y nanocrystalino. En todos los casos, se observó que la sensibilidad de los sensores construidos con nanomaterial exhiben una sensibilidad (S) más alta que la de aquéllos fabricados con el SnO_2 microcristalino y que la T_o decrecía considerablemente para los sensores construidos con nanomaterial en comparación con los construidos con material microcristalino.

Si se considera un modelo simple del SnO_2 tomando una cadena de granos de diámetro D, con tamaño uniforme y conectados por bordes de grano para mostrar los efectos del tamaño de grano [1], el área del núcleo presenta baja resistencia y la región del espacio de carga (de espesor L) resistencia alta, **Figura 7.2**. En el caso de $D \gg 2L$, hay control del proceso por borde de grano. Si $D \geq 2L$, hay control por cuellos de granos (espesor de borde de cuello $\sim 0.8D$) y si $D \ll 2L$, ocurre que la región de espacio de carga es considerablemente mayor que el diámetro del grano y el sensor resulta evidentemente más sensible ya que, una cantidad mayor de adsorbatos puede reaccionar con el gas involucrado; la sensibilidad del sensor aumenta cuando el tamaño de grano disminuye: ventaja de emplear materiales nanocrystalinos. El dopado contribuye a aumentar la selectividad a ciertos gases [1] entre ellos el H_2S (g).

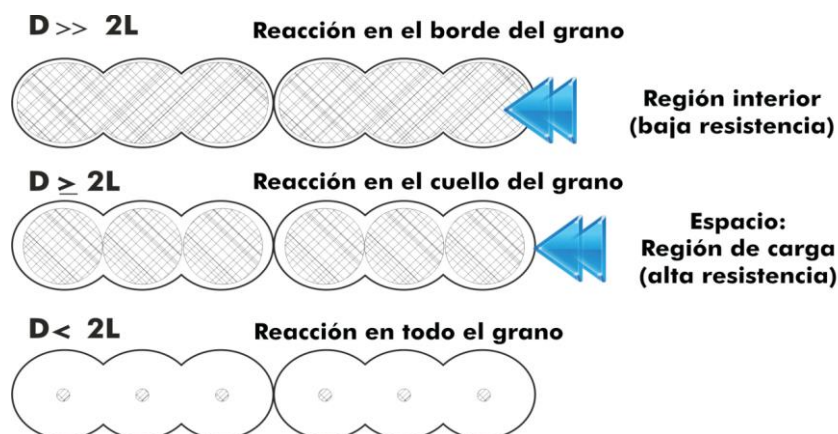


Figura 7.2: Modelos esquemáticos de los efectos de tamaño de grano.

El mecanismo de sensado de un gas es el de difusión del gas en el sistema. En otros trabajos realizados en el DEINSO-UNIDEF-CITEDEF [1] se analizaron los factores que contribuyen a aumentar el proceso difusional en el sistema multicapa y que fueron presentados a lo largo de la tesis, por ejemplo, las tensiones producidas en las láminas delgadas crecidas por la técnica de *dip-coating*, el efecto de la porosidad y de los catalizadores empleados que contribuyen a aumentar la difusión y los efectos por los defectos propios de la estructura cristalina del sistema (de los que se hablará más adelante en este *Capítulo*).

Con respecto al funcionamiento del sensor que detecta ppm de H₂S (g) en aire tenemos que considerar, en primer término, la construcción del dispositivo como base. El material de construcción del sensor de este trabajo (SnO₂) presenta una estructura cristalina homogénea dopada con un porcentaje de CuO considerablemente bajo. En este caso, se ha llegado a la conclusión de que la proporción de CuO más adecuada, contenida en la estructura homogénea, es de 5%wt. El CuO se introduce en la red del SnO₂ durante el proceso de dopado formando un material homogéneo. Después del dopado no hay cambios en el aspecto del SnO₂ y se conserva la estructura cristalográfica inicial del rutilo.

Los procesos habituales [2][3][4] consisten en dopar el SnO₂ por difusión luego de intercalar capas de CuO o de Cu puro y dejarlas difundir en las láminas delgadas del SnO₂ siempre conservando la proporción de CuO. Para el material de los sensores así contruidos el mecanismo propuesto aún aceptado se describe en [2], por ejemplo: para realizar la fabricación del sensor, el SnO₂ es obtenido como polvo que se mezcla con agua para formar una pasta que se deposita sobre un soporte de alúmina especial (impregnado con una solución de CuO). Los autores [2], llegan a las reacciones químicas que pueden producirse partiendo de un sistema de lámina delgada de SnO₂. El CuO_x no estequiométrico (semiconductor de tipo **p**) y SnO_{2-x} (semiconductor de tipo **n**) respectivamente, exhiben una fuerte interacción electrónica debida a las

numerosas junturas **p-n** que causan una resistencia muy alta de los *films* en aire. En contacto con el H₂S (g) el CuO se sulfuriza (**Ecuación 7.2**), rompiendo las uniones de tipo **p-n** y disminuyendo la resistencia eléctrica del sensor:



Después de la exposición al O₂, el CuS se oxida nuevamente a CuO de acuerdo con la **Ecuación 7.3**:



Este mecanismo fue aceptado por varios años y existen numerosos trabajos sobre el tema, entre ellos se destacan: [3][4][5].

Las condiciones experimentales de esta tesis resultan considerablemente diferentes de las que se citan en los trabajos previos ya que los dos cationes se mezclan durante su síntesis formando un sistema homogéneo. Por otra parte, el modelo para el sistema de sensado, construido en el DEINSO-UNIDEF-CITEDEF, es simple y geométrico, emplea, como se dijo más arriba, de tres a seis capas superpuestas de CuO-SnO₂; como se observa en el esquema de la **Figura 7.3**, a través de las cuales el gas (H₂S) difunde por los defectos (tales como superficies, bordes de grano, dislocaciones, *clusters* (o aglomeraciones) de vacancias, interfaces y agujeros). En el proceso de difusión, térmicamente activado, el gas en contacto con la superficie externa se distribuye fácilmente sobre la misma y migra hacia el interior del sistema a través de corto-circuitos (por ejemplo: poros, dislocaciones y bordes de grano) [6].

En estadíos posteriores, el gas encuentra interfaces (o intercaras) que separan dos capas adyacentes. Estas interfaces muestran dislocaciones causadas por contactos no-epitaxiales entre capas vecinas. En otros contactos

parciales entre láminas vecinas deformadas (por ejemplo: por tensiones) pueden aparecer agujeros que, a veces se aglomeran facilitando la difusión del gas. Estos defectos se comportan como los *clusters* (aglomeraciones) de vacancias. En la **Figura 7.3**, se han señalado los diferentes tipos de defectos. Además, si las técnicas de depósito, tales como las de *spin-coating* y de *dip-coating*, son usadas para depositar las láminas delgadas, también generan tensiones que aumentan la densidad de defectos. Para comprender el efecto de una densidad de defectos normal o aumentada, es fundamental simular los procesos de difusión-reacción y de sensado en el sistema. Se considera que la difusión del gas se produce en un sistema que varía durante la misma lo que conduce a una difusión en estado no estacionario (*non-steady state system*).

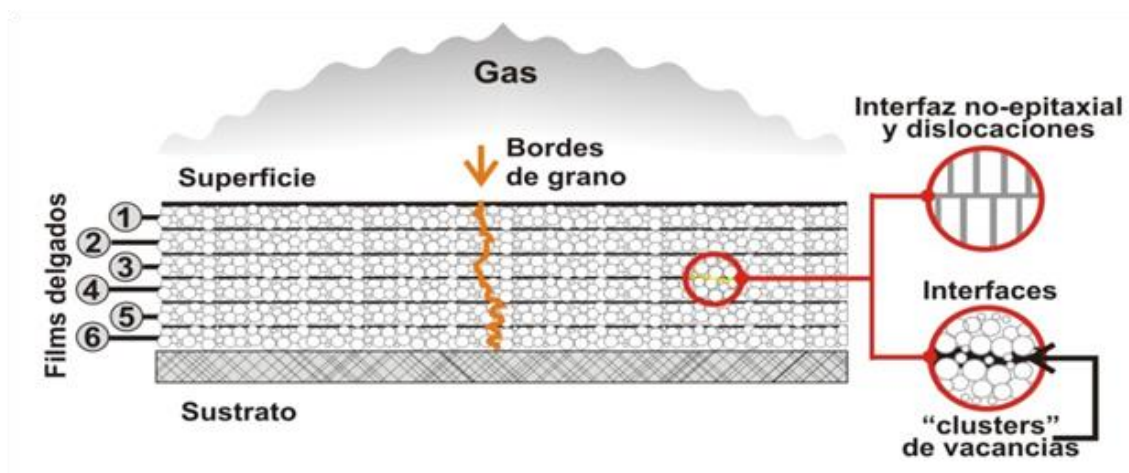


Figura 7.3: Modelo de las multicapas (desarrollado en el DEINSO) con distintos defectos presentes

7.3 Factores que contribuyen a aumentar la velocidad del proceso difusional

Al principio del proceso difusional en las láminas, se observan los factores que aumentan la velocidad del mismo y cómo el movimiento de los átomos se acelera por las situaciones que éstos van encontrando en su

camino. Las caracterizaciones del material del sensor, descritas en este trabajo, contribuyen a la interpretación de los datos de aceleración del proceso difusional. Más arriba, se comentó que la difusión del gas comienza en la superficie de la primera lámina o lámina superior y se acelera por sus defectos: dislocaciones, bordes de grano y *clusters* (o aglomerados) de vacancias, entre otros. Pero, como se ha visto y citado anteriormente (ver **Capítulo III, Sección 3.2.4.1: Análisis de la porosidad de las películas delgadas de SnO₂ puro o dopado**) la superficie no es lisa en su totalidad, se alternan en la misma: zonas lisas y zonas de poros. En las primeras, se encuentran granos planos y de baja desorientación entre ellos (hecho comprobado por la Caracterización con SEM y HRTEM, presentado en el **Capítulo III**). La difusión en superficie de estas zonas está acelerada a través de las dislocaciones de borde y en los granos con baja desorientación lindante, observados por HRTEM (**Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 del Capítulo III**) (se presenta similar en la **Figura 7.4**).

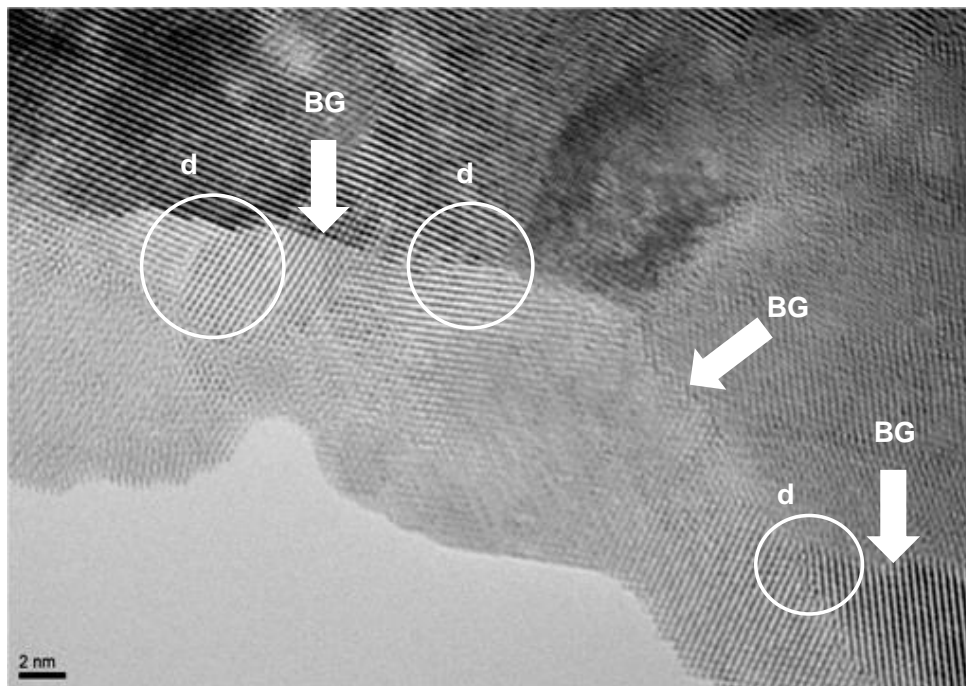


Figura 7.4: Micrografía obtenida en la caracterización por HRTEM del SnO₂ nanocristalino. Se observan los defectos cristalinos como bordes de grano (BG) y dislocaciones (d).

La superficie se modifica por el fenómeno de fisisorción del gas en la misma [7]. En esta etapa, se analizaron las superficies lisas empleando los datos hallados aplicando la isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller) (**Sección 3.2.4: Efecto de la porosidad en la adsorción de gases en el sensor, Capítulo III**). El valor calculado con BET del área específica BET depende de la temperatura del adsorbente y de la temperatura de operación y, además, del procedimiento usado para localizar el rango de presión que se presenta cuando se aplica la ecuación de BET [7]. Los autores del trabajo [7] consideran que los resultados obtenidos por BET no son completamente confiables en películas delgadas pero, no existen, a la fecha, otras referencias. Se ha comentado que la superficie de contacto con el aire, que contiene muy bajas concentraciones de H₂S (g) también contiene superficies porosas. Los poros se forman por procesos de fisisorción. Los datos del análisis de la porosidad, por la técnica de caracterización GISAXS (presentados en la **Sección 3.2.4.1: Análisis de la porosidad de las películas delgadas de SnO₂ puro o dopado, Capítulo III**) permitieron determinar el radio promedio de los poros (de 1,52 nm, 2,29 nm y 2,35 nm para 4, 2 y 6 capas superpuestas, respectivamente) y su dispersión del radio (1,77 nm, 1,79 nm y 1,98 nm para 4, 2 y 6 capas superpuestas, respectivamente), su relación de aspecto (2,34, 1,98 y 2,74 para 4, 2 y 6 capas superpuestas, respectivamente) y la forma de los poros (elipsoide de revolución). También la presencia de estos defectos produce un aumento considerable en la velocidad de la difusión del gas. En la **Figura 3.2** de la **Sección 3.2.1 Análisis químico y superficial de las películas delgadas, Capítulo III**, se observan en la caracterización por SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) zonas de poros y zonas lisas (como se observa también en la **Figura 7.5**)

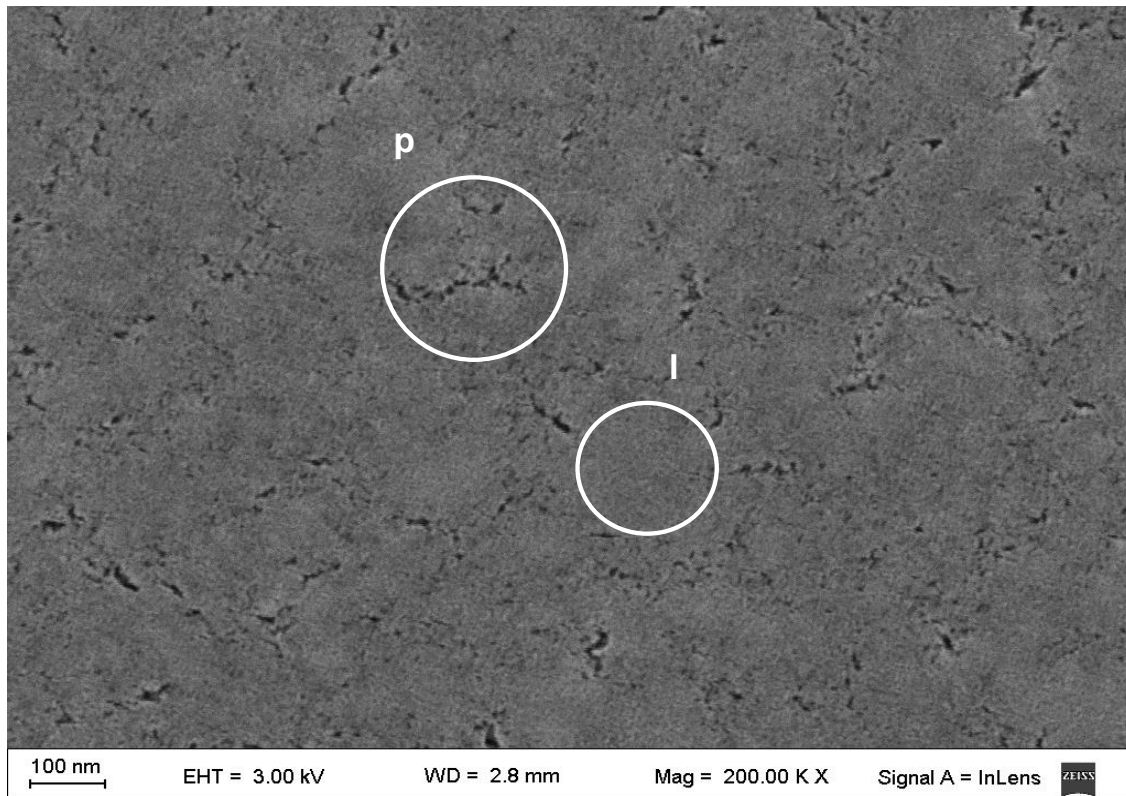


Figura 7.5: Corresponde a los resultados de la caracterización por SEM donde se observan zonas porosas (p) y zonas lisas (l).

La **Figura 7.6** muestra una micrografía de la caracterización del mismo material (SnO_2 dopado con CuO) obtenida por HR-TEM-Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en la cual se han destacado con flechas bordes de grano (zonas lisas) y una zona de poros. Los bordes de grano contienen, en general, muchas dislocaciones que contribuyen a aumentar la difusión. Los bordes de grano están formados por arreglos de dislocaciones de borde que muestran la baja desorientación y que constituyen verdaderos tubos que aceleran la difusión (ver **Figura 3.16** del **Capítulo III, sección 3.2.3**).

Por otra parte, la zona de poros contribuye también a acelerar la difusión. Los poros, en general, tienen forma de embudos. La entrada al poro

del gas se ve favorecida por la boca del poro a la que sigue el tubo que constituye un corto-circuito que también acelera el proceso.

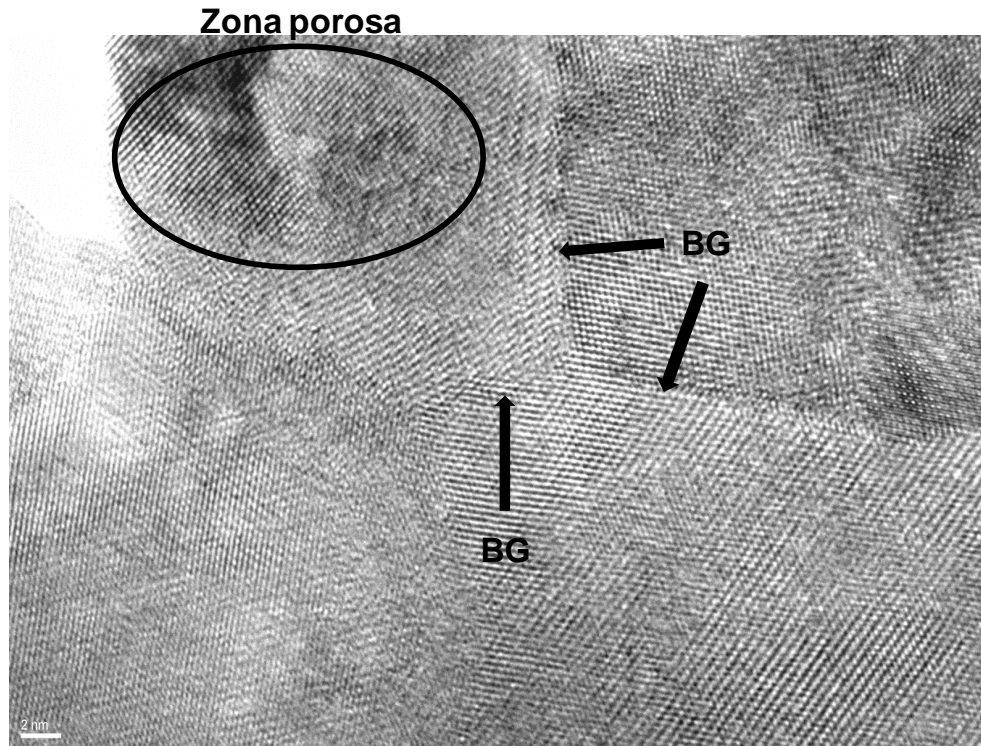


Figura 7.6: Micrografía HRTEM de SnO₂ dopado con CuO, donde se distinguen bordes de grano (BG) y la zona porosa.

Un proceso capaz de aumentar la difusión del gas en las láminas delgadas fue estudiado al considerar la relación entre tensiones y difusión en las láminas delgadas nanocristalinas del SnO₂ dopado con 5% en peso de CuO. Ya se han mencionado en la **sección 3.2.3: Análisis cristalino del SnO₂** del **Capítulo III**, las tensiones en la red que son capaces de generar defectos suficientes como para acelerar la difusión.

Otro factor a tener en cuenta cuando se fabrica un sensor con *films* delgados es la técnica que se emplea para realizar el depósito del material sensible y, particularmente, si ésta genera tensiones en la red del material depositado. Al obtener un recubrimiento delgado del tipo *spin-coating* o *dip-*

coating, la eliminación del solvente o el secado del recubrimiento generan simultáneamente tensiones inducidas por compresión, las que pueden resultar en el colapso de una estructura fina (o, a veces, también porosa) que pueden conducir, en situación extrema, a la rotura de los *films*. La velocidad de secado juega también un rol muy importante en el desarrollo de tensiones, particularmente, en los últimos estadios y depende de la velocidad a la cual difunden el solvente o los componentes volátiles desde la superficie libre del recubrimiento y de la velocidad a la que el gas es transportado fuera del sólido.

Se realizaron mediciones de tensiones con DRX sobre el SnO₂ dopado, para conocer su estructura cristalina y caracterizar las tensiones homogéneas e inhomogéneas, con la dificultad de no poder realizar, con los instrumentos disponibles, una medición precisa de las tensiones debido a que el ancho de los picos no permite determinar la posición exacta del pico [8].

La tensión homogénea o uniforme desplaza las posiciones de los picos del diagrama de difracción. De este corrimiento de las posiciones de los picos se pueden calcular las variaciones de espaciado (variación por la tensión de las constantes de red). Las tensiones inhomogéneas varían de cristalita en cristalita o dentro de una sola cristalita, lo que causa un ensanchamiento de los picos de difracción que aumentan con el seno de Θ . El ensanchamiento de los picos es también causado por el tamaño nanométrico de las cristalitas aunque, en este caso, es independiente del seno de Θ . Cuando el tamaño de cristalita y la tensión inhomogénea contribuyen juntos al ancho del pico, pueden ser determinados separadamente mediante un análisis cuidadoso de las formas de los picos. Si no hay tensión inhomogénea, el tamaño de cristalita (D_{sch}) puede ser determinado a partir del ancho del pico con la fórmula de Scherrer [8] (ver **Anexo ii**).

$$D_{sch} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde: λ es la longitud de onda de los RX, β es el ancho total de la mitad de la altura máxima del pico de difracción, θ es el ángulo de difracción y k es la constante de Scherrer (del orden de 1 para los cristales más simples).

La difusión en los *films* delgados difiere considerablemente de la de los materiales masivos [8]. Existe todavía, actualmente, el problema de la difusión en *films* delgados (FD) ya que aparece en éstos un estado de tensión complicado apenas se los prepara (debido al depósito y el recocido). La influencia de los bordes de grano, las dislocaciones, interfaces (o intercaras) y otros defectos que pueden ser generados o modificados por las tensiones deben ser cuidadosamente estudiados para conocer su efecto sobre los procesos difusionales. El análisis del efecto de las tensiones es importante porque: **a)** el fino espesor de los FD puede generar un gradiente de fuertes tensiones que actúan como *driving force* de la difusión [8]. Considerando que los bordes de grano (BG) que se encuentran en gran densidad en los FD y, siendo éstos, responsables del transporte de masa a través de los mismos, también conducen a un efecto mayor de las tensiones sobre el flujo total de la difusión; **b)** Por otra parte, las tensiones influyen la difusión (como lo hace la presión externa) ya que hacen variar la energía de activación de la misma.

En la **Figura 7.3**, se esquematiza el sistema de FD (de este trabajo) compuesto de seis capas depositadas sobre un sustrato (en este caso vidrio) y se señalan las estructuras y defectos que pueden tener efectos importantes sobre la difusión, responsables de la aceleración de la misma.

En la primera capa (llamamos primera capa a la que está en contacto con el gas que difunde) se relaciona con la difusión superficial (con energía de activación del proceso en superficie Q_s expresada en kcal.mol⁻¹). Muy

rápidamente, a partir de la superficie, la difusión por los bordes de grano de baja desorientación) [Q_{BG} en kcal.mol^{-1}] que constituyen verdaderos cortocircuitos. Las cuatro láminas delgadas siguientes son iguales entre sí y presentan difusión interfacial [Q_i en kcal.mol^{-1}] que puede producirse entre las dos interfaces o intercaras en forma completa o parcial (si se presentan huecos o si las láminas se curvan u ondulan). Es arriesgado considerar a priori un valor para la Q_i porque no se ha caracterizado todavía la estructura o el relieve de las superficies de las interfaces, aunque puede aceptarse que $Q_i < Q_v$ (siendo Q_v la energía de activación de la difusión en volumen). Otro factor que contribuye a acelerar el proceso difusional entre las láminas es la difusión por dislocaciones (Q_d en kcal.mol^{-1}). Como la unión de las interfaces es más probable que sea no-epitaxial aparecen muchas dislocaciones en esas superficies de contacto. Finalmente, en la última lámina delgada (que ha sido la primera depositada sobre el sustrato amorfo) se produce también una interdifusión entre interfaces muy diferentes. Sobre esta base se puede aceptar que hay en el sistema contribuciones para acelerar el proceso difusional del mismo y cuyas energías de activación se pueden ordenar de menor a mayor: $Q_d < Q_{BG} < Q_s < Q_i < Q_v$ que indicarían que el aumento de la difusión en los cortocircuitos creados por las tensiones puede ser hasta tres veces mayor respecto que el de la difusión en volumen. Se ha trabajado en este tema (que aún continúa después del trabajo de tesis) y falta bastante más aplicando el modelo de los efectos de las tensiones sobre la difusión de Balandina et al. [9]. Este análisis nos permitió explicar la alta sensibilidad obtenida en los sensores desarrollados para este trabajo de tesis. Como se vio a lo largo de este *Capítulo*, las características particulares de nuestro sensor hacen que existan, en las películas delgadas, una mayor densidad de defectos que aumentan la difusión del gas a través del material y, por lo tanto, aumentan notablemente la sensibilidad de los sensores, debido a que, por el proceso de difusión, el gas (en este caso H_2S) se encuentra en contacto con una mayor superficie de material sensible (CuO-SnO_2).

7.4 Referencias

- [1] M. P. Poiasina, C.L. Arrieta (DEA-CITEDEF), M.F. Bianchetti y N. E. Walsøe de Reca. *Resistive thick and thin Film Gas Sensors built with Nanomaterials and related Research*, Chapter 1 del LIBRO: “Advances in Sensors: Reviews”, Vol. 6, Book Series, ISBN: 978-84-09-03031, Ed. Sergey Y. Yurish, IFSA- Barcelona- Spain y Amsterdam-The Netherlands, pp. 1-37 (2018).
- [2] G. S. Devi, S. Manorama y V.J. Rao, *High Sensitivity and selectivity of a SnO₂ sensor to H₂S around 100°C*. *Sensors & Actuators, B-Chemical* **28** 31-37, (1995).
- [3] S. Manorama, G.S. Devi, J.V. Rao, *Hydrogen sulfide sensor based on tin oxide deposited by spray pyrolysis and microwave plasma chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Letters*, 64, pp. 3163- 3168, (1994).
- [4] A. Khana, R. Kumar, S. Bhatti, *CuO-doped SnO₂ thin films as hydrogen sulphide gas sensor*, *Appl. Phys. Letters*, 82, 24, pp. 4388-4390 (2003).
- [5] H. Lu, W. Ma and J. Gao, *Diffusion-reaction theory for conductance response in metal oxide gas sensing thin films*, *Sensors & Actuators, B-Chemical* 66, pp. 228-231, (2000).
- [6] N. Matsunaga, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Diffusion equation basic study of thin film semiconductor gas sensor-response transient*, *Sensors & Actuators, B-Chemical* 83, pp. 216-221, (2002).
- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Physisorption de gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution*, IUPAC Technical Report, Ed. IUPAC&De Gruyter, (2015).
- [8] M. P. Poiasina, M. F. Bianchetti, V. Wittemberg y N. E. Walsøe de Reca, *Relación entre tensiones y difusión en nanofilms de SnO₂*, Trabajo publicado en el libro de Congreso NanoCórdoba (2017).

- [9] N. Balandina, B. Bokstein, A. Ostrosky, V. Ivanov, A. L. Petelin y S. Petelin, *Diffusion in thin films andder Potential Field*, Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147, pp. 1499-1504, Publication Switzerland, (1997).

Conclusiones y perspectiva

El resultado más relevante de este trabajo, es haber construido un sensor de SnO₂ nanocristalino, dopado con 5wt% de CuO, que detecta entre (10-15) ppm de H₂S (g) en aire, a una temperatura de operación relativamente baja (140°C). Estos sensores podrán ser utilizados como dispositivos de seguridad para personal que trabaja en una planta de *cracking* de petróleo (Y-TEC) para prevenir intoxicaciones y problemas graves de salud por la exposición reiterada a concentraciones muy bajas aunque, muy tóxicas del gas H₂S. Al consultar la bibliografía internacional sanitaria (por ej. NIOSH y OSHA en EE.UU. y la legislación argentina) confirmé los límites sanitarios aceptados internacionalmente que contemplan la necesidad de medir concentraciones tan bajas del gas tóxico H₂S como las solicitadas por la planta de *cracking*. Por otra parte, los posibles graves efectos de la exposición reiterada del personal de la planta a una atmósfera de unas decenas de ppm de H₂S (g) en aire, puede conducir a la probabilidad de adquirir cáncer en un año de trabajo con jornadas laborales de 8 horas diarias. Los requerimientos solicitados, determinaron las características principales que debía reunir el sensor de gas H₂S para considerarlo confiable.

Por otra parte, se comprobó que el sensor construido, puede alcanzar una sensibilidad, aún más alta llegando a detectar 5 ppm de H₂S (g) en aire, a una muy baja temperatura de operación. Este resultado ampliaría el rango de aplicación del sensor, pudiéndose utilizarlo como dispositivo de diagnóstico médico para enfermedades hepáticas y estomacales ya que, en la halitosis que se presenta en estas enfermedades, se han encontrado muy bajas

concentraciones de H₂S (g) en aliento. La probabilidad de construir un sensor de este tipo se ha producido, recientemente, en nuestro laboratorio y si bien su desarrollo no pertenece a este trabajo, lo informo como una continuación promisorio de esta Tesis. Este tipo de sensor requerirá estudios complementarios tales como el efecto de la humedad y otros gases presentes en el aliento humano, sobre el mecanismo de sensado.

Continuando con el tema de esta Tesis, este trabajo no se refiere solamente a la construcción del sensor, porque éste requirió de numerosos estudios necesarios para: sintetizar y evaluar las propiedades de los materiales nanocristalinos empleados, para diseñar el dispositivo, aumentar la sensibilidad del sensor, considerar su funcionamiento y las variables que lo afectan. Se mencionan numerosos trabajos que conformaron el aporte científico al sensado, en tanto, que otros estudios, comprobaciones y experiencias permitieron el desarrollo del sensor, entre ellos la síntesis del material sensible, el dopado del mismo, la construcción del sistema electrónico de control, calentamiento y conmutación, entre otros. Y también han surgido, como se puede observar en estas conclusiones, algunos temas y aplicaciones originales que merecen ser patentados (y que se han señalado como “patentes en trámite” en el texto de esta tesis).

Me referiré a continuación, a la sensibilidad del sensor y a los factores que la afectan. El material sensible: SnO₂ microcristalino, fue reemplazado por el mismo material aunque nanocristalino. Los nanomateriales muestran una relación superficie/volumen mayor que los materiales microcristalinos, permitiendo este hecho, un mayor contacto superficial entre el material sensible y el gas y, en consecuencia, generando un aumento de la sensibilidad. Por otra parte, el modelo de Yamazoe (**Ref. [1]** del *Capítulo IV* de esta tesis) establece que existe una relación inversamente proporcional entre la sensibilidad y el tamaño de cristalita del *film* nanocristalino. Poniendo a punto las técnicas de síntesis por *sol-gel* y de depósito por *dip-coating* en las condiciones especificadas de trabajo, se pudo reducir considerablemente el tamaño de

cristalita hasta alcanzar un tamaño óptimo promedio de: $(6,99 \pm 0,21)$ nm. Este hecho contribuyó también al aumento de la sensibilidad del material sensible. Otro resultado importante que también contribuyó al aumento de la sensibilidad del material del sensor, ha sido el dopado del SnO_2 con CuO , aplicando en este caso, una técnica novedosa, de la cual no se encontró aporte alguno en la bibliografía. La técnica desarrollada permitió obtener un material homogéneo, nanocristalino, en el cual el dopante (CuO) se encuentra distribuido dentro de la matriz cristalina del SnO_2 . Este material (denominado como tratamiento MCuI en el texto) presentó mayor sensibilidad frente a otro (denominado como MCuII) donde el dopante se encuentra aglomerado en la superficie, tal como ocurre cuando se utilizan los métodos clásicos de dopado: coprecipitación, impregnación de un polvo de SnO_2 con una solución de sal de cobre o métodos difusionales (tratamientos térmicos de discos de CuO o de cobre en contacto directo con el material sensible). En estos casos, el dopante tiene una distribución no-homogénea del CuO (o del Cu) en la matriz de SnO_2 . Aquí debo citar, una contribución original de este trabajo (patente de invención en trámite) al conseguir con el tratamiento adecuado la distribución homogénea del dopante en la red del material sensible (que se describió comparativamente más arriba como el material MCuI).

El material sensible fue estudiado cuidadosamente, empleando diferentes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos (DRX) para determinar la cristalinidad y calcular el diámetro promedio de cristalita; Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) combinado con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para analizar la morfología superficial de las láminas y realizar un análisis químico del material con microsonda electrónica de alta resolución; Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) para observar el SnO_2 dopado, obtener un patrón de difracción y calcular, también, el tamaño promedio de cristalita y Dispersión de Rayos X de Bajo Angulo con Incidencia Rasante (GISAXS) para estudiar la porosidad de las películas delgadas, determinar la forma y el tamaño promedio (y la dispersión) de los poros de las películas.

Completada la caracterización se construyó el prototipo del sensor y se evaluó la sensibilidad del mismo para distintas concentraciones de H₂S (g) alcanzando la sensibilidad solicitada para detectar (10 a 15) ppm de H₂S en aire, midiendo la resistividad eléctrica del sensor a diferentes temperaturas de operación. Se determinó el rango de sensibilidad del dispositivo y su temperatura óptima de operación (T_o).

Para la síntesis de las películas delgadas se implementaron las técnicas de *spray pyrolysis* y *sol-gel* (seguida de *dip-coating* o *spin-coating*). De acuerdo con los resultados obtenidos por la caracterización de los materiales y el criterio de selección mencionado en el texto, se eligió la técnica de *sol-gel* con *dip-coating*, para depositar un total de tres capas superpuestas para construir un sistema multicapas, con un espesor promedio de (230±1) nm, que resultó adecuado para las mediciones de resistencia eléctrica del sensor. También ha sido necesario, conocer el estado de la superficie de las capas superpuestas ya que, existen capas lisas y otras que presentan zonas lisas y zonas con poros o aglomeraciones de defectos. Se realizaron estudios de la fisisorción del material (responsable de la formación de poros). Si el material presenta porosidad: se debe calcular el radio promedio de poro (1,5-2,5) nm porque los poros favorecen los procesos difusionales del gas dentro del material, contribuyendo a aumentar la sensibilidad del sensor.

Para estudiar la *performance* del sensor se determinó la temperatura óptima de operación (T_o) del mismo: el sensor presentó alta sensibilidad en el rango de detección de (10-15) ppm de H₂S (g) en aire, a una temperatura de operación de 140°C.

El trabajo desarrollado incluyó la construcción de un dispositivo de medición microcontrolado, modular y transportable, que utiliza una estructura de doble meandro y doble propósito: la estructura funciona, alternativamente, como calefactor de temperatura controlable y como electrodos de contacto para el sensor de película delgada. Esto permite optimizar la temperatura de trabajo

y los tiempos de conmutación adecuados para cada tipo de medición. El microcalefactor fue diseñado y patentado junto con el Departamento de Electrónica Aplicada de CITEDEF. Existen tareas actuales dedicadas a perfeccionar la adaptación de estos dispositivos, a la geometría del sensor de H_2S (g) y a disminuir su tamaño.

Finalmente, para completar el estudio del sensor y explicar la alta sensibilidad del mismo, se analizó el proceso difusional del gas a través del material sensible y los distintos factores que contribuyen a aumentar la difusión del gas en las multicapas para mejorar la sensibilidad del sensor. Tomando como modelo un sistema multicapas, formado por seis capas iguales, superpuestas de SnO_2 dopado con CuO en una proporción del 5%wt. El modelo, que se trató en detalle en el *Capítulo VII*, es simple y geométrico y se consideran en él una serie de defectos que contribuyen a la aceleración de la difusión del gas (estudiados por HRTEM). En primer lugar, la difusión ocurre en la superficie de la primera capa del material que es la parte libre que se encuentra en contacto con la atmósfera y los gases presentes en ella. La difusión en la superficie es rápida y se acelera a través de los defectos presentes como dislocaciones, bordes de grano y *clusters* de vacancias, entre otros. Por otra parte, la superficie del material fue caracterizada por SEM y HRTEM y se observó en la misma una zona lisa aunque con alta densidad de bordes de grano y, además una zona porosa, a través de la cual el gas penetra en el material sensible por los poros (que tienen forma de elipsoide de revolución, cuyo tubo acelera la difusión en forma semejante a la de una dislocación de borde). Dentro del material sensible, la difusión se acelera en las interfaces o intercaras formadas entre capas adyacentes. La no-epitaxia entre capas genera dislocaciones por donde la difusión es más rápida. Finalmente, las tensiones presentes en las películas delgadas constituyen otro factor capaz de acelerar la difusión en el sistema multicapas.

Comenté, al principio de esta sección, que este trabajo no se refiere solamente a la construcción del sensor y los requerimientos estrictos para

mejorar su sensibilidad, sino también, su desarrollo implicó un exhaustivo estudio sobre los materiales nanocristalinos (sintetizarlos y conocer sus propiedades), sobre los sensores y sus características (que se construyen en el grupo donde me inicié como profesional), sobre los equipos electrónicos (que se diseñan para medir propiedades y para controlar minuciosamente las medidas del sensor), sobre los programas de computación (para interpretar los resultados de las experiencias y para planificar tareas); sobre el conocimiento de las técnicas de caracterización y su aplicación, entre otros.

Subsiguiente a este trabajo de tesis continuaré con el desarrollo de sensores de alta sensibilidad, para detectar (2-5) ppm de H_2S (g), en ambientes húmedos, a una temperatura de operación cercana a los $30^{\circ}C$. El fin de estos sensores es utilizarlos como dispositivos de diagnóstico médico para enfermedades hepáticas y estomacales, en las cuales se expele por el aliento, H_2S y otros gases.

Otro tema a abordar, consiste en disminuir la temperatura de operación de los sensores desarrollados, para poder utilizarlos como sensores de solapa, para uso personal, y no como sensores ambientales. Para ello, tendré que estudiar el agregado de aditivos o dopantes mixtos, que modifiquen las propiedades de sensado del material, aumentando la sensibilidad.

Resulta interesante, también, estudiar el mecanismo por el cual el dopante se distribuye homogéneamente en la red cristalina de SnO_2 , durante el proceso de dopado y se deberán realizar mediciones precisas de las tensiones presentes en la red cristalina, utilizando técnicas de caracterización con luz *Sincrotrón*, en las láminas delgadas.

Anexo i.

Resultados relevantes de las caracterizaciones del SnO₂ puro y dopado

A continuación, se presenta un cuadro que resume los resultados más relevantes obtenidos en las distintas caracterizaciones realizadas sobre el SnO₂ puro y el SnO₂ dopado con un 5 % en peso. de CuO.

Técnica	Difracción de Rayos X	Microscopía Electrónica de Barrido	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo con Incidencia Rasante
Sigla	DRX	SEM-EDS	HRTEM	GISAXS
Utilidad	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Reconocimiento de la estructura cristalina del SnO₂ ➤ Cálculo del tamaño de cristalita por Scherrer. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Análisis del estado de la superficie de las películas delgada ➤ Análisis químico cualitativo (con microsonda electrónica) ➤ Cálculo del 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Observación en detalle de la microestructura de las cristalitas de SnO₂ ➤ Cálculo del tamaño promedio de cristalita. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Análisis de la porosidad de las películas. ➤ Determinación de la forma de los poros, su dispersión y relación de aspecto.

Anexo i: Resultados relevantes de las caracterizaciones del SnO₂ puro y dopado

		<p>espesor del sistema multicapas</p> <p>➤ Estimación del tamaño de cristalita para muestras depositadas por <i>spray pyrolysis</i></p>		
Limitación	<p>➤ No se detectan concentraciones bajas ($\leq 5\%$wt.) de dopante</p>	--	--	--
Resultados obtenidos para SnO₂ puro y dopado	<p>➤ Se reconoció la estructura cristalina de rutilo tetragonal del SnO₂</p> <p>➤ Tamaño de cristalita calculado:</p> <p><i>dip-coating</i>: (5,42±0,15) nm</p> <p><i>spin-coating</i>: (4,74±0,05) nm</p> <p>Patrón: (5,08±0,03) nm</p>	<p>➤ Superficie lisa y homogénea para muestras depositadas por <i>spin-coating</i> y <i>dip-coating</i>.</p> <p>➤ Espesores de los sistemas multicapas: 231 nm (3 capas por <i>dip-coating</i>) 337,1 nm (6</p>	<p>➤ Presencia de dislocaciones y de maclas.</p> <p>➤ Se observaron dislocaciones de borde en granos de baja desorientación.</p> <p>➤ Tamaños promedio de cristalita: (9±1) nm</p>	<p>➤ Poros con forma de elipsoide de revolución.</p> <p>➤ Valor de radio medio de poro (1,5-2,5) nm</p> <p>➤ Relación de aspecto (altura/radio): 4 capas: 2,34 2 capas: 1,98 6 capas: 2,74</p> <p>➤ Dispersión de</p>

Anexo i: Resultados relevantes de las caracterizaciones del SnO₂ puro y dopado

	Dopado: (6,99±0,21) nm	capas por <i>spin-coating</i> 199,2 nm (por <i>spray pyrolysis</i>)		radio (nm): 4 capas: 1,77 2 capas: 1,79 6 capas: 1,98
<i>Diferencia en los resultados de las caracterizaciones entre el SnO₂ puro y dopado</i>	No se encontró diferencia significativa	No se encontró diferencia significativa	No se encontró diferencia significativa	No se encontró diferencia significativa

Anexo ii.

Cálculo del tamaño de cristalita por la ecuación de Scherrer

El método analítico más utilizado para el análisis de materiales nanocristalinos es el método de Scherrer (SCH). Dicho método se basa en el análisis microestructural a partir de la medida del ancho a media altura (FWHM) de los picos de difracción de rayos X, obtenidos en los difractogramas.

El método de Scherrer, considera que el ancho a media altura de los picos de difracción (β), varía inversamente con el tamaño de cristalita (D_{sch}).

$$D_{sch} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde: k es una constante (usualmente tomada como 0.94), λ es la longitud de onda del haz de rayos X, β es el ancho total a la mitad de la altura máxima (FWHM) de un pico dado, (después de la eliminación del ensanchamiento instrumental), medido en radianes y θ es el ángulo difractado del pico (en radianes).

Este método permite obtener un valor promedio de cristalita para valores menores a 100 nm. Si bien los valores de D_{sch} obtenidos son aproximados, permite realizar un análisis de tipo relativo y comparar, por ejemplo, la

influencia en el tamaño de cristalita, según el método utilizado, como se realizó en este trabajo.

Los diagramas de DRX obtenidos fueron procesados con el programa *OriginPro 9.0*: se eliminó el *backgown*, se calculó el ancho a media altura de los picos (*FWHM*) y se determinó la posición, en 2θ , de cada pico. Para el cálculo del *FWHM* se utilizó el modelo de Gauss para aproximar la forma de los picos. Los resultados son dados en grados ($^{\circ}$), para el cálculo de D_{sch} se convirtieron a la unidad de radianes (*rad*) **Ecuación ii.1:**

$$D_{sch} (nm) = \frac{k\lambda}{FWHM (rad)\cos(rad/2)} \quad \text{(ii.1)}$$

Cálculos:

En las **Tablas ii.1, ii.2, ii.3 y ii.4** se presentan los resultados obtenidos de *FWHM* ($^{\circ}$), la posición de los picos ($^{\circ}$), los valores correspondientes en radianes (*rad*) y el valor de D_{sch} calculado para películas delgadas de SnO_2 depositadas por *dip-coating*, *spin-coating*, el patrón de SnO_2 y SnO_2 dopada con un 5%wt. de CuO , respectivamente, junto con los gráficos de ajuste correspondientes, para el cálculo del *FWHM* (**Figuras ii.1 a ii.4**). En la **Tabla ii.5** se presentan de forma comparativa, los valores de tamaño de cristalita obtenidos en cada tipo de muestra.

I. Películas delgadas de SnO₂ depositadas por “dip-coating”:

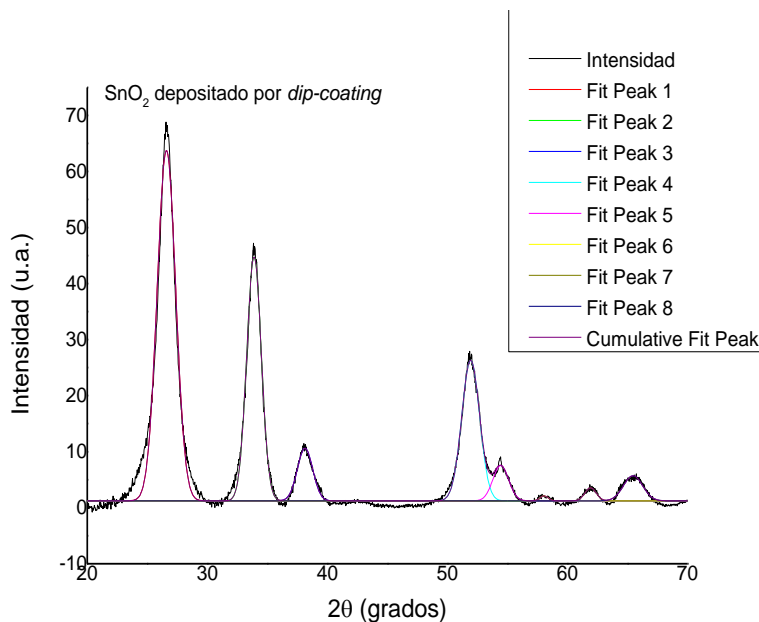


Figura ii.1: Ajuste de los picos de DRX de películas delgadas de SnO₂ depositadas por *dip-coating*, para el cálculo del FWHM.

Tabla ii.1: Valores obtenidos de FWHM (°), la posición de cada pico (°) y el valor calculado de D_{sch} para películas delgadas de SnO₂ depositadas por *dip-coating*.

Nº pico	k	λ (nm)	2θ (°)	β (°)	D_{sch} (nm)
1	0,94	0,15418	26,59491	1,81431	4,45067741 ± 0,01148
2	0,94	0,15418	33,8907	1,43245	5,54094263 ± 0,0146
3	0,94	0,15418	38,13836	1,49794	5,23522216 ± 0,06927
4	0,94	0,15418	51,93453	1,74995	4,26280885 ± 0,03325

5	0,94	0,15418	54,43714	1,54047	4,78982764 ± 0,12273
6	0,94	0,15418	58,04606	0,81528	8,89930397 ± 0,53878
7	0,94	0,15418	61,92001	1,10111	6,46185605 ± 0,23992
8	0,94	0,15418	65,45803	1,87053	3,73159167 ± 0,16275

$$D_{\text{sch}} (\text{dip-coating}) = (5,42 \pm 0,15) \text{ nm}$$

II. Películas de SnO₂ depositadas por “spin-coating”:

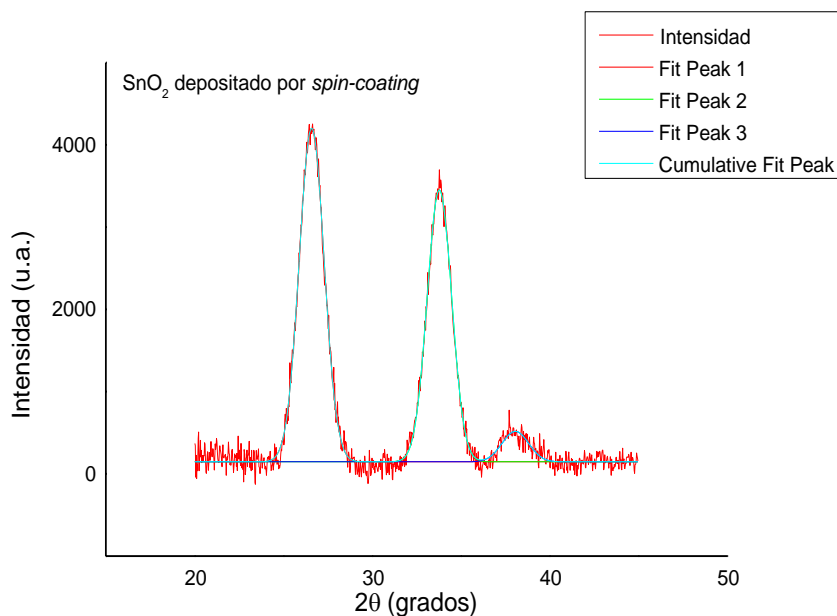


Figura ii.2: Ajuste de los picos de DRX de películas delgadas de SnO₂ depositadas por *spin-coating*, para el cálculo del FWHM.

Tabla ii.2: Valores obtenidos de FWHM (°), la posición de cada pico (°) y el valor calculado de D_{sch} para películas delgadas de SnO₂ depositadas por *spin-coating*.

Nº pico	k	λ (nm)	2θ (°)	β (°)	D_{sch} (nm)
1	0,94	0,15418	26,59477	1,65787	4,87444766 ± 0,01176
2	0,94	0,15418	33,79113	1,61863	4,90872256 ± 0,01424
3	0,94	0,15418	38,06601	1,77047	4,43377651 ± 0,13344

$$D_{sch} \text{ (spin-coating)} = (4,74 \pm 0,05) \text{ nm}$$

III. Patrón de SnO₂ nanocrystalino

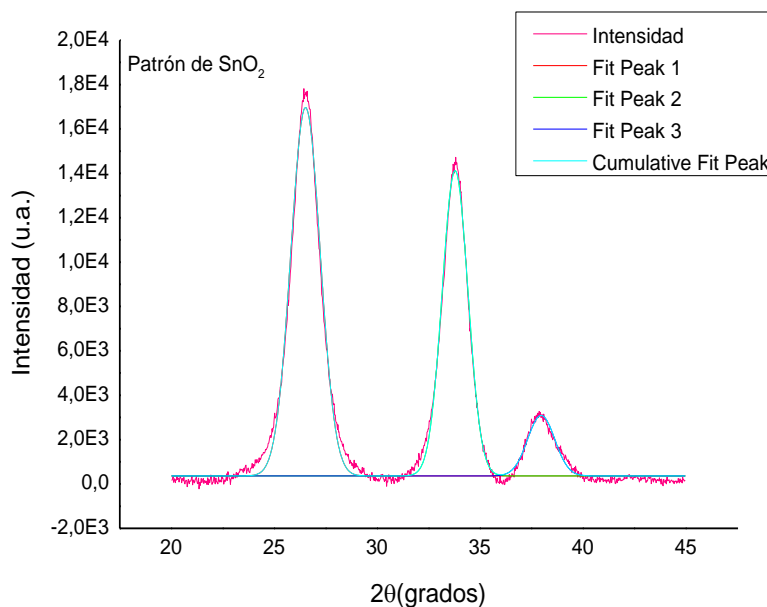


Figura ii.3: Ajuste de los picos de DRX de un patrón de SnO₂ nanocrystalino, para el cálculo del FWHM.

Tabla ii.3: Valores obtenidos de FWHM ($^{\circ}$), la posición de cada pico ($^{\circ}$) y el valor calculado de D_{sch} para un patrón de SnO_2 nanocristalino.

Nº. pico	k	λ (nm)	2θ ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	D_{sch} (nm)
1	0,94	0,15418	26,52746	1,68947	4,783939 \pm 0,0099
2	0,94	0,15418	33,79564	1,47299	5,394002 \pm 0,0111
3	0,94	0,15418	37,98089	1,55219	5,05858 \pm 0,05762

D_{sch} (patrón de SnO_2 nanocristalino) = (5,08 \pm 0,03) nm

IV. Películas delgadas de SnO_2 dopadas con 5%wt. de CuO

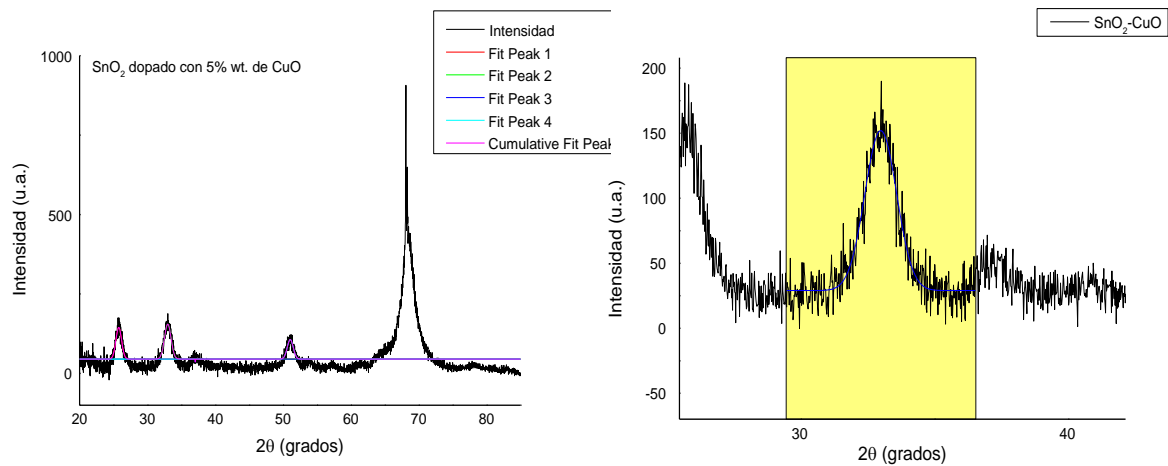


Figura ii.4: Ajuste de los picos de DRX de las películas delgadas de SnO_2 dopado en un 5%wt. con CuO, para el cálculo del FWHM.

Tabla ii.4: Valores obtenidos de FWHM ($^{\circ}$), la posición de cada pico ($^{\circ}$) y el valor calculado de D_{sch} para películas delgadas de SnO_2 dopado en un 5%wt. con CuO.

Nº. pico	k	λ (nm)	2θ ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	D_{sch} (nm)
1	0,94	0,15418	26,59491	0,97647	8,26949 \pm 0,14231
2	0,94	0,15418	33,8907	1,13307	7,004972 \pm 0,23334
3	0,94	0,15418	37,20549	1,44423	5,445017 \pm 0,07394
4	0,94	0,15418	51,93453	1,02631	7,268469 \pm 0,39724

$$D_{sch} (SnO_2 \text{ dopado}) = (6,99 \pm 0,21) \text{ nm}$$

Tabla ii.5: Tabla comparativa de los valores de D_{sch} obtenidos en cada tipo de muestra.

<i>Tipo de muestra</i>	<i>D_{sch} (nm)</i>
<i>Películas delgadas depositadas por dip-coating</i>	$5,42 \pm 0,15$
<i>Películas delgadas depositadas por spin-coating</i>	$4,74 \pm 0,05$
<i>Patrón de SnO₂ nanocristalino</i>	$5,08 \pm 0,03$
<i>Películas delgadas de SnO₂ dopado en un 5%wt. con CuO</i>	$6,99 \pm 0,21$

Anexo iii.

Análisis GISAXS de la porosidad de las películas delgadas.

Se presenta un diagrama 2D típico de GISAXS (**Figura iii.1**), correspondiente a una muestra de SnO₂ depositado por *dip-coating*, donde se toman diez cortes horizontales, a diferentes ángulos de salida α_f y para los cuales se determinan los perfiles GISAXS 1D.

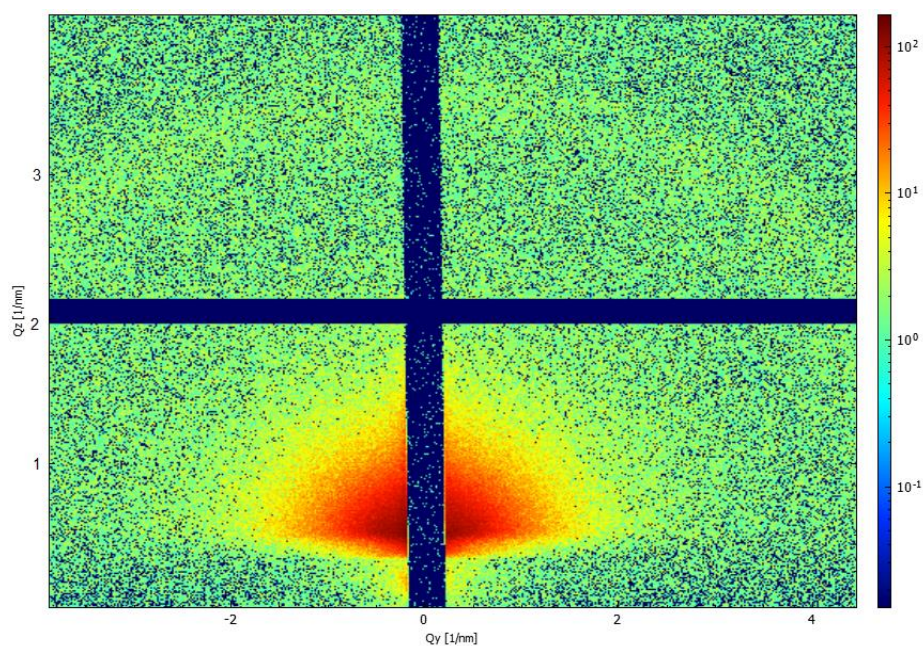


Figura iii.1: Diagrama típico de GISAXS 2D, correspondiente a películas delgadas de SnO₂ depositadas por *dip-coating*.

En la **Figura iii.2** se muestran los perfiles de intensidad (curvas con puntos de colores) como una función del módulo de la componente q_{\parallel} sobre el plano de la placa, del vector de dispersión, definido como [1]:

$$q_{\parallel} = (2\pi / \lambda) \left[(\cos\alpha_f \cos 2\theta - \cos\alpha_i)^2 + (\cos\alpha_f \sin 2\theta)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{iii.1})$$

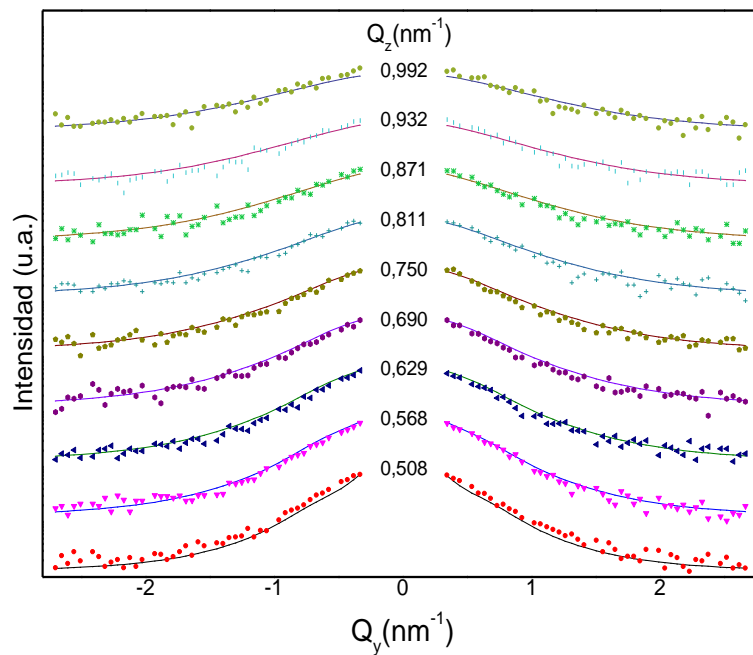


Figura iii.2: Gráfico de intensidad en función del módulo de la componente q_{\parallel} .

Para realizar el análisis, se propuso un modelo que consiste de nanoporos espacialmente no correlacionados, con un perfil con forma de elipsoide de revolución, embebidos en una matriz nanocristalina homogénea de SnO₂. Se define como r el radio del nanoporo elipsoidal en la dirección paralela a la superficie de la película, mientras que h es la altura del elipsoide de revolución (**Figura iii.3**). Para nanoporos esféricos esta relación toma valor 1.

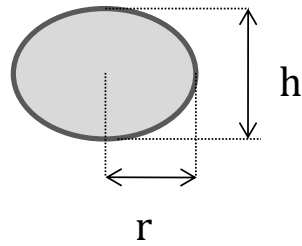


Figura iii.3: Modelo de poro con forma de elipsoide de revolución.

Se consideró una distribución de radios $N(R)$ con un único valor del parámetro ν de relación de aspecto para todos los nanoporos. $N(R)$ fue definida como una función logNormal [1] para la cual se demostró previamente en otros materiales nanoporosos que es una buena aproximación [2] [3]:

$$N(R) = \frac{N}{\sqrt{2\pi R \log(\sigma / R_0)}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log(R / R_0)}{\log(\sigma / R_0)} \right)^2 \right] \quad \text{(iii.2)}$$

donde N es el número total de nanoporos. El radio promedio $\langle R \rangle$ y la desviación estándar σ_R de la distribución de radios fueron obtenidos de los parámetros R_0 y σ que define la función logNormal (Ecuación iii.2), los cuales se relacionan mediante:

$$\langle R \rangle = R_0 e^{\sigma^2/2} \quad \text{(iii.3)}$$

$$\sigma_R = \langle R \rangle \sqrt{\exp(\sigma^2) - 1} \quad \text{(iii.4)}$$

con $\sigma' = \ln \sigma$

Se consideró que tal distribución de radios es únicamente válida hasta un máximo de radio R que surge de igualar el valor de νR a la mitad del espesor de la película.

La intensidad GISAXS $I(q_{\parallel}, \alpha_i, \alpha_f)$ producida por el conjunto de nanoporos espacialmente no correlacionados, completos, elipsoidales, con la misma relación de aspecto ν y una distribución de tamaños dada por $N(R)$ y embebidos en la película depositada sobre el sustrato, se puede escribir como [1]:

$$I(q_{\parallel}, \alpha_i, \alpha_f) \propto \int N(R) \left| \Phi(q_{\parallel}, k_z^i, k_z^f, R, \nu) \right|^2 dR \quad (\text{iii.5})$$

donde: Φ es el factor efectivo de dispersión que resulta de la interferencia coherente entre cuatro ondas.

$$\begin{aligned} \Phi(q_{\parallel}, k_z^i, k_z^f, R, \nu) = & T_1(\alpha_i) T_1(\alpha_f) \exp \left[-i \left(\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i \right) \delta \right] F \left(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i, R, \nu \right) \\ & + R_1(\alpha_i) T_1(\alpha_f) \exp \left[-i \left(\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i \right) \delta \right] F \left(q_{\parallel}, \tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i, R, \nu \right) \\ & + T_1(\alpha_i) R_1(\alpha_f) \exp \left[-i \left(-\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i \right) \delta \right] F \left(q_{\parallel}, -\tilde{k}_z^f - \tilde{k}_z^i, R, \nu \right) \\ & + R_1(\alpha_i) R_1(\alpha_f) \exp \left[-i \left(-\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i \right) \delta \right] F \left(q_{\parallel}, -\tilde{k}_z^f + \tilde{k}_z^i, R, \nu \right). \end{aligned}$$

$R_1(\alpha_{i,f})$ y $T_1(\alpha_{i,f})$ son las amplitudes de las ondas propagándose hacia arriba y abajo, \tilde{k}_z^i y \tilde{k}_z^f son la componente perpendicular de los vectores de onda refractado y dispersado dentro de la película y δ es la profundidad media en la que se encuentran embebidos los nanoporos. F es el factor de forma asociado a un elipsoide de revolución. La función $T_1(\alpha_f)$ da lugar a un máximo

de intensidad en el patrón de dispersión en valores de α_f cercanos al ángulo crítico, conocido como pico de Yoneda [4].

Referencias

- [1] R. Lazzari, *Software Version 2.6, IsGISAXS: a tool for analyzing Grazing-Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures*, Institut des NanoScience de Paris, Universités Pierre et Marie Curie et Denis Diderot, CNRS, Paris, France, (2006).
- [2] B. Lee, J. Yoon, W. Oh, Y. Hwang, K. Heo, K.S. Jin, J. Kim, K. Woo Kim, M. Ree, *In-situ grazing incidence small angle X-ray scattering studies on nanopore evolution in low-k organosilicate dielectric thin film*, *Macromolecules* 38, 3395-3405, (2005).
- [3] T. Sun, S. Donthus, M. Sprung, K. D'Aquila, Z. Jiang, A. Srivastava, J. Wang, V. Dravid, *Effect of Pd on microstructure and gas sensing performance of nanoporous SnO_x thin film*, *Acta Materialia* 57, 1095-1104, (2009).
- [4] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, *Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*, *Surface Science Reports* 64, 255-380, (2009).

Anexo iv.

Mediciones eléctricas del sensor y cálculos de sensibilidad

Se presentan ahora todas las mediciones eléctricas efectuadas sobre las distintas muestras preparadas junto con los cálculos de sensibilidad correspondientes.

Para el cálculo de la sensibilidad (S) se utilizó a siguiente expresión:

$$S = R_{air} / R_{air+gas}$$

Para realizar una comparación entre ambos tipos de sensores, se calculó la sensibilidad relativa (Sr) a partir de la siguiente expresión:

$$Sr = (R_{air} - R_{air+gas}) / R_{air}$$

donde R_{air} es el valor de resistencia medido en aire y $R_{air+gas}$ el valor de resistencia medido en gas H₂S.

iv.1 Sensibilidad (S) vs. Temperatura (°C)

Se determinó la sensibilidad (S) del sensor, a partir de los cambios en la resistencia eléctrica, cuando es expuesto a aire o H₂S (g) en ciclos alternados, a una determinada temperatura de operación.

a. Sensor tipo MCul

En las **Tablas iv.1, iv.2, iv.3, iv.4, iv.5 y iv.6**, se presentan los valores de resistencia eléctrica del sensor, medido en aire (R aire) y en una mezcla de aire y gas H₂S (R gas), en una concentración de 400 ppm, a distintas temperaturas de operación (30°C, 50°C, 65°C, 75°C, 100°C y 150°C, respectivamente) En las **Figuras iv.1, iv.2, iv.3, iv.4, iv.5 y iv.6**, se presentan los gráficos de resistencia eléctrica en función del tiempo, en ciclos de aire-gas, a diferentes temperaturas de operación. Con dichas mediciones se pudo calcular la temperatura óptima de operación del sensor (T_o) a la cual la sensibilidad es la máxima.

Tabla iv.1: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **30°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R</i> <i>gas</i> (Ω)	<i>Promedio R</i> <i>aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad</i> <i>relativa</i> (Sr)
1,32E+06	7,61E+06	2,12E+06	7,59E+06	3,57	0,72
1,60E+06	7,16E+06				
2,04E+06	7,24E+06				
2,58E+06	7,75E+06				
3,08E+06	8,19E+06				

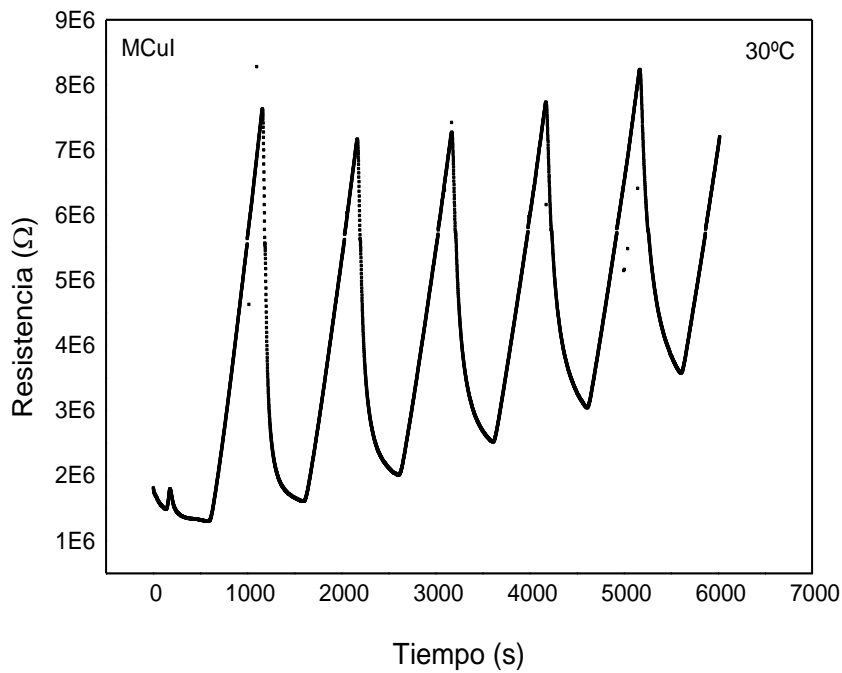


Figura iv.1: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **30°C**.

Tabla iv.2: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **50°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
5,84E+06	5,11E+07	9,79E+06	5,79E+07	5,91	0,83
8,13E+06	5,62E+07				
9,75E+06	5,83E+07				
1,18E+07	6,06E+07				
1,34E+07	6,31E+07				

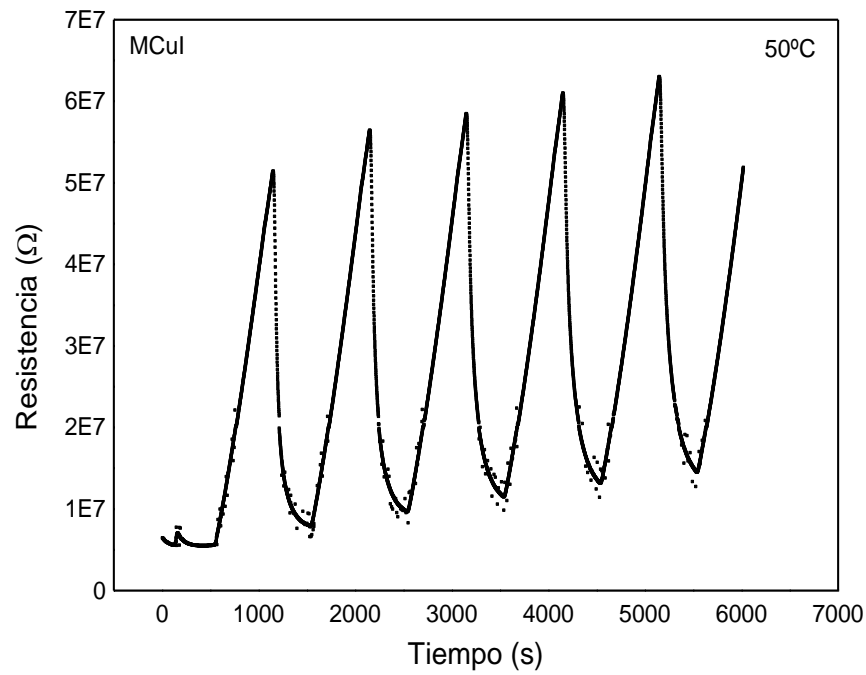


Figura iv.2: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **50°C**.

Tabla iv.3: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **65°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
5,63E+06	6,72E+07	7,36E+06	7,16E+07	9,73	0,90
6,67E+06	7,32E+07				
7,71E+06	7,34E+07				
8,25E+06	7,21E+07				
8,52E+06	7,19E+07				

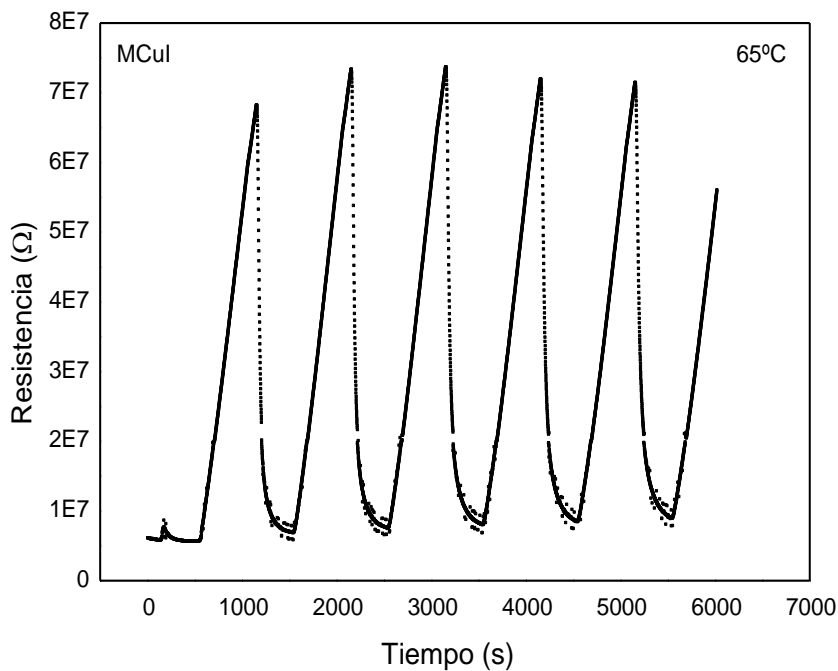


Figura iv.3: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **65°C**.

Tabla iv.4: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **75°C**.

<i>R gas</i> Ω	<i>R aire</i> Ω	<i>Promedio R gas</i> Ω	<i>Promedio R aire</i> Ω	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
3,52E+06	7,75E+07	4,16E+06	7,85E+07	18,88	0,95
4,48E+06	8,01E+07				
4,48E+06	7,79E+07				

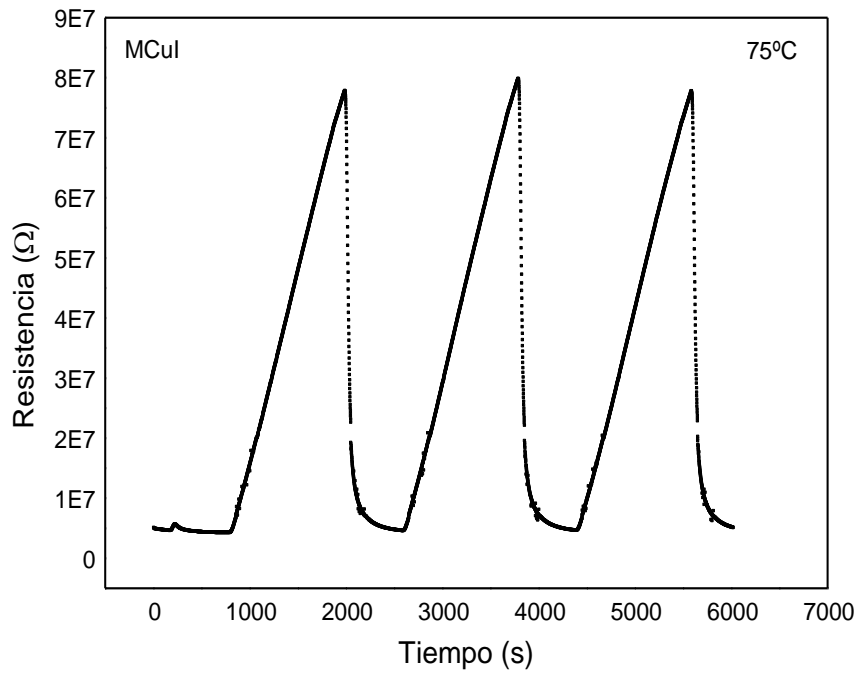


Figura iv.4: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **75°C**.

Tabla iv.5: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **100°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,72E+06	6,07E+07	1,16E+06	4,69E+07	40,58	0,98
1,00E+06	4,37E+07				
7,47E+05	3,65E+07				

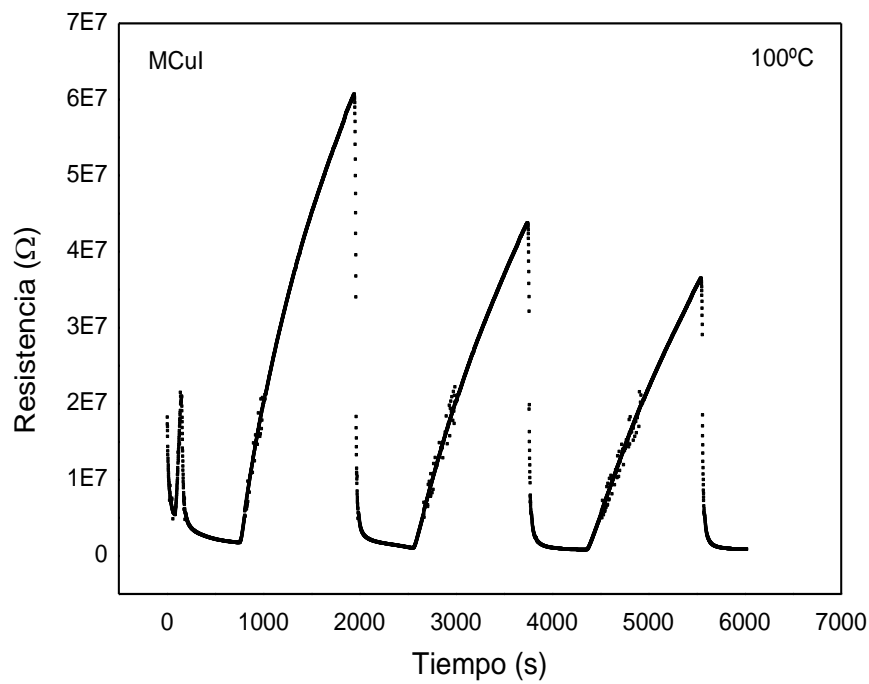


Figura iv.5: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **100°C**.

Tabla iv.6: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **150°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,16E+07	9,98E+08	9,11E+06	9,54E+08	104,77	0,99
4,10E+06	9,78E+08				
1,16E+07	8,87E+08				

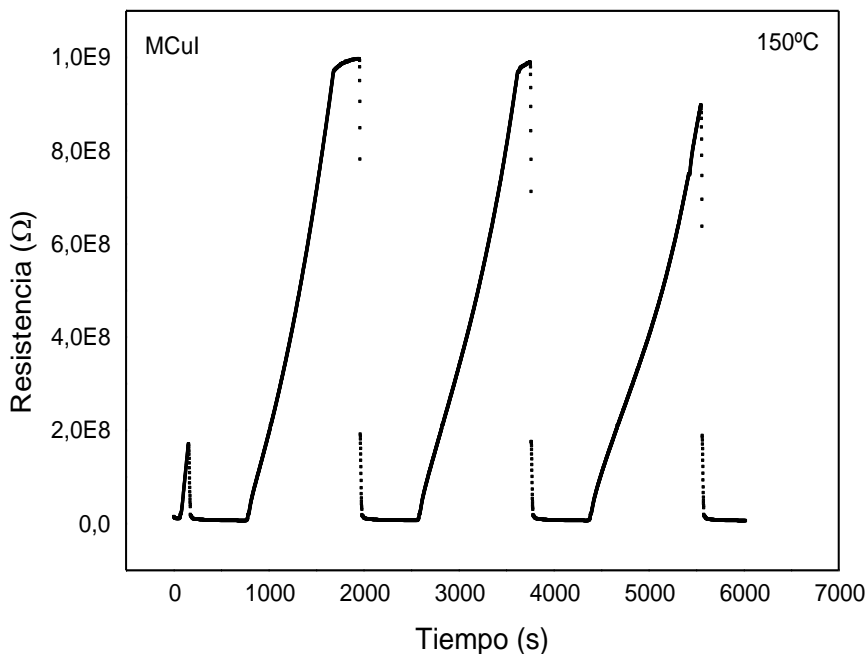


Figura iv.6: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **150°C**.

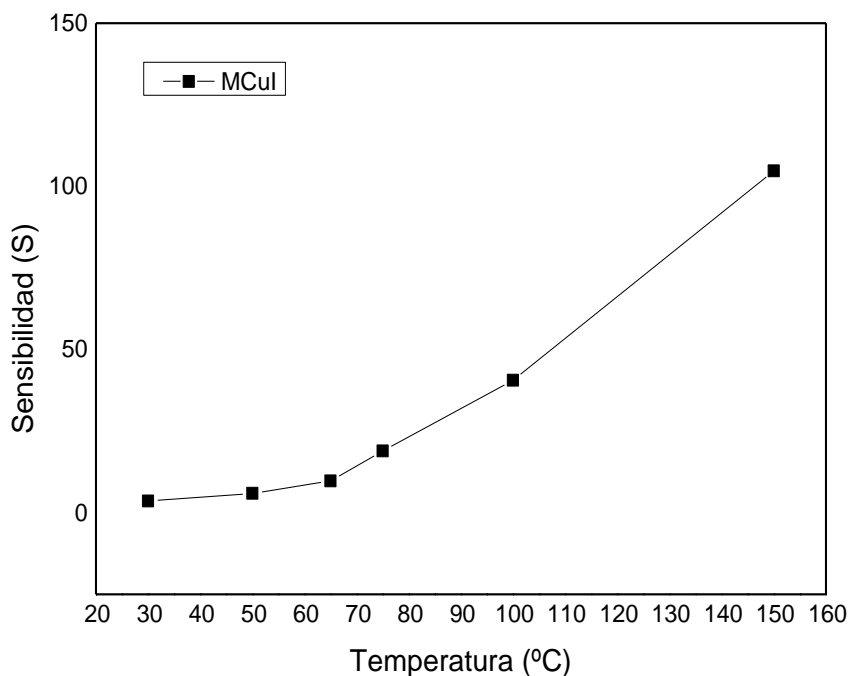


Figura iv.7: Gráfico de sensibilidad en función de la temperatura para el sensor tipo MCuI. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V**.

b. Sensor tipo MCull

En la **Tabla iv.7, iv.8, iv.9, iv.10, iv.11, iv.12 y iv.13**, se presentan los valores de resistencia eléctrica del sensor, medidos en aire (R_{aire}) y en una mezcla de aire y gas H_2S (R_{gas}), en una concentración de 400 ppm, a distintas temperaturas de operación (50°C, 60°C, 100°C, 120°C, 140°C, 160°C y 200°C, respectivamente). En las **Figuras iv.8, iv.9, iv.10, iv.11, iv.12, iv.13 y iv.14**, se presentan los gráficos de resistencia eléctrica en función del tiempo, en ciclos de aire-gas, a diferentes temperaturas de operación. Con dichas mediciones se pudo calcular la temperatura óptima de operación del sensor (T_0) a la cual la sensibilidad es la máxima.

Tabla iv. 7: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **50°C**.

R_{gas} (Ω)	R_{aire} (Ω)	Promedio R_{gas} (Ω)	Promedio R_{aire} (Ω)	Sensibilidad (S)	Sensibilidad relativa (Sr)
4,31E+04	1,09E+05	4,02E+04	8,78E+04	2,18	0,54
4,31E+04	9,24E+04				
4,05E+04	8,58E+04				
3,85E+04	7,83E+04				
3,59E+04	7,37E+04				

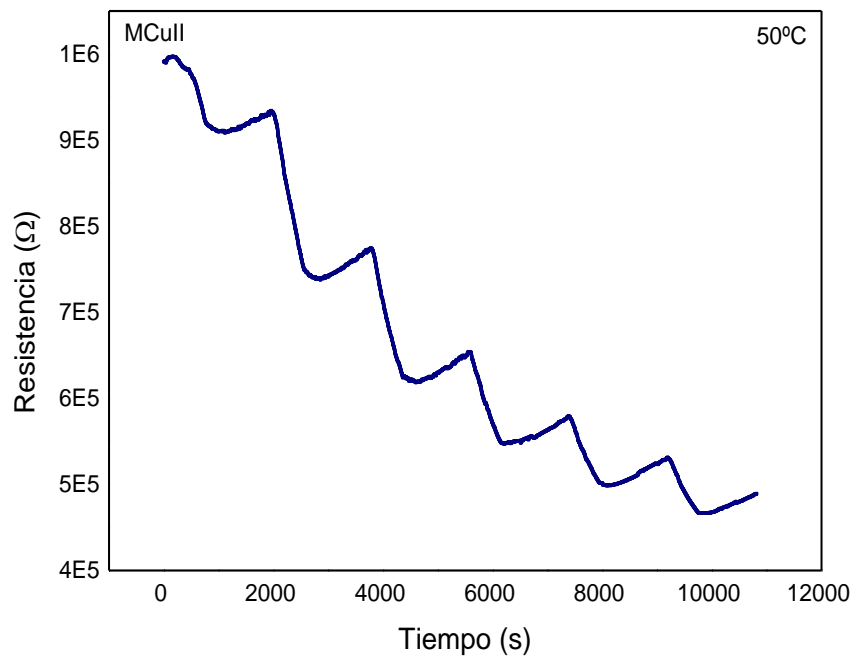


Figura iv.8: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **50°C**.

Tabla iv. 8: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **60°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,99E+05	2,12E+05	1,64E+05	1,77E+05	1,08	0,07
1,73E+05	1,86E+05				
1,58E+05	1,72E+05				
1,48E+05	1,62E+05				

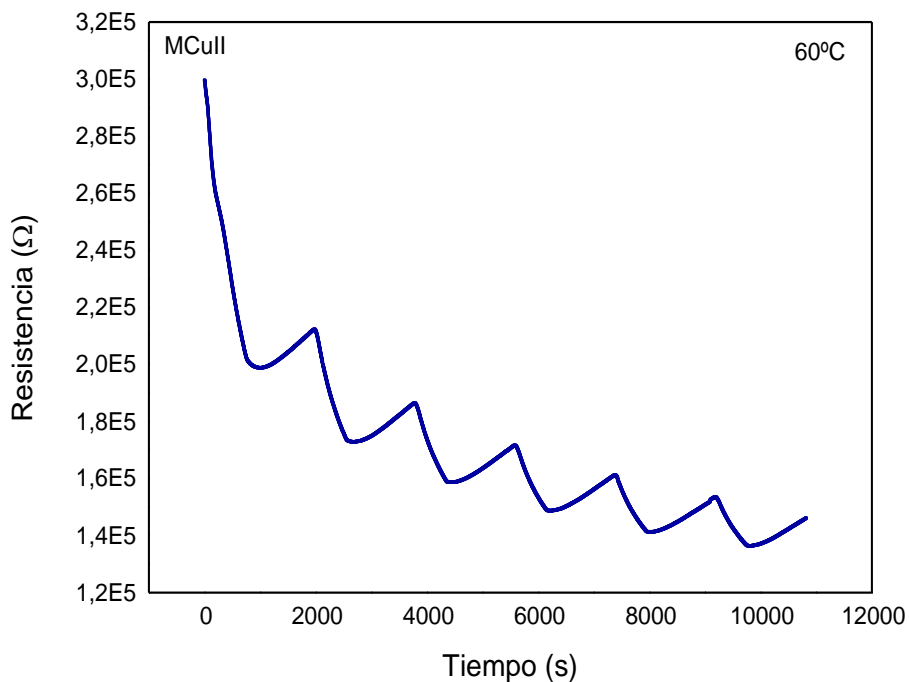


Figura iv.9: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **60°C**.

Tabla iv.9: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **100°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,11E+05	1,41E+05	7,45E+04	9,76E+04	1,31	0,24
8,20E+04	1,08E+05				
6,81E+04	8,95E+04				
5,85E+04	7,87E+04				
5,32E+04	7,14E+04				

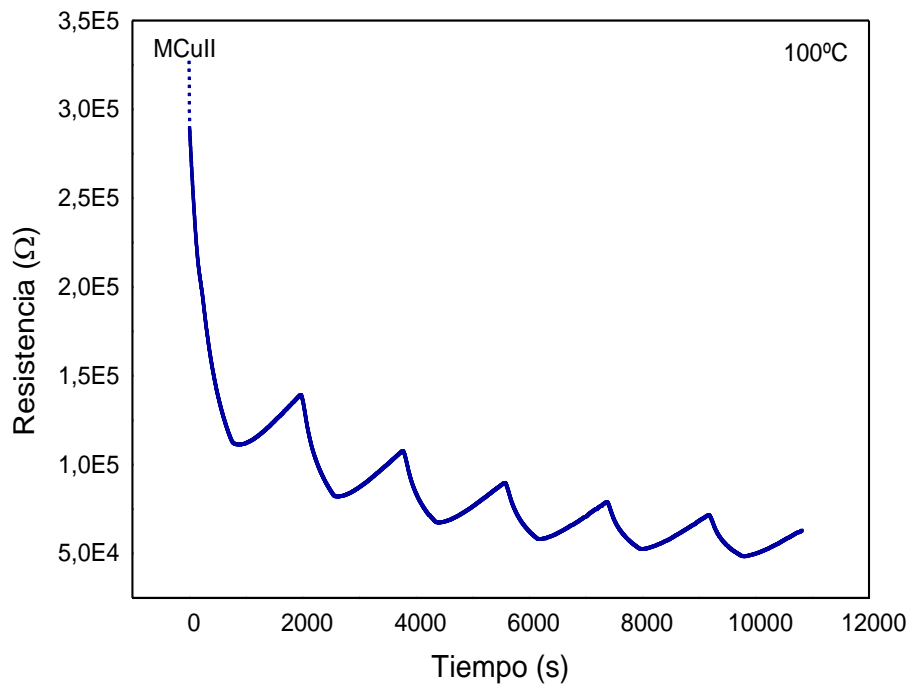


Figura iv.10: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **100°C**.

Tabla iv.10: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **120°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
9,08E+04	1,41E+05	5,12E+04	8,50E+04	1,66	0,40
5,58E+04	9,27E+04				
4,27E+04	7,26E+04				
3,58E+04	6,20E+04				
3,08E+04	5,64E+04				

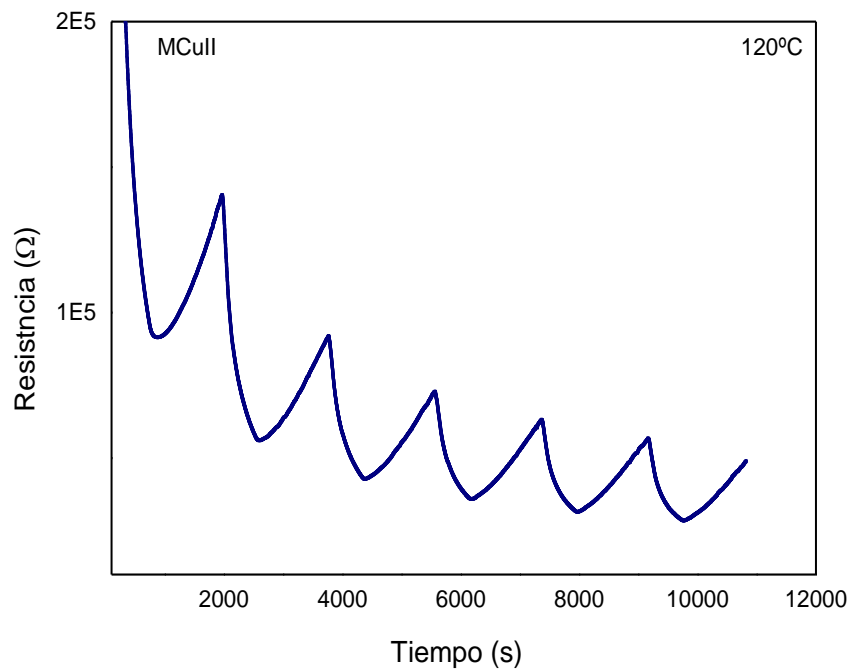


Figura iv.11: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **120°C**.

Tabla iv.11: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **140°C**.

R_{gas} (Ω)	R_{aire} (Ω)	Promedio R_{gas} (Ω)	Promedio R_{aire} (Ω)	Sensibilidad (S)	Sensibilidad relativa (Sr)
2,41E+04	1,09E+05	1,98E+04	1,00E+05	5,05	0,80
2,00E+04	1,01E+05				
1,89E+04	9,83E+04				
1,89E+04	9,65E+04				
1,72E+04	9,65E+04				

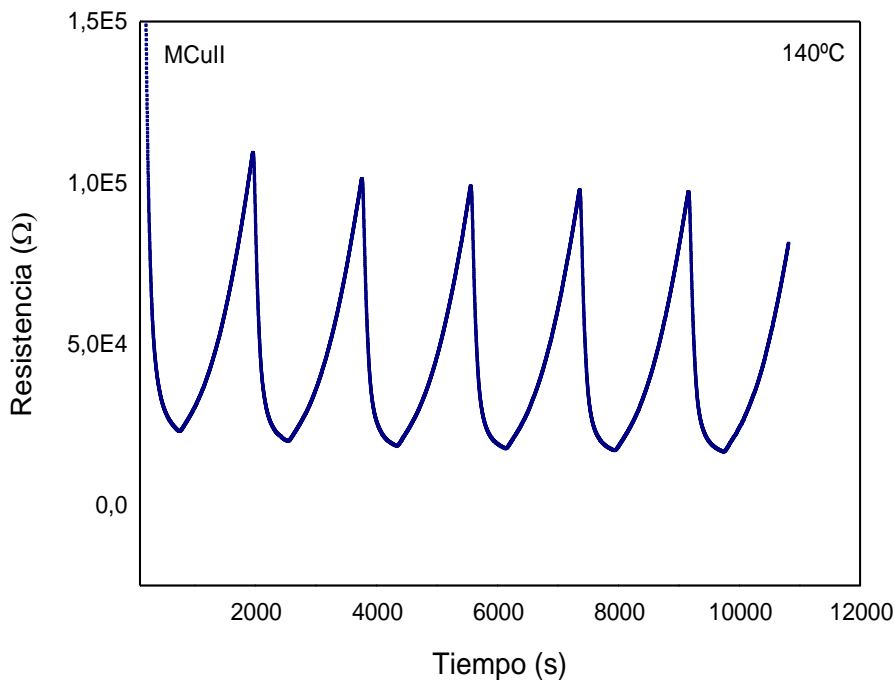


Figura iv.12: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **140°C**.

Tabla iv.12: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **160°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
2,10E+04	8,22E+04	2,06E+04	8,37E+04	4,07	0,75
2,03E+04	8,19E+04				
2,03E+04	8,22E+04				
2,06E+04	8,49E+04				
2,06E+04	8,72E+04				

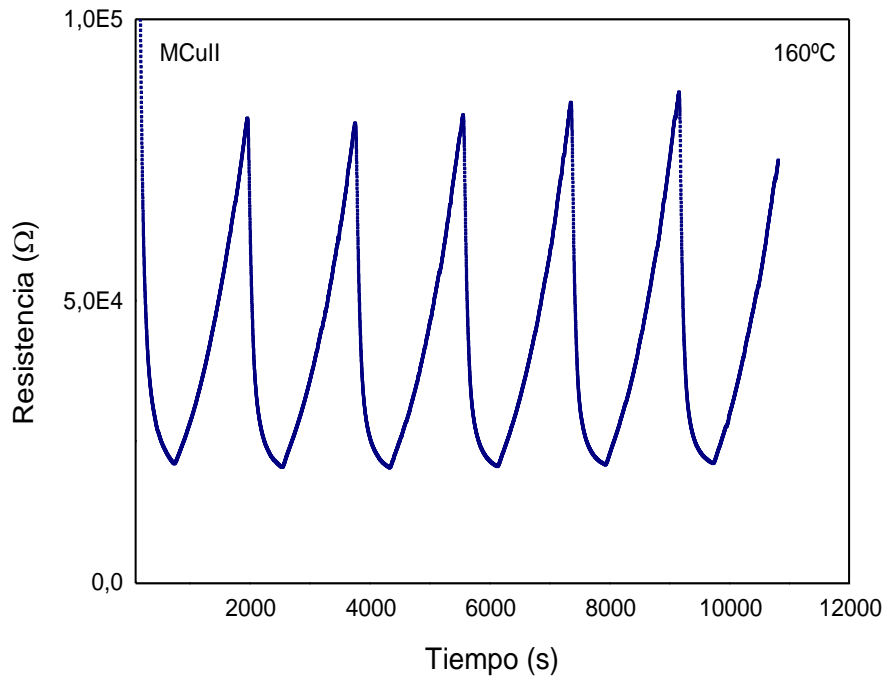


Figura iv.13: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **160°C**.

Tabla iv.13: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a **200°C**.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
4,31E+04	1,09E+05	4,02E+04	8,78E+04	2,18	0,54
4,31E+04	9,24E+04				
4,05E+04	8,58E+04				
3,85E+04	7,83E+04				
3,59E+04	7,37E+04				

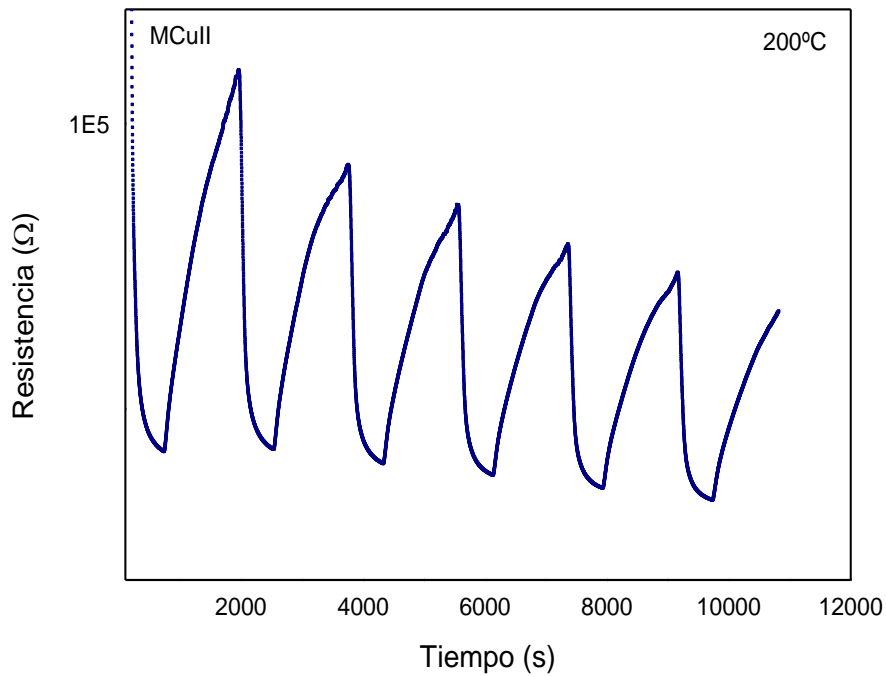


Figura iv.14: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo, medido a **200°C**.

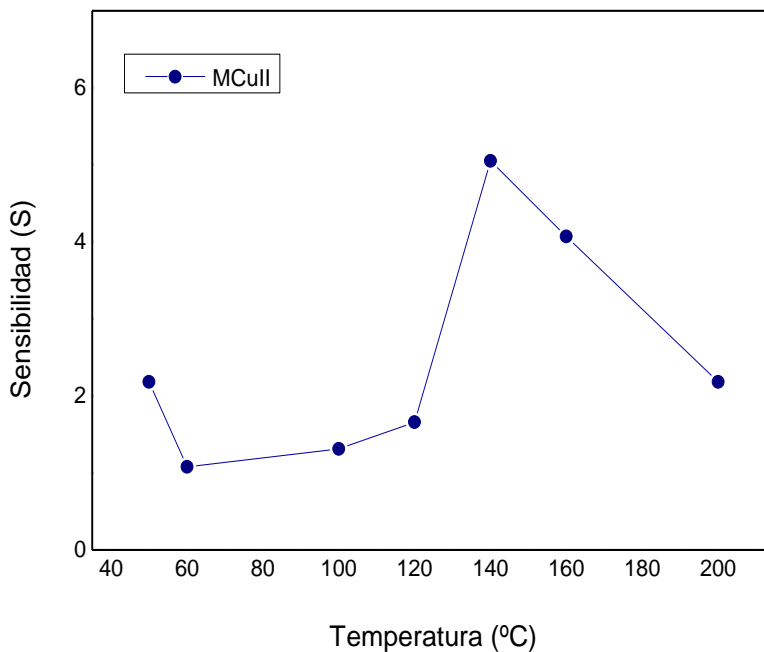


Figura iv.15: Gráfico de sensibilidad en función de la temperatura para el sensor tipo MCull. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V**.

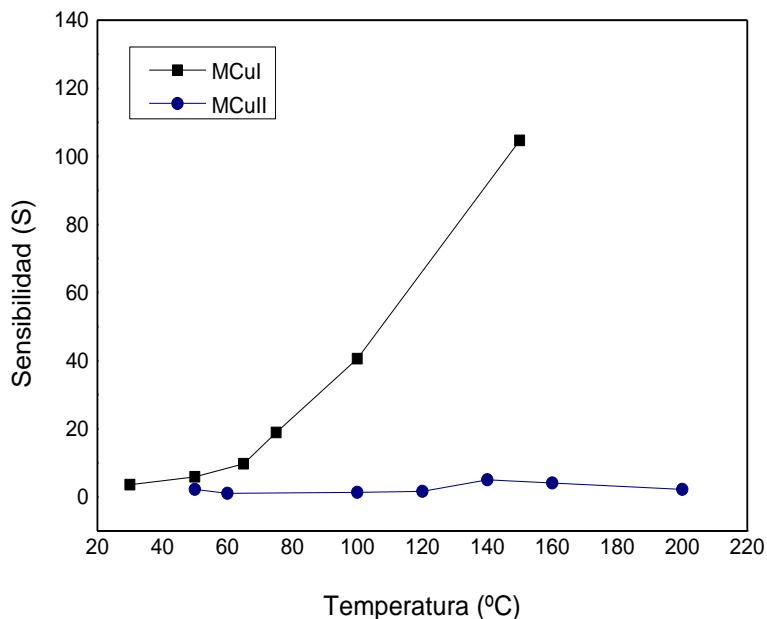


Figura iv.16: Gráfico de sensibilidad en función de la temperatura para el sensor tipo MCuI y tipo MCuII. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V.**

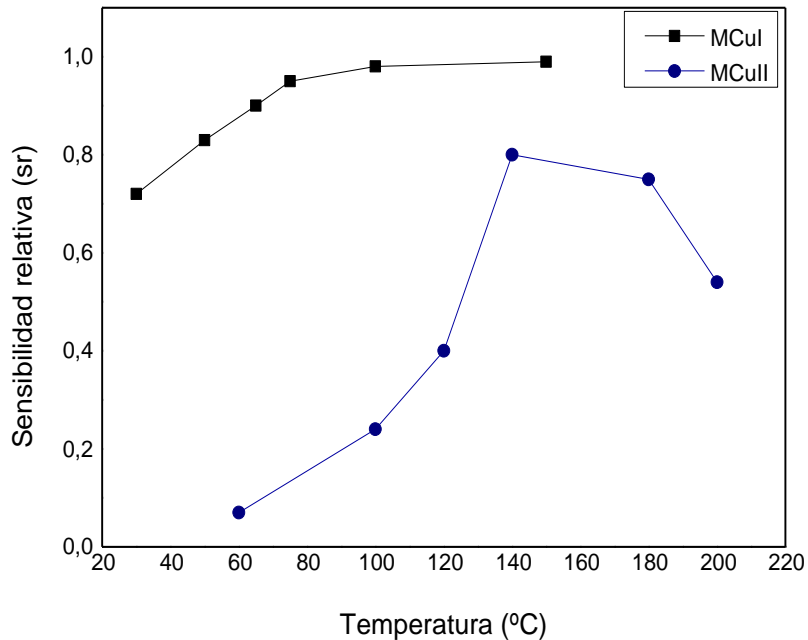


Figura iv.17: Gráfico de sensibilidad relativa (Sr) en función de la temperatura para el sensor tipo MCuI y tipo MCuII. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V.**

iv.2 Sensibilidad (S) vs. Concentración de H₂S (g) en aire (ppm)

Se calculó la sensibilidad relativa (Sr) de ambos tipos de sensores (MCul y MCull) a diferentes concentraciones de H₂S (g) en aire. Las mediciones eléctricas se efectuaron a una temperatura de operación (T_o) de 140°C, sometiendo al sensor a ciclos alternados de aire/gas.

a. Sensor tipo MCul

En la **Tabla iv.14, iv.15, iv.16, iv.17, iv.18, iv.19, iv.20 y iv.21** se presentan los valores de resistencia eléctrica del sensor, medido en aire (R_{aire}) y en una mezcla de aire y gas H₂S (R_{gas}) en diferentes concentraciones (5ppm, 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm y 100ppm) a una temperatura de operación de 140°C. En las **Figuras iv.18, iv.19, iv.20, iv.21, iv.22, iv.23, iv.24 y iv.25**, se presentan los gráficos de resistencia eléctrica en función del tiempo, en ciclos de aire-gas, a diferentes concentraciones de gas. Con dichas mediciones se pudo calcular la máxima sensibilidad alcanzada por el sensor a 140°C.

Tabla iv.14: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **5ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R_{gas}</i> (Ω)	<i>R_{aire}</i> (Ω)	<i>Promedio R_{gas}</i> (Ω)	<i>Promedio R_{aire}</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
5,34E+13	7,70E+13	6,65E+13	8,48E+13	1,28	0,22
6,80E+13	8,80E+13				
7,30E+13	8,90E+13				
7,14E+13	8,50E+13				

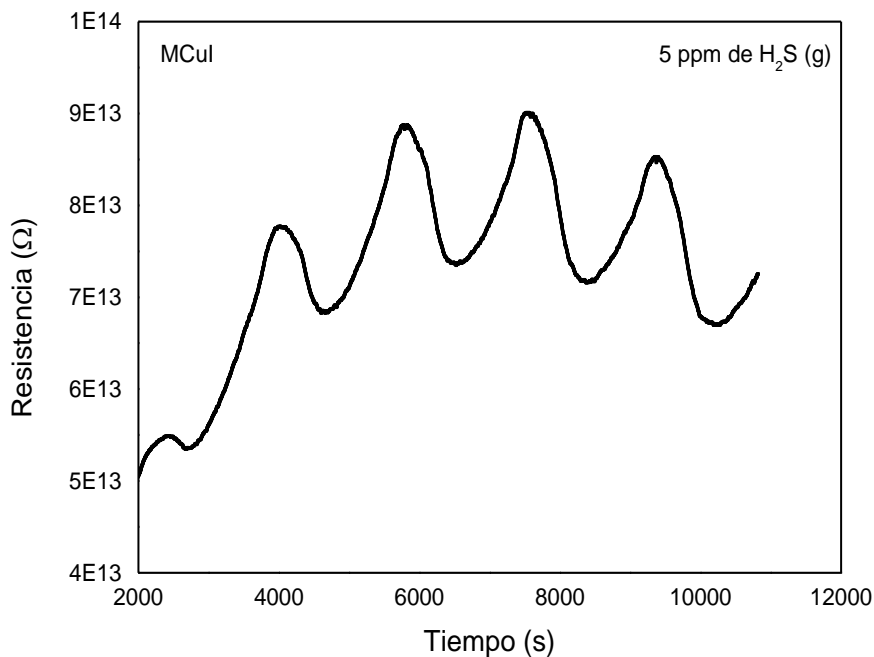


Figura iv.18: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **5ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.15: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **10ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,83E+07	2,73E+07	2,42E+07	3,48E+07	1,44	0,30
2,36E+07	3,36E+07				
2,56E+07	3,54E+07				
2,67E+07	3,87E+07				
2,71E+07	3,91E+07				

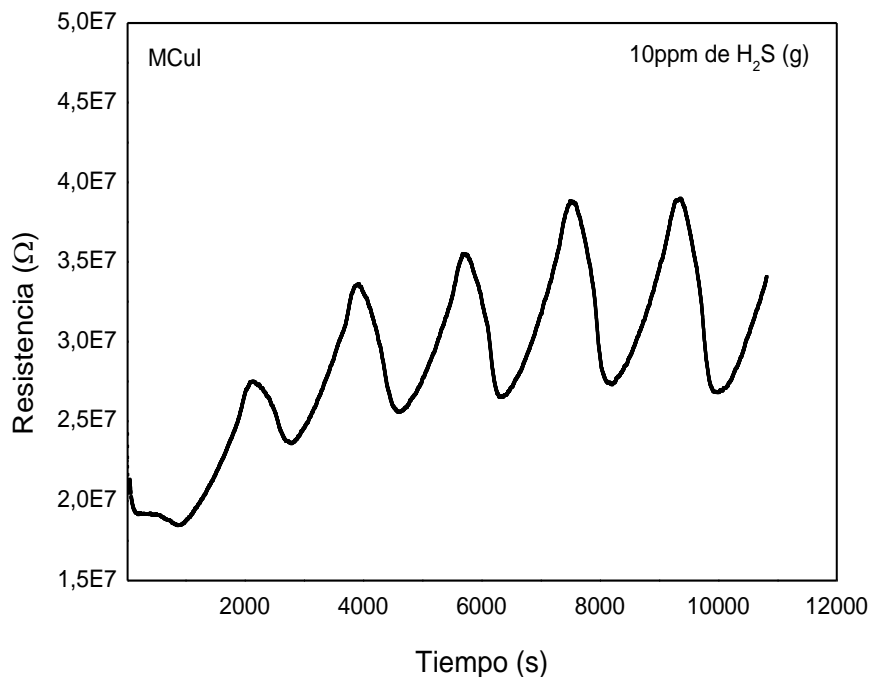


Figura iv.19: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **10ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.16: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **40ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
4,47E+07	6,74E+07	4,01E+07	6,35E+07	1,58	0,37
4,49E+07	7,21E+07				
4,18E+07	6,74E+07				
3,70E+07	5,91E+07				
3,21E+07	5,12E+07				

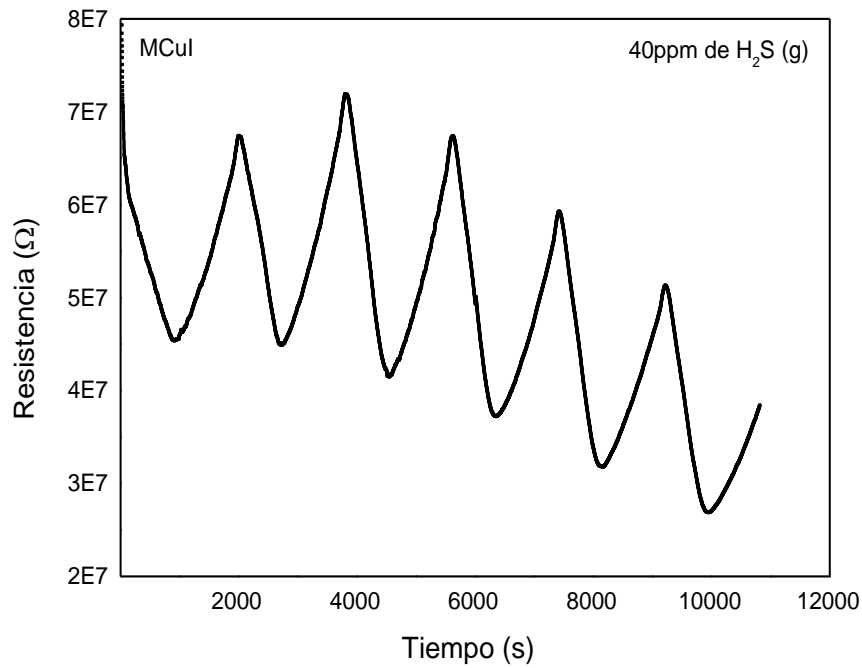


Figura iv.20: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **40ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.17: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **60ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,23E+07	1,80E+07	9,11E+06	1,53E+07	1,67	0,40
1,00E+07	1,69E+07				
8,70E+06	1,52E+07				
7,54E+06	1,38E+07				
7,00E+06	1,25E+07				

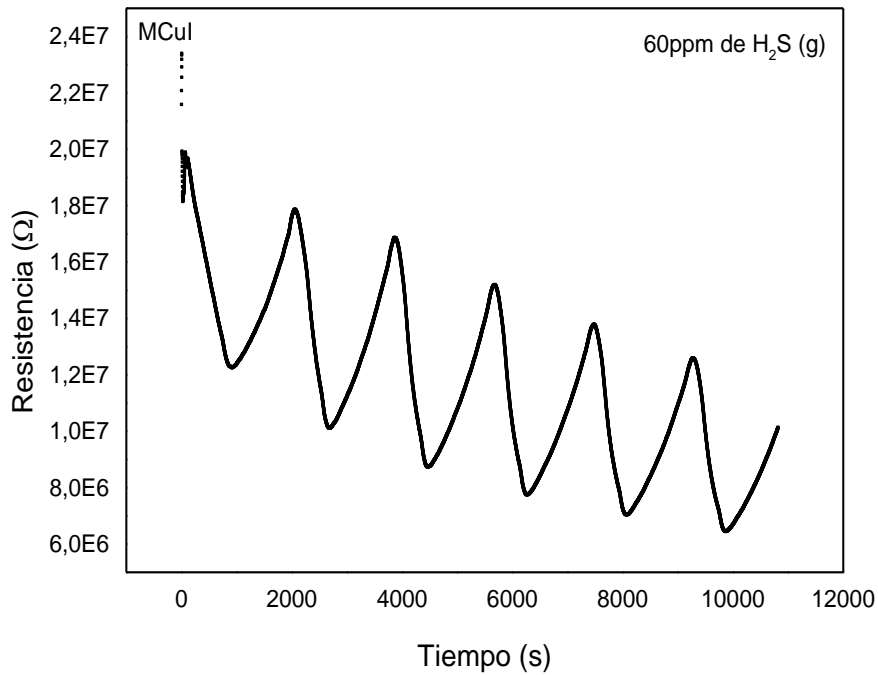


Figura iv.21: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **60ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.18: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **80ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
1,03E+07	1,97E+07	6,20E+06	1,42E+07	2,29	0,56
6,95E+06	1,60E+07				
5,57E+06	1,33E+07				
4,40E+06	1,15E+07				
3,83E+06	1,04E+07				

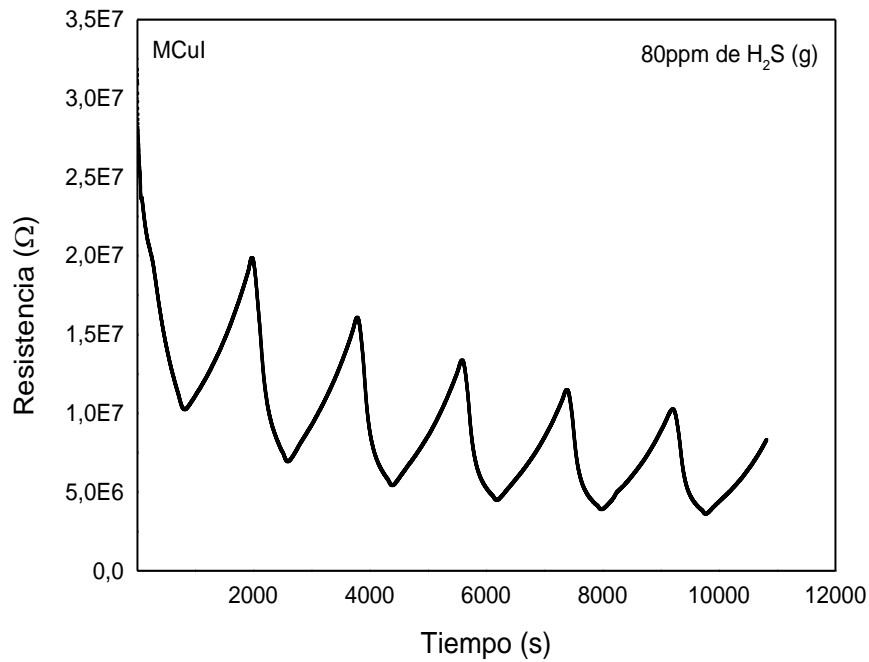


Figura iv.22: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **80ppm** de H₂S (g) en aire

Tabla iv.19: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **400ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
5,17E+05	3,53E+06	4,04E+05	3,03E+06	7,49	0,87
4,51E+05	3,49E+06				
3,86E+05	3,08E+06				
3,47E+05	2,66E+06				
3,20E+05	2,37E+06				

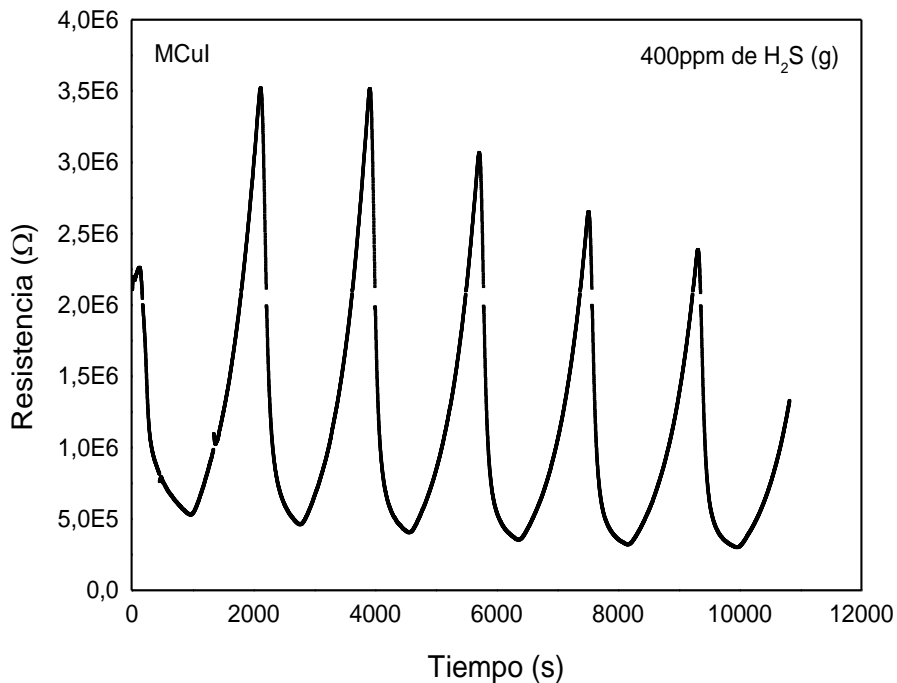


Figura iv.23: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **400ppm** de H₂S (g) en aire.

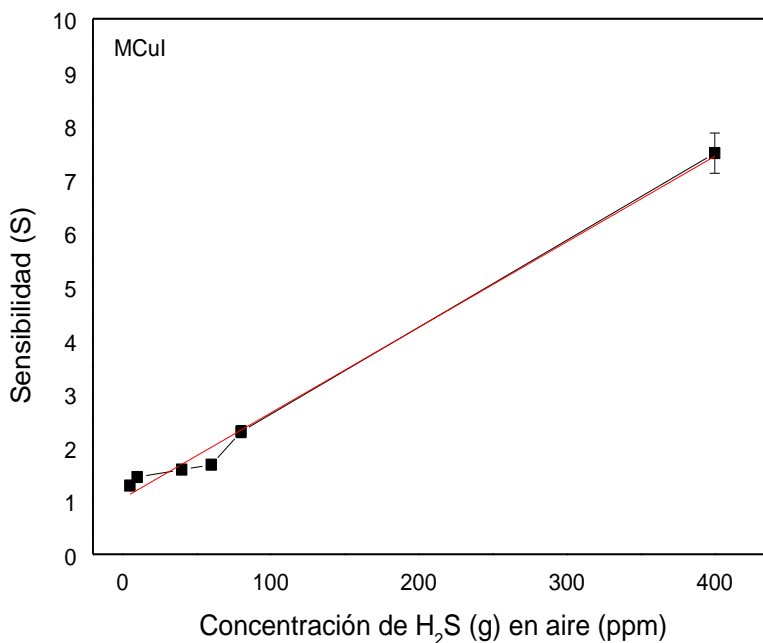


Figura iv.24: Gráfico de sensibilidad (S) en función de la concentración de H₂S (g) (ppm) en aire, a una T₀= 140°C, para el sensor tipo MCuI. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V**.

b. Sensor tipo MCull

En la **Tabla iv.20, iv.21, iv.22 y iv.23**, se presentan los valores de resistencia eléctrica del sensor, medido en aire (R_{aire}) y en una mezcla de aire y gas H_2S (R_{gas}) en diferentes concentraciones (20ppm, 40ppm, 200ppm y 400ppm) a una temperatura de operación de $140^\circ C$. En las **Figuras iv.25, iv.26, iv.27 y iv.28**, se presentan los gráficos de resistencia eléctrica en función del tiempo, en ciclos de aire-gas, a diferentes concentraciones de gas. Con dichas mediciones se pudo calcular la máxima sensibilidad alcanzada por el sensor a $140^\circ C$.

Tabla iv.20: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a $140^\circ C$, para **20ppm** de H_2S (g) en aire.

R_{gas} (Ω)	R_{aire} (Ω)	Promedio R_{gas} (Ω)	Promedio R_{aire} (Ω)	Sensibilidad (S)	Sensibilidad relativa (S_r)
7,72E+05	9,37E+05	6,37E+05	7,56E+05	1,19	0,16
6,98E+05	8,13E+05				
5,82E+05	6,85E+05				
4,95E+05	5,90E+05				

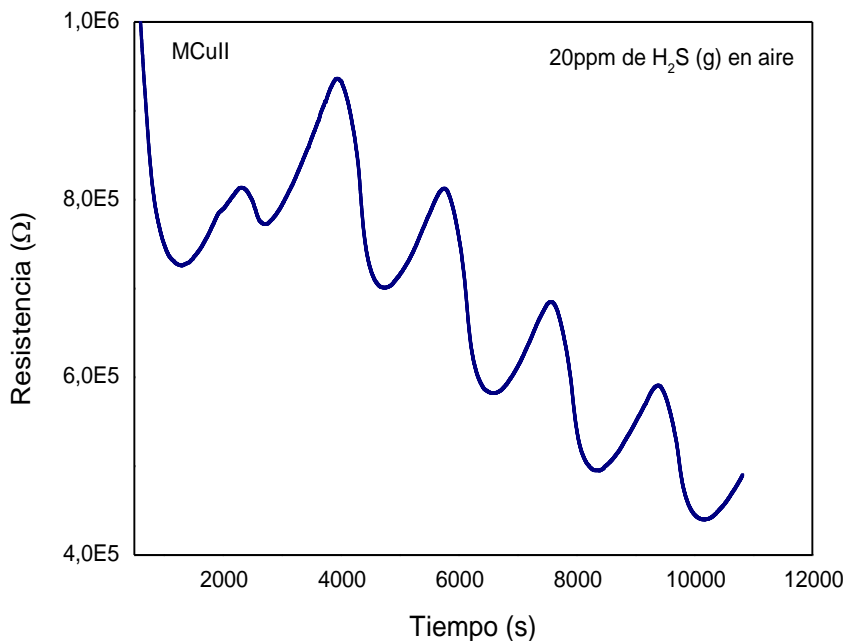


Figura iv.25: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **20ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.21: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **40ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
5,37E+04	7,79E+04	4,49E+04	7,00E+04	1,56	0,36
4,53E+04	7,06E+04				
4,14E+04	6,67E+04				
3,90E+04	6,48E+04				

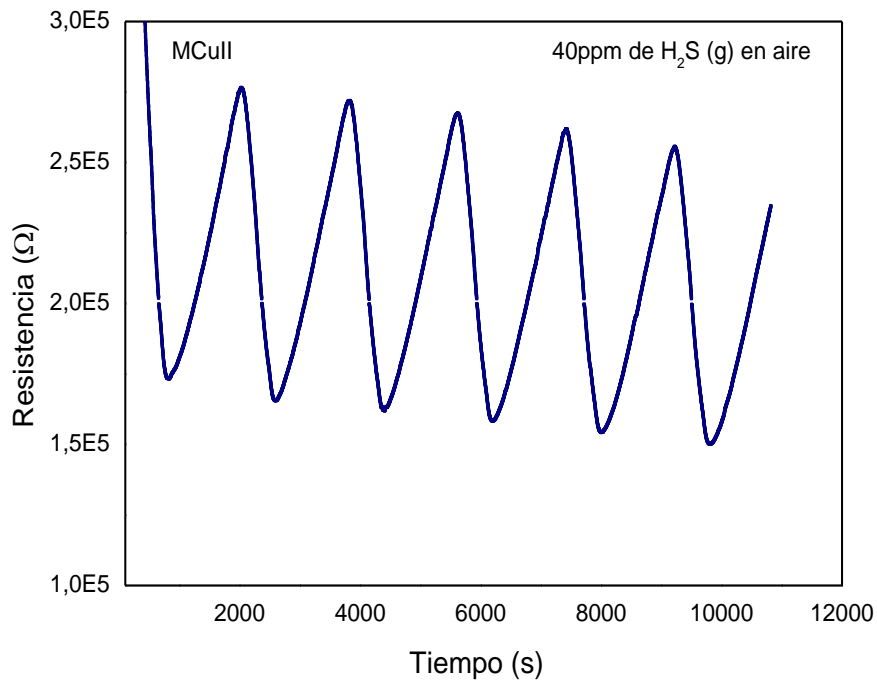


Figura iv.26: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **40ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.22: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **200ppm** de H₂S (g) en aire.

R gas (Ω)	R aire (Ω)	Promedio R gas (Ω)	Promedio R aire (Ω)	Sensibilidad (S)	Sensibilidad relativa (Sr)
1,73E+05	2,76E+05	1,63E+05	2,66E+05	1,63	0,39
1,65E+05	2,72E+05				
1,63E+05	2,67E+05				
1,59E+05	2,61E+05				
1,54E+05	2,55E+05				

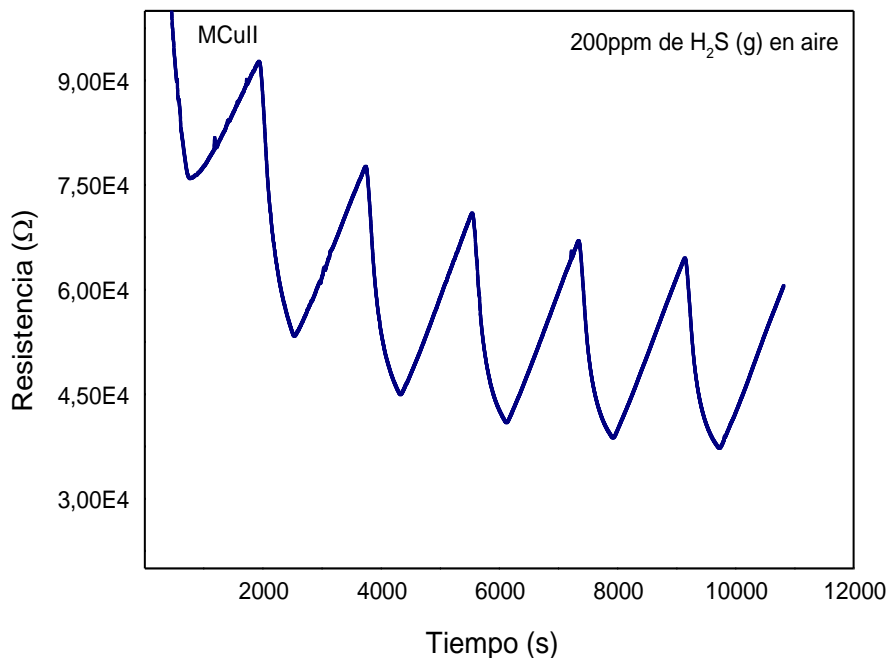


Figura iv.27: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **200ppm** de H₂S (g) en aire.

Tabla iv.23: Valores de resistencia eléctrica del sensor medido a 140°C, para **400ppm** de H₂S (g) en aire.

<i>R gas</i> (Ω)	<i>R aire</i> (Ω)	<i>Promedio R gas</i> (Ω)	<i>Promedio R aire</i> (Ω)	<i>Sensibilidad</i> (S)	<i>Sensibilidad relativa</i> (Sr)
2,40E+04	1,09E+05	1,95E+04	1,01E+05	5,16	0,81
2,06E+04	1,01E+05				
1,86E+04	9,92E+04				
1,77E+04	9,72E+04				
1,67E+04	9,67E+04				

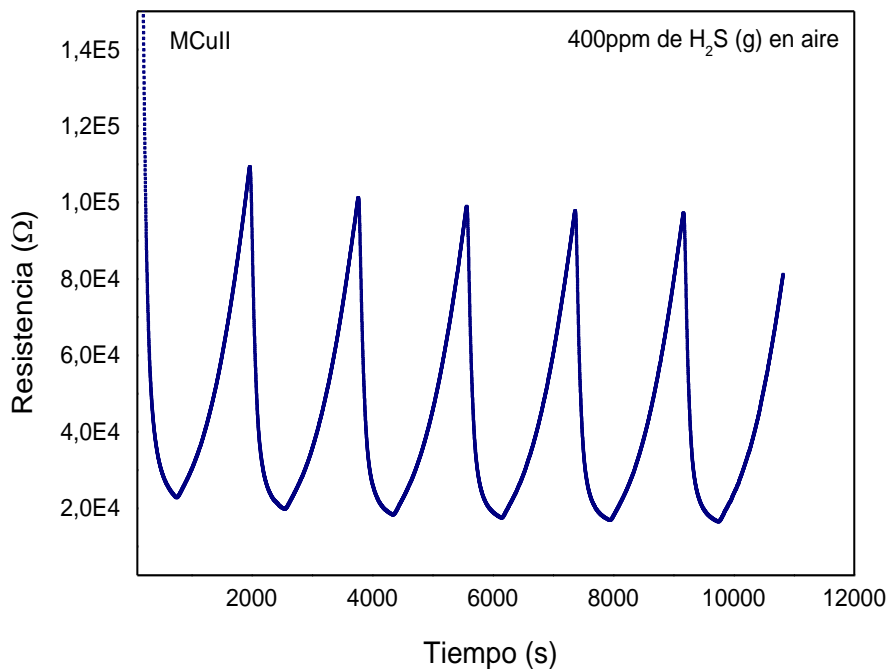


Figura iv.28: Gráfico del cambio en la resistencia eléctrica del sensor en función del tiempo para **400ppm** de H₂S (g) en aire.

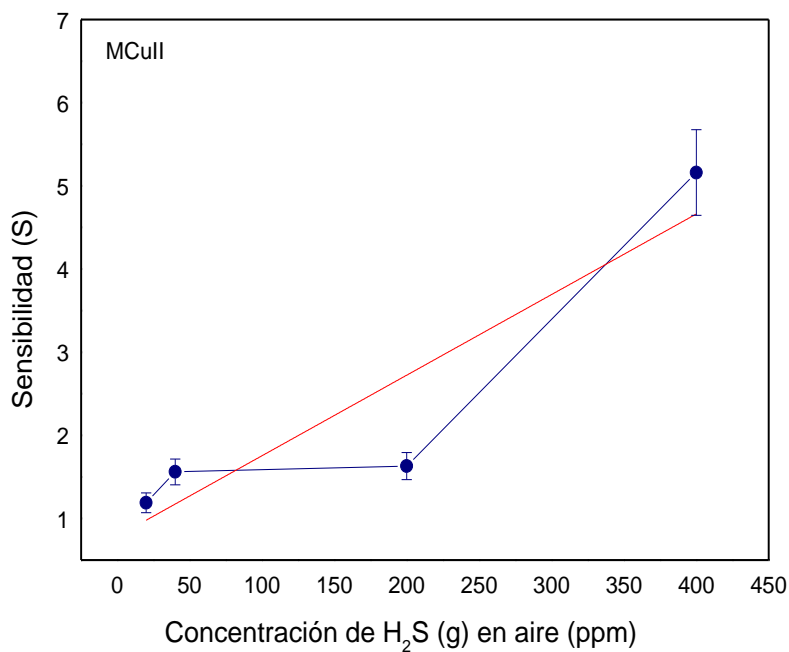


Figura iv.29: Gráfico de sensibilidad (S) en función de la concentración de H₂S (g) (ppm) en aire, a una T_o= 140°C, para el sensor tipo MCuII. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V**.

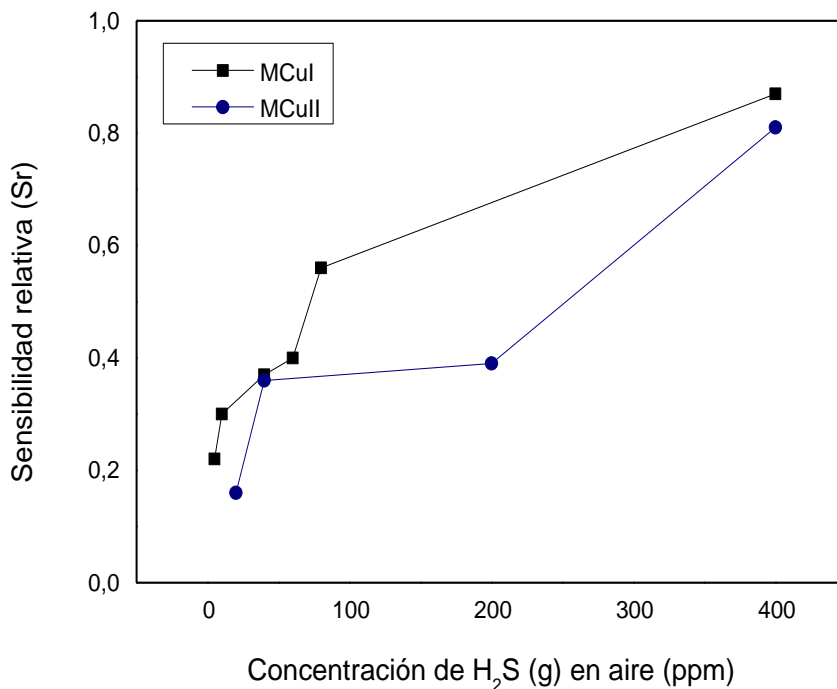


Figura iv.30: Gráfico de sensibilidad relativa (Sr) en función de la concentración de H₂S (g) (ppm) en aire, a la T₀= 140°C, para el sensor tipo MCuI y MCuII. Este gráfico se presenta en el **Capítulo V**.