

# **UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**



### **CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA Y ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO PREPARADAS POR LA TÉCNICA SPRAY SOL-GEL**

#### **INFORME DE SUFICIENCIA**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**LICENCIADO EN FÍSICA**

**PRESENTADO POR:**

**CLEMENTE ALFREDO LUYO CAYCHO**

**LIMA-PERÚ**

**2002**

**A MIS PADRES Y HERMANOS**

## OBJETIVOS

El presente trabajo tiene por objetivo caracterizar las películas de dióxido de estaño preparadas a partir de tres soles diferentes mediante el proceso que hemos denominado spray sol-gel pirólisis. La caracterización esta basada en:

- Caracterización morfológica de las películas mediante el uso del microscopio electrónico de barrido.
- Caracterización de la estructura cristalina mediante el uso de la difracción de rayos X.
- Caracterización eléctrica, estudiando el comportamiento eléctrico de las películas en la presencia de vapor de etanol.

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas que de alguna manera ayudaron para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Walter Estrada por darme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Películas Delgadas.

A mi asesor Abel Gutarra por su contribución en la finalización de este trabajo.

A Ismael Fabregas por su colaboración en la preparación de los soles precursores.

A Luis Reyes por su colaboración y aportes en la investigación.

A los compañeros del laboratorio de Películas Delgadas por su constante apoyo e incondicionales aportes en la ejecución de este trabajo.

A mis padres y hermanos por su constante apoyo motivándome para culminar este trabajo.

# INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
<b>CAPITULO I.</b>	
<b>CONCEPTOS TEÓRICOS</b>	
1.1 Estructura cristalina del dióxido de estaño	3
1.2 Estructura electrónica del dióxido de estaño	4
1.3 Adsorción	4
1.3.1 Adsorción Física	5
1.3.2 Adsorción Química	6
1.3.3 Adsorción Iónica	6
1.4 Interfase sólido-gas	7
1.5 Proceso sol gel	12
1.5.1 Conceptos previos	12
1.5.2 Hidrólisis y Condensación	14
1.5.2.1 Hidrólisis	14
1.5.2.2 Condensación	15
<b>CAPITULO II</b>	
<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	
2.1 Preparación de las películas de dióxido de Estaño	17
2.1.1 Spray sol-gel	20
2.2 Difracción de rayos X	22
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	24
2.3.1 El microscopio electrónico de barrido	24
2.3.2 Interacción de los electrones con el sólido	27
2.3.2.1 Electrones absorbidos	27
2.3.2.2 Rayos X característicos y electrones Auger	27
2.3.2.3 Electrones transmitidos y difractados	27
2.3.2.4 Electrones retrodispersados y secundarios	28
2.3.2.5 El efecto de carga	29
2.3.3 Preparación de las muestras para ser observada por microscopia electrónica de barrido	31

2.3.2.1 Magnetron Sputtering	32
2.4 Detección de vapores	34
2.4.1 Circuito acoplado al detector	35
<b>CAPITULO III</b>	
<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	
3.1 Difracción de rayos X	37
3.2 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido	38
3.3 Caracterización eléctrica como sensor de etanol	42
3.3.1 Influencia de la temperatura en la detección de vapor de etanol	42
3.3.2 Sensibilidad	44
<b>CAPITULO IV</b>	
<b>CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS</b>	
Conclusiones	47
Sugerencias	47
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	48

## RESUMEN

En el presente trabajo se han obtenido películas de dióxido de estaño por el proceso spray sol-gel pirólisis a partir de tres soles precursores que hemos denominado (Cl<sup>-</sup> TEA y Sn).

El sol Cl<sup>-</sup> fue preparado a partir de la sal cloruro de estaño (IV) pentahidratada (SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) y peptizada con amoníaco (NH<sub>3</sub>). El sol TEA fue preparado a partir de la sal cloruro de estaño (IV) pentahidratado (SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) y peptizada con cloruro de tetraetilamonio (TEA), y el sol Sn fue preparado a partir del alcóxido (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>4</sub>Sn, peptizada con amoníaco (NH<sub>3</sub>). Las películas fueron depositadas a una temperatura de operación de 130 °C y luego fueron tratadas térmicamente a 500 °C, usando sustratos de alúmina y de vidrio. Las películas a la temperatura de 130 °C resultaron amorfas, pero al someterlas a tratamiento térmico se van cristalizando. Esto se observa en el difractograma para la película preparada a partir del sol TEA, donde el dióxido de estaño tiene la estructura de la casiterita.

Las micrografías obtenidas demuestran diferentes morfologías, esto se nota a bajas magnificaciones pero a altas magnificaciones se observan partículas menores a 50nm. La variación de la conductividad eléctrica de estas películas expuestas a vapor de etanol muestra que estas se pueden usar como sensores de gas. Todas presentan diferentes respuestas en la conductividad eléctrica a medida que aumenta la temperatura de operación. Por lo tanto el sol precursor influye de alguna manera en la detección del vapor de etanol.

## INTRODUCCIÓN

Cada vez se tiene mayor conciencia en la protección del medio ambiente y la seguridad del ser humano, por lo que se requiere de dispositivos que detecten y cuantifiquen la cantidad de gas en un determinado ambiente.

Los sensores de gas semiconductores se basan en óxidos metálicos tales como el  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ . La resistencia de estos óxidos semiconductores cambia reversiblemente debido a la presencia de determinado gas o vapor en el ambiente. Esto se debe a que se produce adsorción-desorción química en la superficie dando como resultado una transferencia de electrones, y por lo tanto una variación de la resistencia.

Los sensores de gases semiconductores son usados como alarmas de fuga de gases ya que son fáciles de usar y son baratos.

El presente trabajo está centrado en la caracterización morfológica, estructural cristalina y eléctrica de películas de dióxido de estaño preparadas a partir de tres soles diferentes por la técnica de spray sol-gel pirólisis, para ser usadas como sensores en la detección de vapor de etanol.



# CAPITULO I

## CONCEPTOS TEÓRICOS

### 1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL DIÓXIDO DE ESTAÑO

El dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un óxido metálico semiconductor tipo n que se encuentra en tres fases:

**Ortorrómbico;** se obtiene a temperaturas elevadas.

**Cúbico;** se obtiene a presiones altas.

**Tetragonal;** se obtiene a condiciones normales [1]

El dióxido de estaño con estructura rutilo, posee una simetría tetragonal perteneciente al grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ ). La celda unitaria del dióxido de estaño posee dos átomos de estaño y cuatro átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 1.1

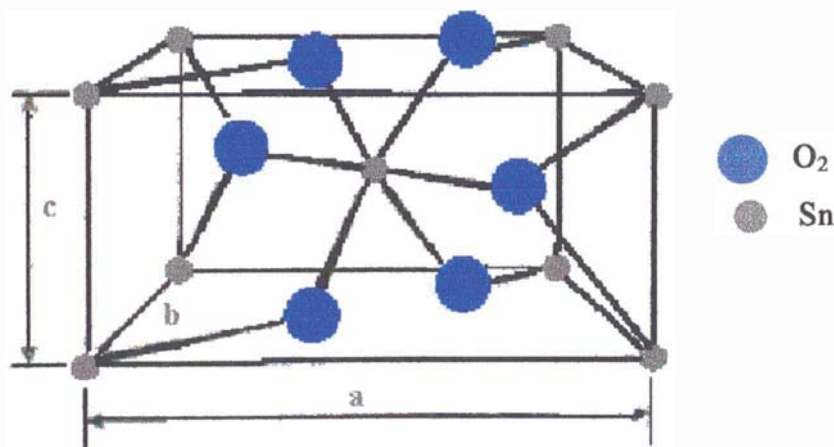


Figura 1.1: Celda unitaria de la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$ .

La simetría tetragonal posee una base cuadrada.

Lados:  $a=b= 4,737 \text{ \AA}$

Altura:  $c= 3,186 \text{ \AA}$

Radios Iónicos: del  $\text{O}^{2-}$  igual a  $1,40 \text{ \AA}$  y del  $\text{Sn}^{4+}$  igual a  $0,71 \text{ \AA}$  [2]

Coordenadas:

$$\text{Sn: } (000), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{O: } \pm(\mu \bar{\mu} 0), \pm\left(\frac{1}{2} + \mu, \frac{1}{2} - \mu, \frac{1}{2}\right), \quad \mu=0,307$$

## 1.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL DIÓXIDO DE ESTAÑO

La configuración electrónica de los elementos que constituyen el dióxido de estaño son:

Sn:  $(\text{Kr})4d^{10}5s^25p^2$

O :  $1s^22s^22p^4$

El enlace químico está gobernado por los orbitales 2s y 2p del oxígeno así como por los orbitales 5s y 5p del estaño. La conductividad eléctrica del dióxido de estaño es atribuida a las vacancias de oxígeno y/o a los átomos de estaño intersticiales. Así los defectos actúan como donadores [2,3].

## 1.3 ADSORCIÓN

Cuando un gas choca contra una superficie sólida, puede ocurrir que simplemente rebote o que quede retenida temporalmente en la superficie y se desprenda después de un tiempo. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación; los gases quedan un tiempo adheridas al sólido y posteriormente se desprenden. En consecuencia, existe una mayor concentración de gas en la superficie del sólido que en el centro del volumen sólido. Este fenómeno recibe el nombre de **“adsorción”**. Si el gas retenido ingresa al volumen del sólido el fenómeno se llama **“absorción”**. La sustancia adsorbida se llama adsorbato, el cuerpo cuya superficie adsorbe se dice que es el adsorbente; desorción es el proceso inverso a la adsorción, es decir la separación de las sustancias que antes había retenido [4].

La retención de los gases puede atribuirse, en una primera aproximación, a fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces de los átomos superficiales. Si se considera un átomo o ión en el centro de un sólido cristalino, es razonable suponer que está sometido a fuerzas de atracción simétricas alrededor de su campo. En cambio, si el átomo se encuentra en la superficie está expuesto sólo a las fuerzas de atracción de los átomos afines ubicados en el centro del sólido. Tales fuerzas dan lugar a una resultante que tiende a llevar al átomo hacia el interior de la masa del sólido. Esta falta de compensación de las fuerzas superficiales genera una atracción sobre aquellas partículas ubicadas más allá de los límites del sólido. La adsorción se produce con

desprendimiento de energía (proceso exotérmico). El calor liberado por mol de gas adsorbido,  $Q$ , recibe el nombre de calor de adsorción y depende de varios factores como la naturaleza del sólido y del adsorbato, la temperatura a que se efectúa la adsorción y el lugar en la superficie donde llega el adsorbato [4].

Podemos clasificar la adsorción en:

1.3.1 Adsorción Física

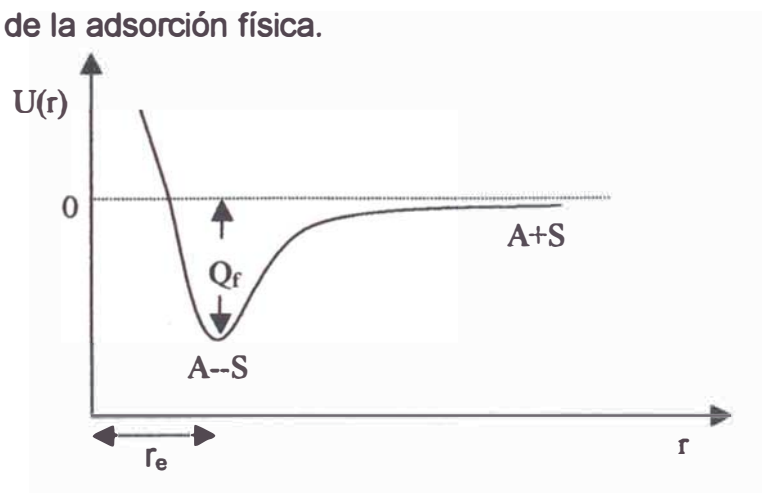
1.3.2 Adsorción Química y

1.3.3 Adsorción Iónica.

### 1.3.1 ADSORCIÓN FÍSICA

La adsorción física o fisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre el gas y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe el nombre también de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor [4].

La variación de energía potencial al acercarse un gas al sólido puede representarse en forma esquemática por una curva de potencial de Lennard-Jones, como la que se muestra en la figura 1.2. Las abscisas representan la distancia “ $r$ ” entre el gas A y el sólido S y las ordenadas, la energía potencial del sistema “ $U(r)$ ”. Se observa una reducción de la energía a medida que el adsorbato se acerca a la superficie, el sistema libera energía. Al alcanzar la distancia  $r_e$ , la energía liberada corresponde al calor de la adsorción física.



*Figura 1.2: Variación de energía potencial al acercarse un gas al sólido*

### 1.3.2 ADSORCIÓN QUÍMICA

Es el fenómeno por el cual una sustancia es atraída por fuerzas de intercambio o fuerzas químicas, especialmente uniones covalentes de diferentes tipos. Una especie quimiadsorbida puede interactuar más fuertemente con el sólido y la interacción es mejor descrita como la formación inicial de una nueva fase, que puede ser vista como el punto donde los átomos de superficie del adsorbente cambian los enlaces del sólido reemplazándolos por enlaces del adsorbato [5].

La energía de enlace puede llegar a valores de 1 eV. La quimisorción puede ser rápida o lenta y puede ocurrir debajo o sobre la temperatura crítica del adsorbato. Esto lo diferencia cualitativamente de la adsorción física; el gas que es quimisorbido puede ser difícilmente removido y la desorción puede estar acompañado por cambios químicos en la superficie del adsorbente [5].

### 1.3.3 ADSORCIÓN IÓNICA

Este tipo de adsorción se produce cuando electrones libres de la banda de conducción o huecos libres de la banda de valencia de un sólido son capturados o transferidos por una especie superficial. Este proceso de transferencia de electrones libera energía en el caso de ionadsorción [5]. Aquí el electrón no es compartido como en el caso de enlace covalente. La figura 1.3 muestra la formación de  $O_2^-$  por ionadsorción.

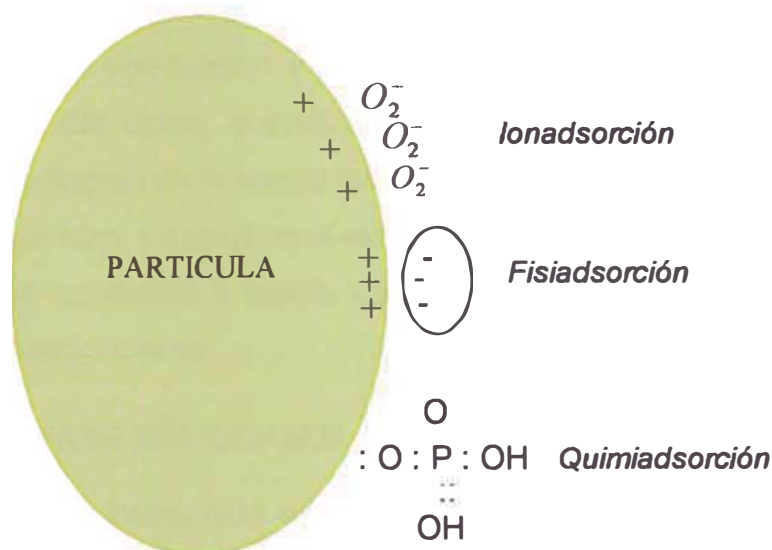


Figura 1.3: Tipos de adsorción sobre una partícula

En los cálculos semicuantitativos realizados por Green y Lee [6], en un ciclo de energía donde es examinado un electrón que es removido del sólido y colocado en un átomo externo, y donde al ión resultante se le permite aproximarse a la superficie, los cálculos de cambio de energía muestran que en el caso de ionadsorción pura acontece raramente para adsorción de gas. Según estos cálculos aplicados a un típico semiconductor solamente las moléculas de oxígeno tienen suficiente afinidad electrónica para captar un electrón de la banda de conducción. La modificación de Green y Lee a la teoría consiste en incluir un efecto electrostático (Madelung) mejorando la situación de algún modo. El efecto Madelung es un efecto puramente electrostático que ocurre en un sólido iónico.

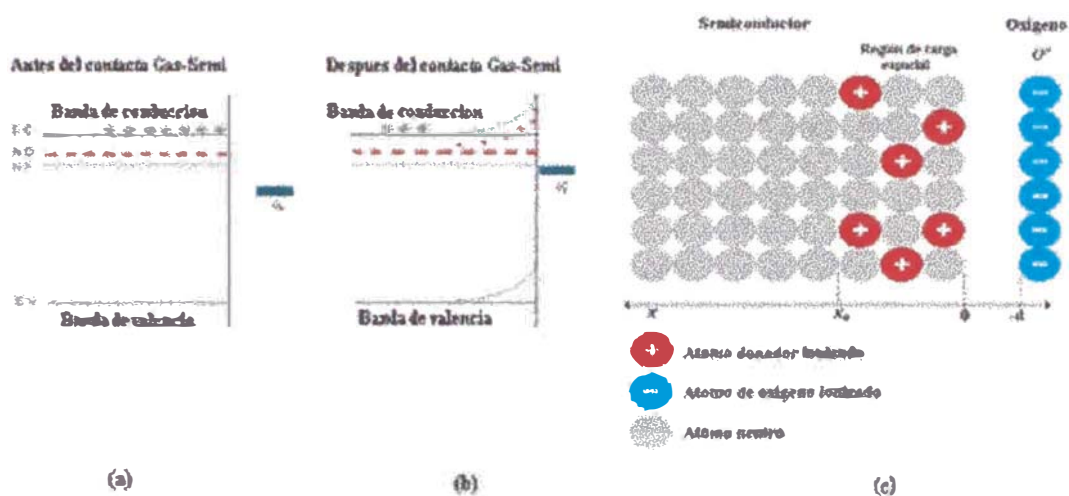
En el caso de ionadsorción donde el enlace adsorbato-átomo superficial no está localizado, es decir el nivel de energía del estado superficial puede estar en la región de la banda de conducción, en la región del gap de energía o en la región de la banda de valencia del sólido, dependiendo de las propiedades químicas o del sistema redox y del sólido: el adsorbato actúa como un estado superficial capturando electrones o huecos y se adsorbe en la superficie por fuerzas electrostáticas. La ionización es de particular importancia en sensores de gas, particularmente en la ionadsorción de especies de oxígeno en las formas de  $O_2^-$  y  $O^-$ .

El dióxido de estaño es un compuesto no estequiométrico, con deficiencia de oxígeno, que muestra un comportamiento típico de un semiconductor tipo n [7]. En condiciones normales, el oxígeno quimiadsorbido en el material elimina los electrones de la banda de conducción y forma enlaces estaño-oxígeno haciendo disminuir la conductividad del óxido; cuando este oxígeno reacciona con un gas reductor, los electrones se liberan de la banda de conducción, lo que da como resultado un aumento en la conductividad. La respuesta eléctrica de este proceso se obtiene haciendo circular una corriente constante a través del material y registrando la variación del potencial eléctrico correspondiente.

#### **1.4 INTERFASE SÓLIDO-GAS**

Cuando la interacción entre las moléculas o átomos adsorbidos y la superficie sólida involucra transferencia de carga electrónica, los fenómenos de frontera pueden explicarse análogamente al estudio de contactos entre sólidos y la existencia de

estados superficiales. Cuando estas dos fases se ponen en contacto, las diferencias iniciales de energías libres de los electrones (niveles de Fermi en el sólido, afinidad electrónica en los átomos o moléculas del gas) da como resultado un flujo de electrones a través de los límites del contacto. La energía potencial asociada como resultado de la acumulación del exceso de carga aumenta la energía del sistema aceptor hasta que se iguale a la energía libre o nivel de Fermi del sistema donador. El número de carga transferida para alcanzar el equilibrio depende de la diferencia inicial entre niveles de energía y del valor de energía potencial asociada como resultado de la acumulación progresiva de carga. Como se muestra en la figura 1.4a y 1.4b [5].



**Figura 1.4 Diagrama energético que muestra la distorsión de las bandas debido a la presencia de estados superficiales**

Usando un modelo simple de semiconductor en interacción con una atmósfera de oxígeno (figura 1.4c). Los oxígenos son adsorbidos sobre el semiconductor produciendo una zona de carga positiva que es formada en el semiconductor llamada región de carga espacial, si consideramos que la densidad de carga en esta región es constante ( $\rho = \text{cte}$ ) y el semiconductor tiene  $N_d$  átomos donadores por unidad de volumen completamente ionizados, con  $n$  electrones por unidad de volumen [5]. Por la condición de neutralidad de la carga, y considerando que no existen átomos aceptores ( $N_a$ ), para un semiconductor tipo n tenemos.

$$N = N_d \quad 1.1$$

Cerca de la superficie estos electrones son capturados por los estados superficiales, entonces la densidad de carga en la región de carga espacial y en el volumen es:

$$\begin{aligned} \rho &= e N_d & x < x_o \\ \rho &= 0 & x > x_o \end{aligned} \quad 1.2$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga en la región, y  $x_o$  es la profundidad en el semiconductor de la región de carga espacial. Reemplazando en la ecuación de Poisson tenemos:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_o} \quad 1.3$$

donde  $\phi$  es la función potencial en la región de carga espacial y considerando las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \phi, & \quad E \neq 0 & 0 \leq x \leq x_o \\ \phi = \phi_b, & \quad E = 0 & x > x_o \end{aligned} \quad 1.4$$

Donde  $\phi_b$  es el potencial constante en el volumen del semiconductor, y  $E$  es el campo eléctrico en el semiconductor. Resolviendo la ecuación (1.3), y teniendo en consideración las condiciones de contorno de la ecuación (1.4) obtenemos el potencial que es de la forma:

$$\phi_b - \phi = \frac{eN_d}{2\epsilon\epsilon_o}(x - x_o)^2, \quad V = \frac{eN_d}{2\epsilon\epsilon_o}(x - x_o)^2 \quad 1.5$$

Si definimos  $V = \phi_b - \phi$ , como el potencial que tiene como referencia el potencial en el volumen. Esto pone de manifiesto que la deflexión en las bandas de energía es proporcional al cuadrado de la distancia en la región de carga espacial como se muestra en la figura 1.4b. Entonces el potencial en la superficie  $V(0)$  será:

$$V_s = \frac{eN_d}{2\epsilon\epsilon_o}x_o^2 \quad \text{o} \quad eV_s = \frac{eN_d}{2\epsilon\epsilon_o}x_o^2 \quad 1.6$$

donde  $eV_s$  es la altura de la barrera energética en la banda de conducción entre el volumen y la superficie.

Ahora podemos realizar alguna descripción de cómo afecta la barrera de potencial creada en los bordes, a la conductividad eléctrica entre agregados de partículas en función del tamaño de partícula como se muestra en la figura 1.5

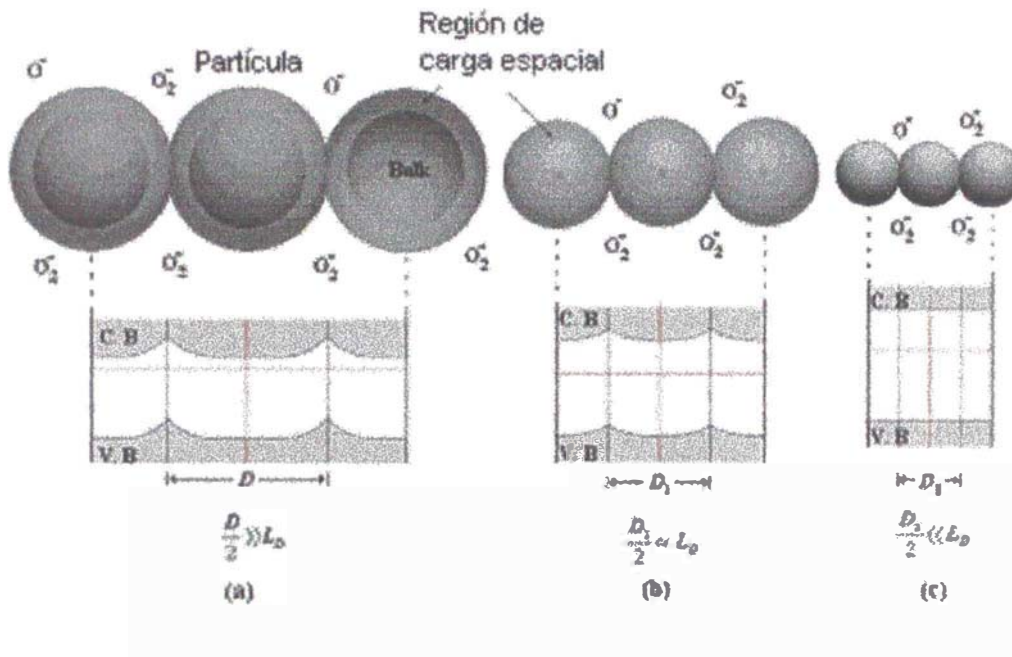
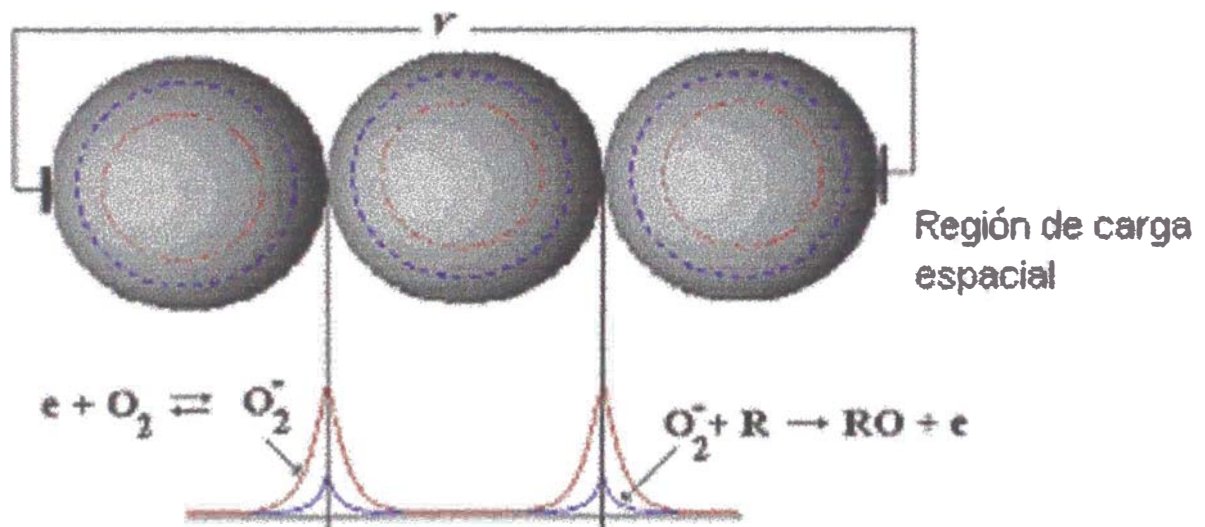


Figura 1.5 Perfil de la banda de de conducción.

La adsorción de diferentes especies de oxígeno adsorbido crea regiones de carga espacial produciendo que las bandas de energía se deflecten y formen en la unión de dos partículas barreras de potencial que controlan la conductividad eléctrica en estos materiales. Cuando el diámetro medio de la partícula es mucho mayor que la región de carga espacial. La región interna de la partícula es eléctricamente neutra y las bandas de energía en estas regiones son horizontales como se muestra en la figura 1.5a esta condición de electro neutralidad determina el nivel de Fermi en el bulk muestra ser insensible a la presencia de especies en la superficie, las barreras de potencial que controlan la conductividad son consideradas como efectos superficiales. En el siguiente caso, cuando el diámetro medio de la partícula es aproximadamente igual que la región de carga espacial, como se muestra en la figura 1.5b. El centro del cristal no es neutro y la región de carga espacial cubre toda la partícula, en este caso las bandas de energía suelen registrar poca deflexión en las bandas comparada con el



caso anterior, el nivel de Fermi se ve modificado con respecto al bulk, aquí la conductividad sigue siendo controlada por las barreras de potencial. Cuando el diámetro medio de la partícula es mucho menor que la región de carga espacial, figura 1.5c. En este caso las partículas son cubiertas por la región de carga espacial y las bandas pueden ser consideradas prácticamente planas aquí el control de la conductividad eléctrica es gobernada por el movimiento del nivel de Fermi. La formación de barreras de potencial por absorción de oxígeno son sensibles a la concentración de estas especies adsorbidas. Por lo tanto si ingresamos un gas que interactue con estos oxígenos adsorbidos se modifica así el alto de barrera de potencial y consecuentemente la conductividad eléctrica en estos materiales. Como se muestra en la figura 1.6.



*Figura 1.6 variación e la barrera de potencial debido a la interacción con los oxígenos adsorbidos*

Este mecanismo de control sobre la barrera de potencial es usado en sensores de gas de estado sólido. Mediante los cambios de conductividad se puede cuantificar la concentración de gas sensado.

## 1.5 PROCESO SOL GEL

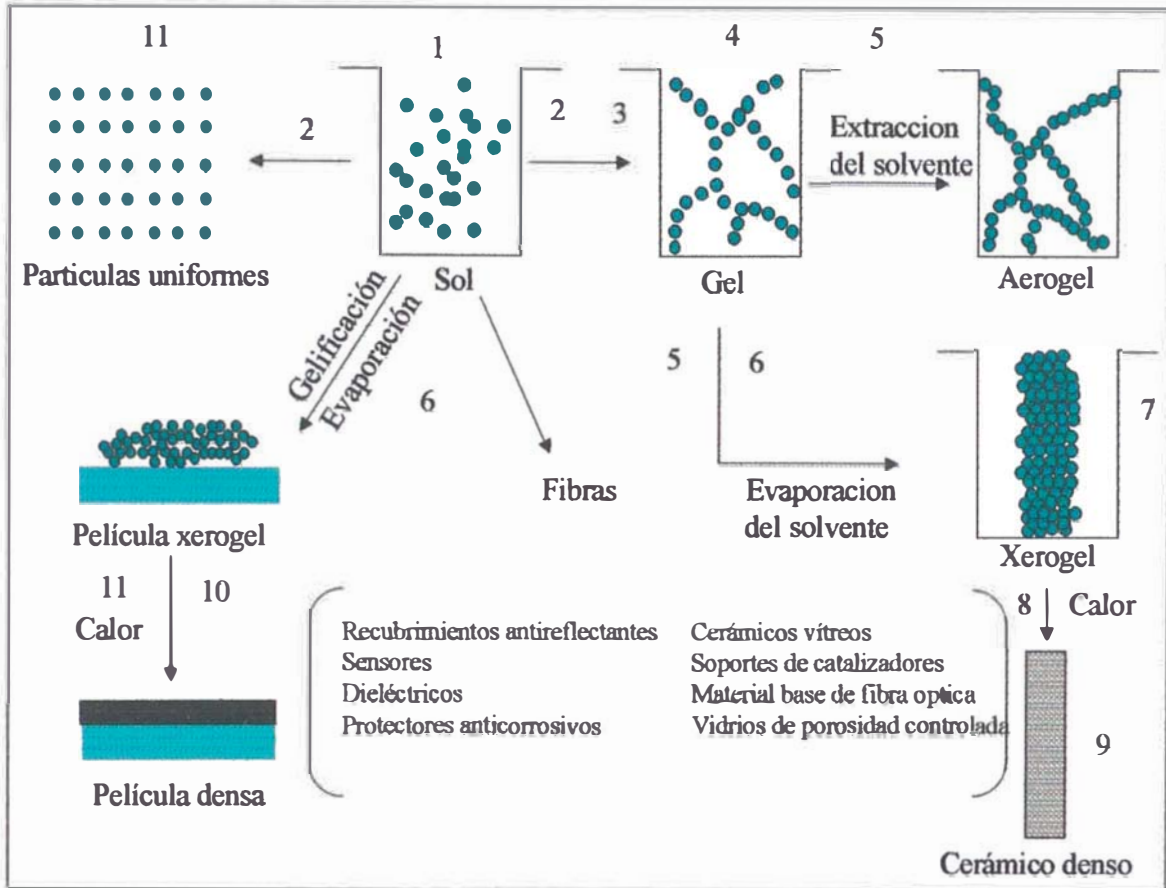
### 1.5.1 CONCEPTOS PREVIOS.

- a) **Coloide.** Se describen como partículas con diámetros en el rango de 10-10000Å, cuyas interacciones se encuentran dominadas por fuerzas de corte alcance tales como fuerza de atracción de Van der Waals y debido a las cargas superficiales [8].
- b) **Sol.**-Es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, donde el término partícula describe aquellos soles formados en medio acuoso. En soluciones no acuosas se define al término de sol como aquellos sistemas donde la fase sólida no contiene partículas de óxidos mayores que 1nm [8].
- c) **Gel.**-Sistema conformado por dos fases, que contiene un esqueleto sólido continuo y una fase líquida. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de modo que se extiende a través de la solución, la sustancia se denomina gel [8].
- d) **Xerogel.**-Se denomina así al gel que ha sido secado por evaporación bajo condiciones normales.
- e) **Monómero.**- Unidad básica para la formación de polímeros.
- f) **Polímero.**- Es una molécula gigante llamada también macromolécula, formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros.
- g) **Precursor.**-Compuesto inicial que consiste de un elemento metálico rodeado por varios ligandos que se emplea para la preparación de coloides.
- h) **Sinterizado.**-Proceso por el cual colapsan los poros contenidos en la estructura de un gel cuando son tratados térmicamente

El Proceso sol gel convencional es relativamente nuevo, cuya versatilidad permite la fabricación de un gran número de materiales de manera sencilla tales como materiales cerámicos y películas delgadas.

La idea fundamental de este proceso es reemplazar las técnicas clásicas de alta temperatura por un proceso que se realice a temperaturas menores y en el cual sea posible formar una red vidriosa mediante polimerización de compuestos apropiados (monómeros) a baja temperatura.

La química del proceso sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares [8], la figura 1.7 presenta el esquema de las rutas de fabricación que se podrían seguir en el proceso sol-gel. Las etapas enumeradas se encuentran descritas a continuación [8 ]



*Figura 1.7: Esquema de las rutas de fabricación de películas por el proceso sol-gel.*

1. Hidrólisis de sales inorgánicas en soluciones acuosas.
2. Proceso de condensación. Formación y estabilización del sol, dando lugar a la formación de agregados de soles y posteriormente geles.
3. Crecimiento de cluster que al unirse unos a otros dan lugar a un gel. Las reacciones químicas que producen la gelificación, continúan posteriormente produciendo cambios graduales en la estructura y propiedades del gel.
4. Ocurren reacciones químicas después del punto gel, produciendo endurecimiento y contracción de la estructura polimérica.

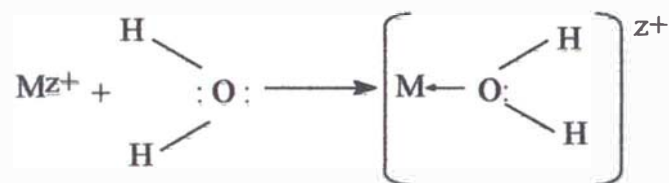
5. y 6 Etapas de secado del gel. Evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior.
7. Obtención de geles secos, esto es aerogeles o xerogeles.
8. Ocurre un proceso de sinterizado viscoso.
9. Formación de un material cerámico.
10. Formación de una película densa.
11. Obtención directa de diversos materiales a partir del estado de gel (monolitos, películas, fibras, polvos, etc.) mediante un control en su composición y estructura.

### 1.5.2. HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

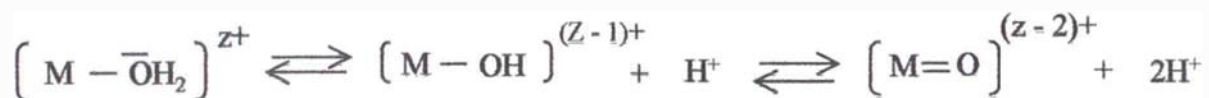
La química del proceso Sol-Gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares, esta hidrólisis y condensación pueden ser acelerada o retardada mediante el empleo de catalizadores ácidos o básicos apropiados.

#### 1.5.2.1. Hidrólisis

Se tiene una sal inorgánica disuelta en agua, el catión  $M^{z+}$  es solvatado por moléculas de agua de la siguiente manera:



Dependiendo de la magnitud de la transferencia electrónica y de la acidez, ocurre la siguiente reacción [ 8 ].



Esos equilibrios, nos indica que ocurren la formación de los ligando acu (H<sub>2</sub>O), hidroxio (-OH) y oxo (=O).

La forma general para un precursor inorgánico se puede escribir como:



donde N es el número de moléculas de agua coordinadas al catión  $M^{z+}$ , h se define como la razón molar de hidrólisis, de acuerdo a esto podemos tener tres ligandos en medio acuoso no acomplexantes: h=0, el precursor es un ion acu  $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$ , para

$h=2N$ , es un oxo-i3n  $[MO_N]^{(2N-z)-}$ . Si  $0 < h < 2N$ , puede ser cualquiera, un oxo-hidroxo complejo  $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$   $x = h-N$ , ( $h > N$ ), o un acuo hidroxo complejo  $[M(OH)_N H_{2N-h}]^{(z-h)+}$  ( $h < N$ ) o un hidroxo complejo  $[M(OH)_N]^{(N-z)-}$  ( $h = N$ )<sup>1</sup>

La naturaleza de las especies dependen principalmente de la carga o estado de oxidaci3n  $z^+$  del cati3n y del n3mero de coordinaci3n, la electronegatividad del metal y el pH de la soluci3n acuosa. El efecto de la carga y el pH se muestra en la figura 1.8.

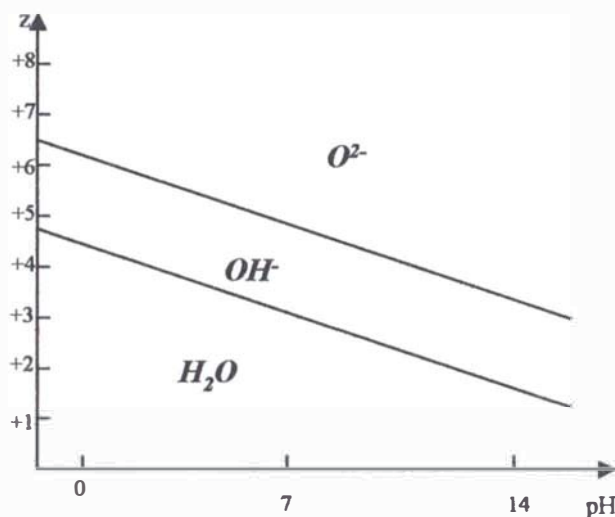


Fig. 1.8 Diagrama "Carga -pH [8 ]

Mediante este diagrama se puede establecer una forma cualitativa de la hidr3lisis de los cationes: para cationes con estado de oxidaci3n baja ( $z < +4$ ) forman complejos acuo-hidroxos y/o hidroxo, Los cationes con altos estados de oxidaci3n ( $z > +5$ ) forman complejos oxo-hidroxo y/o oxo., Los cationes con  $z = +4$  y  $+6$  se encuentran en los lmites ( borde de la lnea recta, en la Figura 1.7) pueden formar un gran n3mero de precursores.

### 1.5.2.2 CONDENSACI3N.-

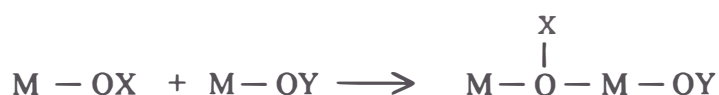
#### Inicio de las reacciones de condensaci3n.

La condensaci3n en soluciones acuosas puede ocurrir a trav3s de dos mecanismos simples que se relaciona con la insaturaci3n de la coordinaci3n del precursor:

1) Si la coordinación del precursor está saturada, la condensación ocurre vía una reacción de sustitución nucleofílica, en este el grupo OX es entrante y el grupo OY es el saliente.



2) Si la coordinación del precursor no está saturada ocurre la reacción de adición nucleofílica.



\* Para los iones Oxo  $[MO_N]^{(2N-2)-}$ , M su carga es ligeramente positiva, mientras que para el oxígeno es fuertemente negativa ( $\delta(O) \ll 0$ ), por eso los ligandos oxo son buenos nucleófilos pero grupos salientes muy pobres, la condensación ocurre vía adición ( $z^+$  altos).

\* Para iones  $[M(OH_2)_N]^{z+}$  la carga parcial del Metal es bastante positiva ( $\delta(M) \gg 0$ ), y el agua es ligeramente positiva ( $\delta(H_2O) > 0$ ). Entonces no presenta propiedades nucleofílicas y actúan solo como grupo salientes ( $z^+$  bajos).

\* Para  $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$ , ambos ligandos son nucleófilos (oxo o hidroxilo) y grupos salientes (hidroxilo o acuoso), las reacciones de sustitución pueden comenzar tan pronto como un ligando hidroxilo aparece en la esfera de coordinación, dando lugar a la formación de soles, geles o precipitados [8].

## CAPITULO II

### TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo describiremos los métodos de preparación de las películas de dióxido de estaño, así como también se analizarán las diferentes técnicas empleadas en la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las películas.

#### 2.1 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

Las películas fueron preparadas por tres métodos:

- A partir de la sal cloruro de estaño (IV) pentahidratada ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y peptizada con amoníaco ( $\text{NH}_3$ )

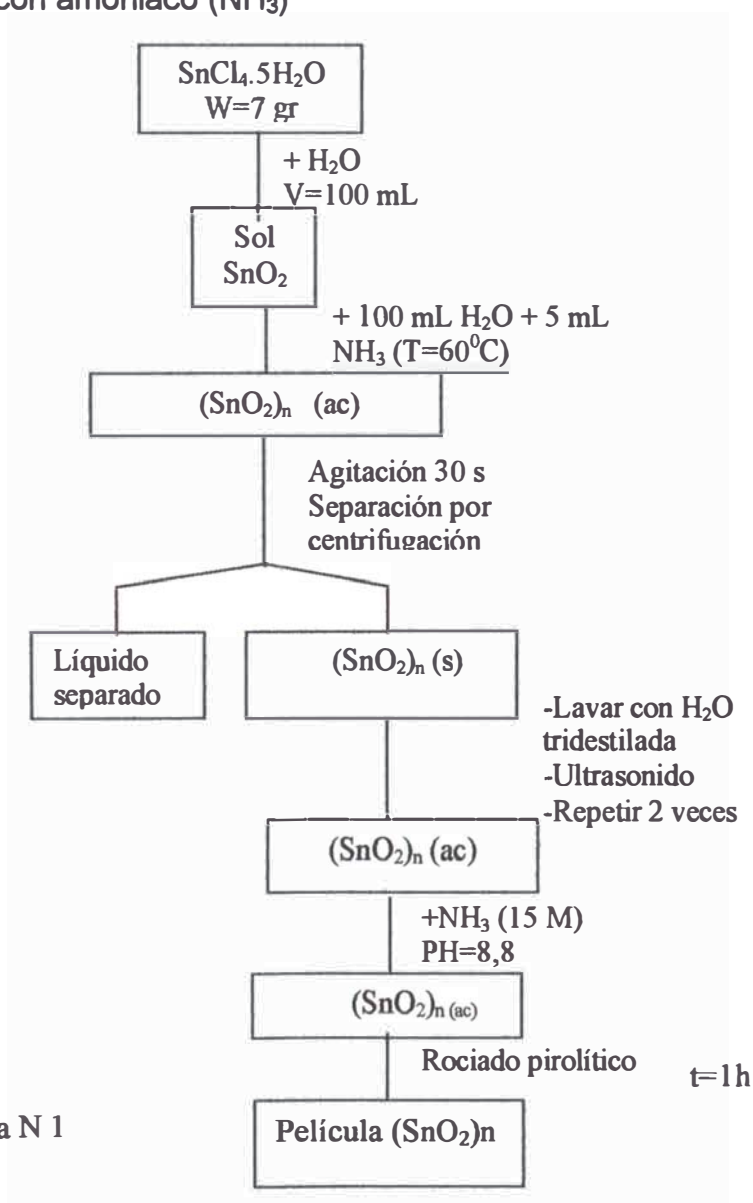


Diagrama N 1

- ii. A partir de la sal cloruro de estaño (IV) pentahidratada ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y peptizada con Cloruro de tetraetil amonio (TEA)

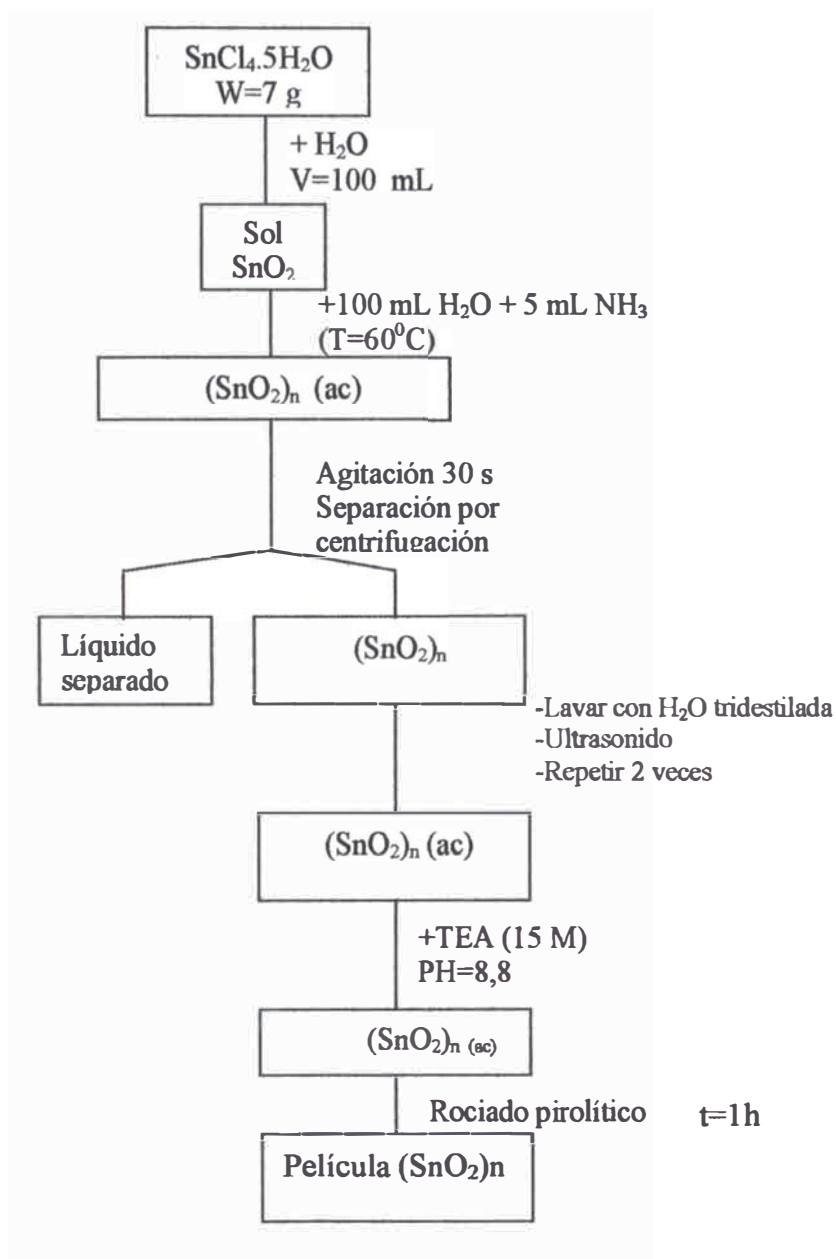


Diagrama 2



iii. A partir del alcóxido  $(C_5H_{11}O)_4Sn$ , y peptizada con amoniaco ( $NH_3$ )

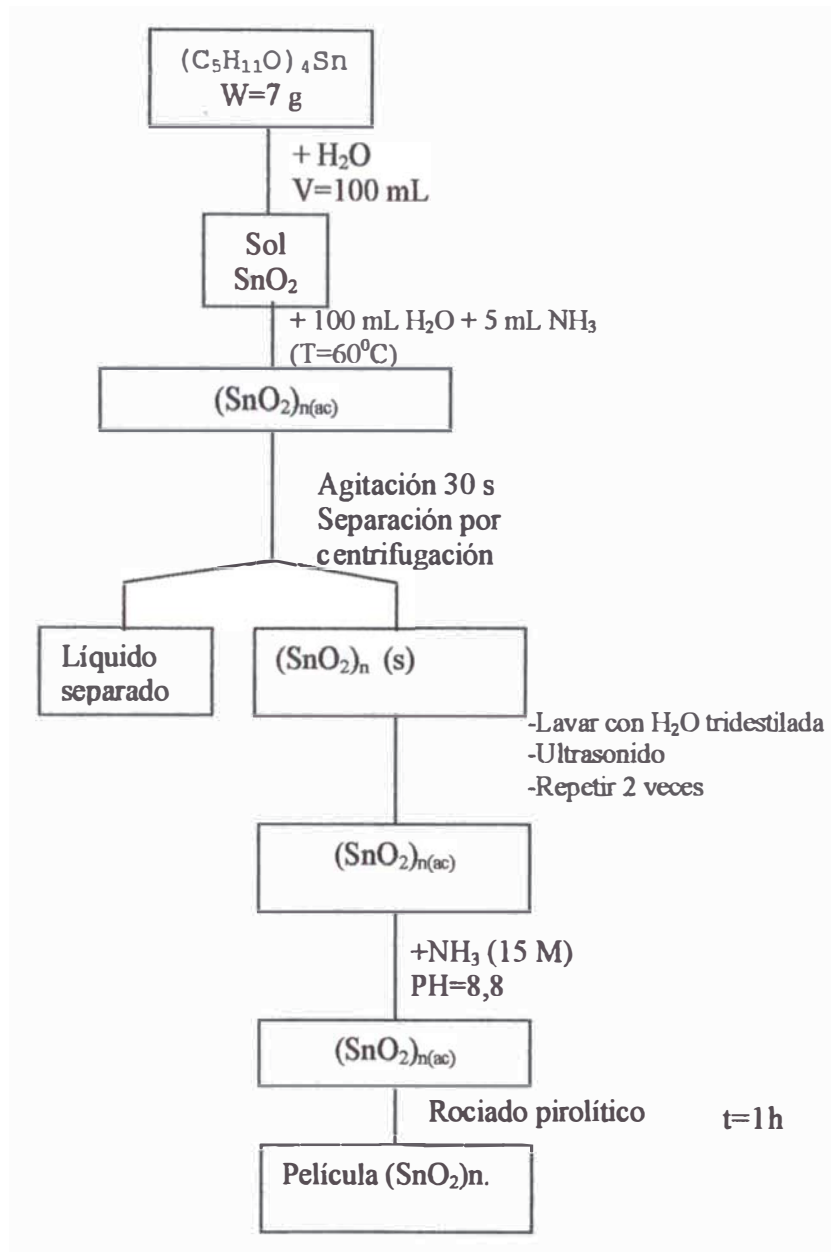


Diagrama 3

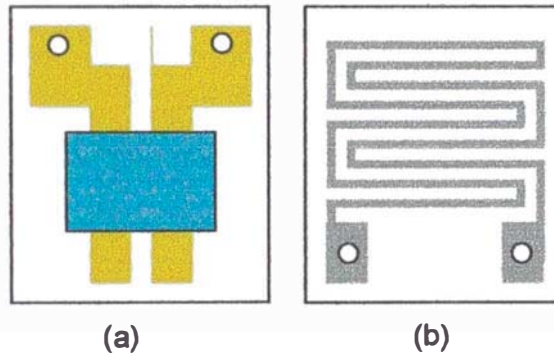
A las películas preparadas de acuerdo a cada uno de los tres métodos, cuyos diagramas fueron mostrados anteriormente las identificaremos según se indica en el Cuadro N 1

**Cuadro N 1**

A partir de:	Denominación
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_3$	Películas $\text{Cl}^-$
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y TEA	Películas TEA
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_4$ y $\text{NH}_3$	Películas Sn

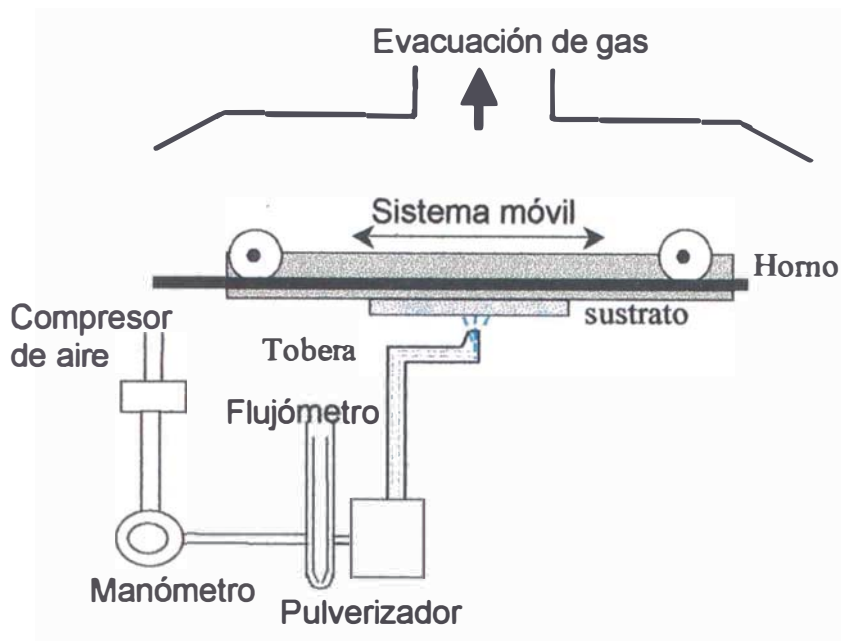
### 2.1.1 SPRAY SOL-GEL

Las películas de  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Cl}^-$ , TEA y Sn) fueron depositadas sobre sustratos de alúmina las cuales tienen dos electrodos de oro en la cara anterior y una película resistiva en la cara posterior que sirve como calentador eléctrico. Como se muestra en la figura 2.1



*Figura 2.1 Sustrato utilizado para la deposición de la película de  $\text{SnO}_2$ . (a) Cara anterior, los electrodos de Oro se encuentran recubiertos por la película de  $\text{SnO}_2$ . (b) Cara posterior, se muestra la pista resistiva que va a ser calentada*

Las películas de  $\text{SnO}_2$ :( $\text{Cl}^-$ , TEA y Sn) fueron depositadas por **rociado pirolítico** del sol precursor, en un proceso que denominaremos *spray-sol-gel*. El equipo de depósito utilizado se muestra en la Figura . 2.2



*Figura 2.2 Sistema de depósito por rociado pirolítico*

El sistema de rociado pirolítico, consiste en la pulverización de una solución sobre un sustrato caliente (Figura 2.2). La solución a pulverizar debe cumplir las siguientes condiciones:

- 1) La descomposición química de la solución debe proveer especies que sufran una reacción química activada térmicamente para producir una película delgada del material deseado.
- 2) Los constituyentes remanentes incluyendo el líquido portador deben ser volátiles a la temperatura del sustrato [ 8]

En el equipo de spray pirólisis mostrado en la figura 2.2 el sustrato se encuentra acoplado al horno (plancha metálica) cuya temperatura es controlada por una termocupla y ambos se encuentran sobre el sistema con movimiento oscilatorio para formar una película uniforme. Las gotas de la solución una vez pulverizadas pasan a través de la tobera de vidrio por donde ascienden hasta llegar al sustrato caliente donde por evaporación del solvente se produce la rápida gelificación de las partículas. La distancia entre la boquilla superior de la tobera y el sustrato, se mantiene constante durante el proceso de fabricación de las películas, y es de 10 mm. Todo el sistema se encuentra dentro de una campana extractora para evacuar los gases producidos durante la reacción pirolítica.

Los parámetros usados para la fabricación de las películas se muestran en el siguiente cuadro.

**Cuadro N 2**

Presión del aire portador	1.5 bar
Flujo de aire	40 L/min
Temperatura del horno y el sustrato	$(130 \pm 10)^\circ\text{C}$ .
Volumen de Sol	14 mL/h
Tiempo de deposición	1 h

## 2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Nuestro actual conocimiento de las estructuras cristalinas y parámetros de red se han obtenido principalmente a partir de las técnicas de difracción de rayos X.

Los rayos X utilizados para difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas en el rango de 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Para obtener rayos X para su uso en difracción, es necesario suministrar un voltaje en tomo a los 35kV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco, ambos contenidos en vacío.

Cuando se calienta el filamento de tungsteno del cátodo se liberan electrones por emisión termoiónica y son acelerados a través del vacío por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, con lo que aumenta su energía cinética. Cuando los electrones golpean el metal o blanco (por ejemplo molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (en tomo al 98%) se libera en forma de calor, por lo que el metal o blanco tiene que enfriarse externamente [9].

Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo éste dispersa la radiación de forma coherente de tal manera que la radiación dispersa puede interferir de forma destructiva o constructiva con la radiación provenientes de los átomos circundantes. Este método implica el estudio espacial de la onda dispersa total. Si consideramos un cristal perfecto y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas

condiciones se originará una dispersión de línea intensa. La condición de máxima difracción está descrita por la ley de Bragg

$$2 d_{hkl} \text{sen} \theta = n \lambda \quad 2.1$$

Esta ecuación, conocida como **ley de Bragg**, establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos. En la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción donde  $n=1$ , y en este caso la ley de Bragg toma la forma:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen} \theta \quad 2.2$$

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar el tamaño promedio de grano y algunas características de la red cristalina como tipo de celda, parámetro de red, orientación preferencial de crecimiento, etc. De la forma y ensanchamiento de los picos es posible determinar el tamaño promedio del grano cristalino utilizando el método de Scherrer [10].

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \text{Cos} \theta} \quad 2.3$$

donde  $t$  es el diámetro del grano del grano,  $B$  es el ancho en radianes de la línea de difracción medida a la mitad de la intensidad, para el ángulo  $\theta$  de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación utilizada.

En la figura 2.3 se muestra un esquema de la difracción de rayos X. En este trabajo se usó el difractómetro marca Philips X- PER con cátodo de Cobre y longitud de onda  $1,54 \text{ \AA}$ .

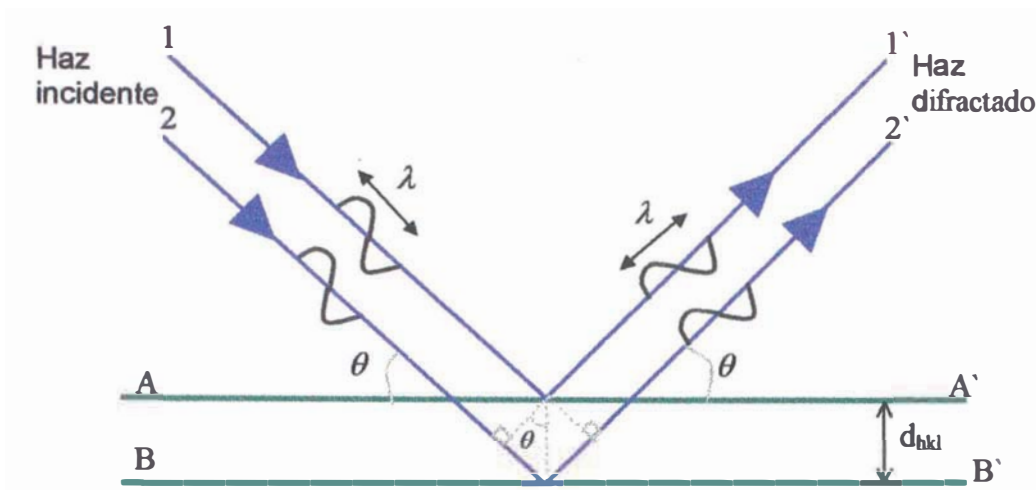


Figura 2.3.: Difracción de rayos X que satisfacen la relación de Bragg,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón de rayos X incidente y  $n$  es un entero: 1,2,3.. . AA', BB' son planos atómicos

## 2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

### 2.3.1 EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. Una de las principales ventajas del uso del MEB sobre un microscopio óptico (MO) es que el MEB tiene una gran profundidad de campo sobre los MO, además nos da una apariencia de tener la imagen en tres dimensiones e intuitivamente pueden ser fáciles de interpretar. Otra ventaja del MEB es que tiene una mejor resolución: 10nm en comparación con un MO del orden de  $0,5 \mu m$  [11]. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la figura 2.4.

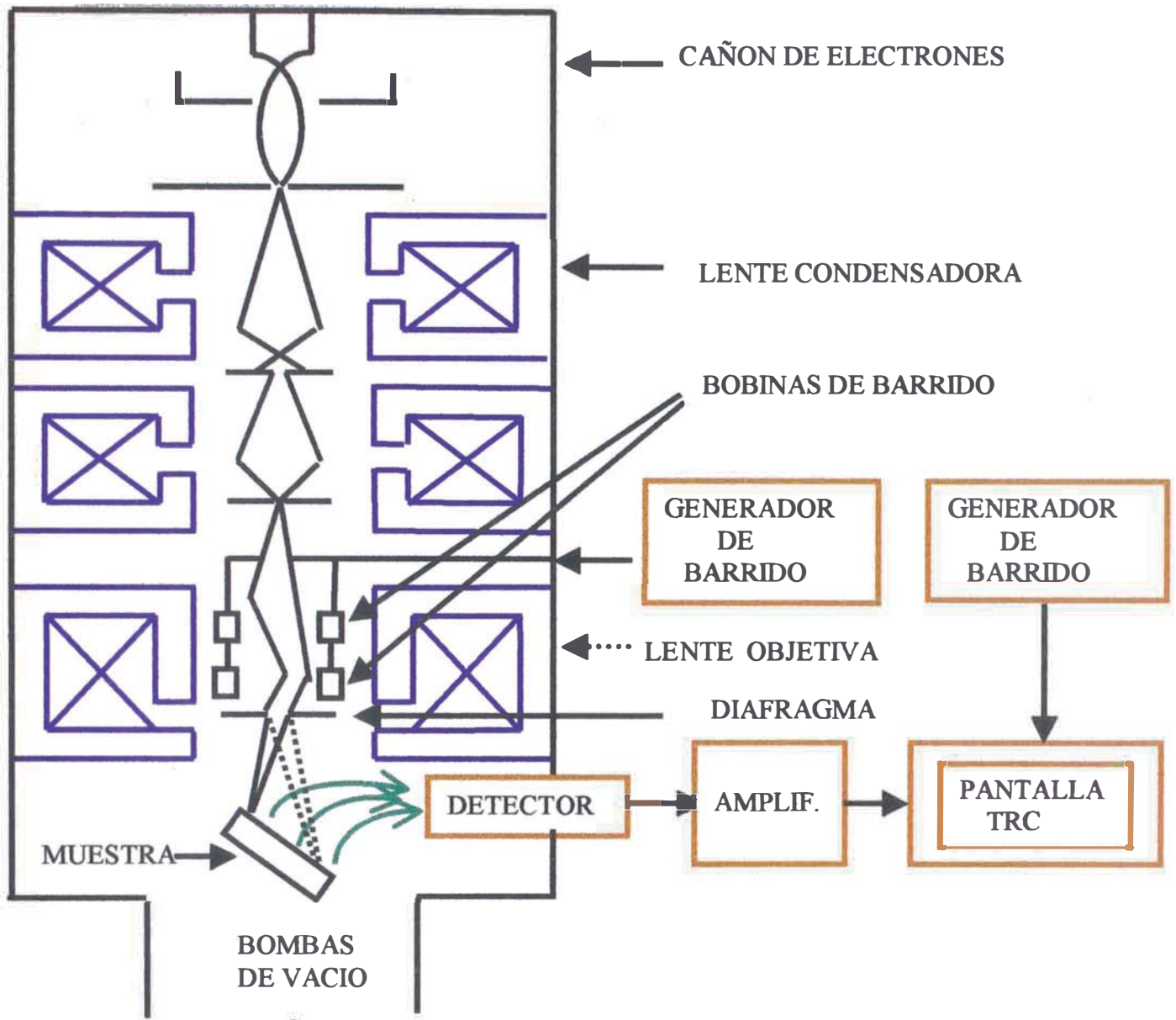


Figura 2.4 Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual tiene en su interior los siguientes elementos:

- ◆ Un cañón de electrones con un filamento de Tungsteno que actúa como emisor o fuente de iluminación . El filamento es calentado por una corriente eléctrica (efecto Joule) y emite un haz de electrones por emisión termoiónica.

- ◆ Un sistema de lentes (condensadoras y objetiva), las cuales son encargadas de reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones y de focalizar este haz de electrones sobre la muestra.
- ◆ Diafragmas, los cuales tiene tres efectos sobre el haz de electrones:
  - Controla la corriente
  - Controla la profundidad de campo
  - Optimiza el ángulo de apertura para hacer mínimas las aberraciones.
- ◆ Un sistema de bobinas deflectoras del haz de electrones, las cuales van a permitir al haz barrer o escanear la zona de la muestra a analizar.
- ◆ Uno o varios sistemas de detección que permite captar las señales que se producen durante la interacción del haz de electrones con la muestra. Los electrones secundarios (E.S) y retrodispersados (E.R) productos de la interacción del haz de electrones con la muestra son los que nos van a dar información sobre la morfología de la muestra. El detector usado para captar a los ES, y ER, es el convencional detector scintillador-fotomultiplicador (detector everthar thomley) [11], el cual consta de:
  - ❖ **El Colector:** Colocado a un potencial de +300 Voltios, atrae a los electrones secundarios de baja energía hacia el centellador.
  - ❖ **El Centellador:** Colocado a un potencial de 12 kV, eleva la energía de los electrones y los atrae hacia el; al incidir los electrones sobre el centellador este emite fotones en la misma cantidad.
  - ❖ **La guía de luz:** Es la encargada de conducir a los fotones hacia el fotomultiplicador.
  - ❖ **El fotomultiplicador:** Es esencialmente un mecanismo capaz de transformar la energía luminosa en energía eléctrica. Los impulsos eléctricos que salen del fotomultiplicador son amplificadas y llevadas al control de emisión del tubo de rayos catódicos. Además el MEB tiene un generador de barrido el cual emite señales al mismo tiempo a las bobinas de barrido y al TRC para hacer corresponder cada punto de la muestra con cada punto del TRC obteniéndose de esta manera la imagen topográfica de la muestra.



## **2.3.2 INTERACCION DE LOS ELECTRONES CON EL SÓLIDO**

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se dan interacciones complejas y como resultado de estas interacciones se generan diferentes tipos de señales. Las señales que se obtienen son:, electrones absorbidos, electrones Auger, rayos X característicos, electrones transmitidos, electrones difractados, electrones retrodispersados, y electrones secundarios [11].

En la figura 2.5 se muestra un esquema de las posibles interacciones entre el haz electrónico y la muestra.

### **2.3.2.1 ELECTRONES ABSORBIDOS**

Son aquellos que pierden energía y no pueden salir del sólido, pueden ser detectados si colocamos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga pueda fluir a través de ellos a tierra, se manifiestan sobre todo en muestras gruesas que los rompe o quema luego que los electrones le transfieren su energía [12].

### **2.3.2.2 RAYOS X CARACTERISTICOS Y ELECTRONES AUGER**

Son emisiones características de los sólidos; son producidos por las transiciones de los electrones excitados por el haz incidente; los electrones que son removidos con su energía característica del nivel energético del material son llamados electrones Auger, se caracteriza por tener valores bien definidos de energía, totalmente característicos de cada sustancia, por lo que pueden usarse para hacer el análisis químico [12].

### **2.3.2.3 ELECTRONES TRANSMITIDOS Y DIFRACTADOS**

Son aquellos que pertenecen al haz incidente y han logrado atravesar la muestra llevando información sobre la estructura interna de la misma; la formación de una imagen o patrón de difracción a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopia electrónica de transmisión.

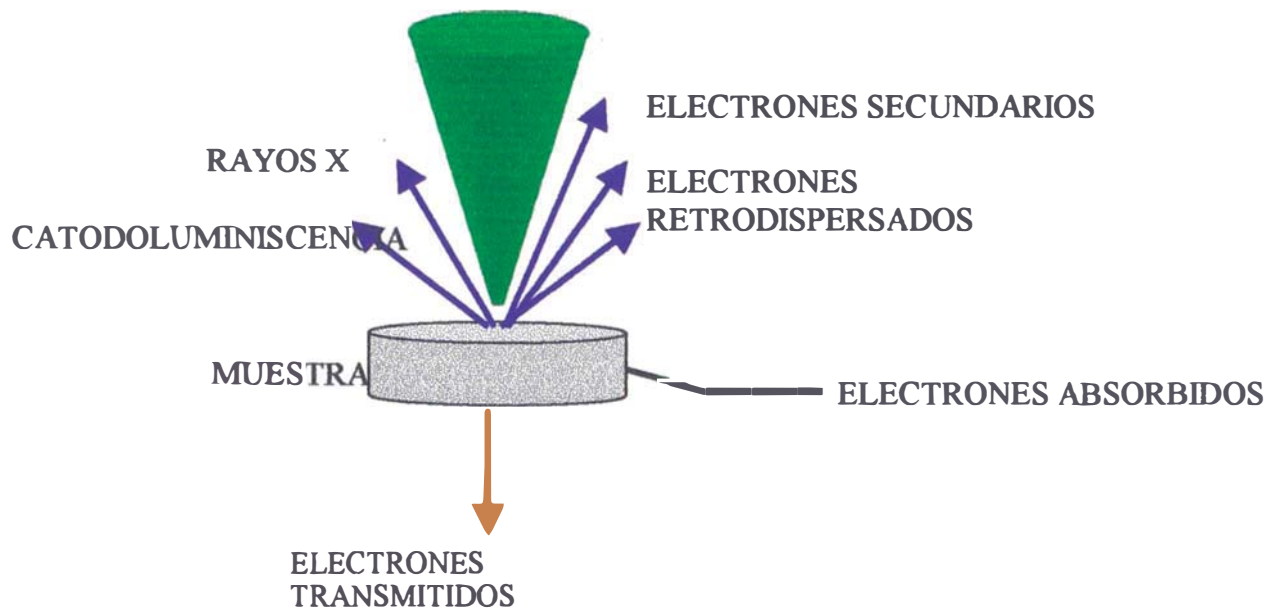


Figura 2.5 Señales generadas al interaccionar el haz de electrones con la muestra

### 2.3.2.4 ELECTRONES RETRODISPERSADOS Y SECUNDARIOS

Los electrones secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra permitiéndonos, de este modo obtener imágenes topológicas. Los electrones secundarios son productos de las interacciones inelásticas y los electrones retrodispersados productos de las interacciones elásticas.

Por convención los electrones que salen con energías mayores a 50 eV ( $E_R > 50 \text{ eV}$ ) son llamados electrones retrodispersados (ER) y aquellos con energías menores a 50 eV ( $E_{ES} < 50 \text{ eV}$ ) electrones secundarios (ES). El coeficiente de electrones retrodispersados  $\eta$  puede ser medido usando un dispositivo que colecciona todos los electrones dispersados dentro de todo el hemisferio sobre la superficie de la muestra con energías  $E_R > 50 \text{ eV}$ , si el resultado de la corriente de electrones retrodispersados es  $I_r$ , entonces:

$$\eta = \frac{I_r}{I_p} \tag{2.4}$$

donde  $I_p$  es la corriente del haz incidente [13].

Análogamente si la corriente de electrones secundarios es  $I_s$ , el coeficiente de electrones secundarios puede ser definido por:

$$\delta = \frac{I_s}{I_p} \quad 2.5$$

El coeficiente total es:

$$\sigma = \eta + \delta = \frac{I_r + I_s}{I_p} \quad 2.6$$

Resultados experimentales sobre los E.R. de la superficie de un sólido demuestran que:

- $\eta$  varía con Z(aumenta)
- $\eta$  varía con la inclinación de la muestra (aumenta).
- $\eta$  depende de la energía de los electrones incidentes en bajas energías  $E < 10$  KeV, y es independiente de la energía del haz incidente entre 10 – 100 KeV.

Uno de los problemas que tenemos que evitar para que nuestras muestras nos sufran daños al incidir el haz de electrones sobre ella es el efecto de carga.

### 2.3.2.5 EL EFECTO DE CARGA

Consideremos el movimiento de cargas eléctricas sobre la superficie de la muestra conductora teniendo un potencial tierra cuando la superficie de la muestra es irradiada con el haz de electrones.

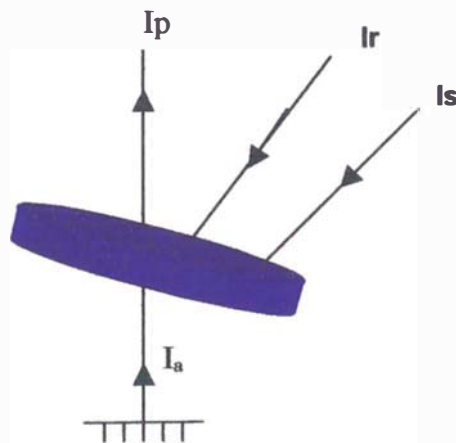


Figura 2.6 Corrientes sobre la muestra conductora

donde:  $I_a$  es la corriente absorbida,  $I_r$  es la corriente de electrones retrodispersados,  $I_s$  es la corriente de electrones secundarios y  $I_p$  es la corriente del haz incidente.

Del gráfico tenemos la siguiente relación:

$$I_a = I_p - I_r - I_s \quad 2.7$$

Usando los coeficientes de emisión de electrones retrodispersados " $\eta$ ", y el de electrones secundarios " $\delta$ " de las ecuaciones (2.4) y (2.5) se tiene:

$$I_a = I_p(1 - \eta - \delta) \quad 2.8$$

La aceleración de voltajes empleados en el MEB son de 1 a 30 KV, y

$1 > \eta + \delta$  quedando descargado bajo esta condición. ( $I_a = (0.5 \text{ a } 0.7)I_p$  generalmente.

Si una parte o toda la muestra tiene una impedancia  $Z$  ohms con referencia a tierra, entonces analicemos el siguiente circuito

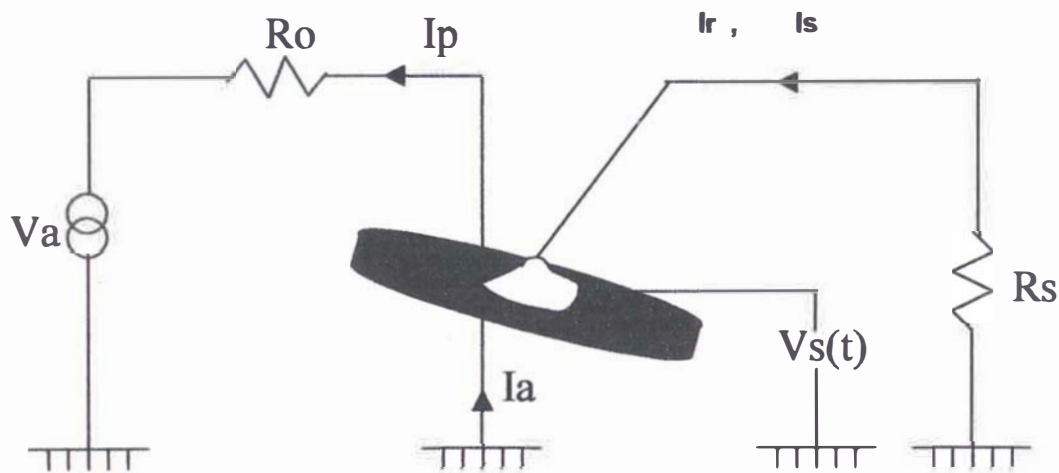


Figura 2.7: zona de una muestra con una impedancia  $Z$

$$V_s(t) = ZI_a = Z[1 - (\eta + \delta)]I_p \quad 2.9$$

Cuando  $Z$  es muy alto tenemos un aislante, la carga es acumulada, causando un considerable potencial de carga  $V_s(t)$ . Esto puede producir calentamiento en la muestra y causar su destrucción.

De lo anterior cuando las muestras no conductoras son iluminadas directamente con el haz de electrones, estos electrones con carga negativa son colectados localmente, y producen una anormal emisión de los electrones que salen de la muestra.

Para evitar fenómenos de carga, las muestras no conductoras pueden ser analizadas en un MEB haciendo lo siguiente:

#### ◆ **MINIMIZAR $I_p$**

Para esto disminuimos el voltaje de aceleración  $V_a$  y incrementamos la emisión de electrones secundarios hasta que

$\eta + \delta$  se aproxime a 1.

Valores máximos del coeficiente de electrones secundarios se encuentran dentro de 1 – 2 kV, sin embargo la disminución de  $V_a$  causa una pobre resolución de la imagen, por lo que minimizar  $I_p$  se puede hacer solo en algunos casos.

#### ◆ **INCLINAR LA MUESTRA**

Hasta encontrar un punto de balance entre la cantidad de electrones incidentes y la cantidad de electrones que salen de la muestra.

Lo mencionado anteriormente se puede realizar solo en algunos casos donde no se necesite demasiada resolución. La otra alternativa es reducir  $Z$ .

#### ◆ **REDUCIR $Z$**

Reducir  $Z$  significa que la muestra no conductora tiene que ser recubierta con una película de algún material conductor.

Nuestras películas de  $\text{SnO}_2$  solo para el análisis por microscopia electrónica de barrido fueron recubiertas con una fina capa delgada de Oro Paladium.

### **2.3.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA SER OBSERVADA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La preparación de muestras para microscopia electrónica de barrido es, relativamente sencilla, cada tipo de muestra y cada tipo de análisis que vayamos a realizar requiere un tratamiento específico de acuerdo a la información que se quiera obtener de la muestra.

Las muestras deben de reunir las siguientes condiciones:

- a) No deben contener agua, u otros materiales que puedan vaporizarse en el vacío y causar problemas de contaminación en la columna del MEB

- b) Deben ser eléctricamente conductoras para evitar efectos carga sobre la muestra.
- c) Deben ser colocadas fijamente en el MEB, para evitar problemas de vibraciones especialmente en alta magnificación.

Los metales son buenos conductores de la electricidad, pero no así en otro tipo de materiales. La mayoría de muestras no conductoras analizadas por microscopia electrónica de barrido necesitan ser recubiertas con una fina capa de un material conductor. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir los efectos de carga cuando el haz electrónico interacciona con la muestra. El recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés. En el caso de las películas de dióxido de estaño, estas fueron recubiertas por la técnica de sputtering con Oro-Paladium; para ello se utilizó el equipo magnetron sputtering marca Electron Microscopy Sciences EM-550 del Laboratorio de Microscopia Electrónica.

### **2.3.3.1 MAGNETRON SPUTTERING**

El sputtering o metalizador es un equipo automático que sirve para el revestimiento de muestras no conductoras.

Este requiere de una bomba mecánica de vacío, que normalmente es colocada en la parte exterior del revestidor, una pequeña cámara de vacío contiene un magneto de forma de anillo cubierta con una capa delgada de oro. El oro funciona como el cátodo y una placa de metal en la parte inferior de la cámara como el ánodo. Las muestras son colocadas sobre el ánodo.

Los electrones del cátodo normalmente serían dirigidos hacia el ánodo, en donde muchos de ellos chocarían contra la muestra, causando calentamiento, que sería perjudicial para la muestra. El magneto produce líneas de fuerza que desvían a los electrones emitidos por el cátodo; de allí que sean dirigidos hacia la parte exterior de la cámara y lejos de la muestra. Mediante este sistema no solo mejora la eficiencia energética, sino que provoca menores niveles de contaminación y disminuye el

calentamiento de la muestra [13]. En la figura 2.8 se muestra un esquema de este equipo.

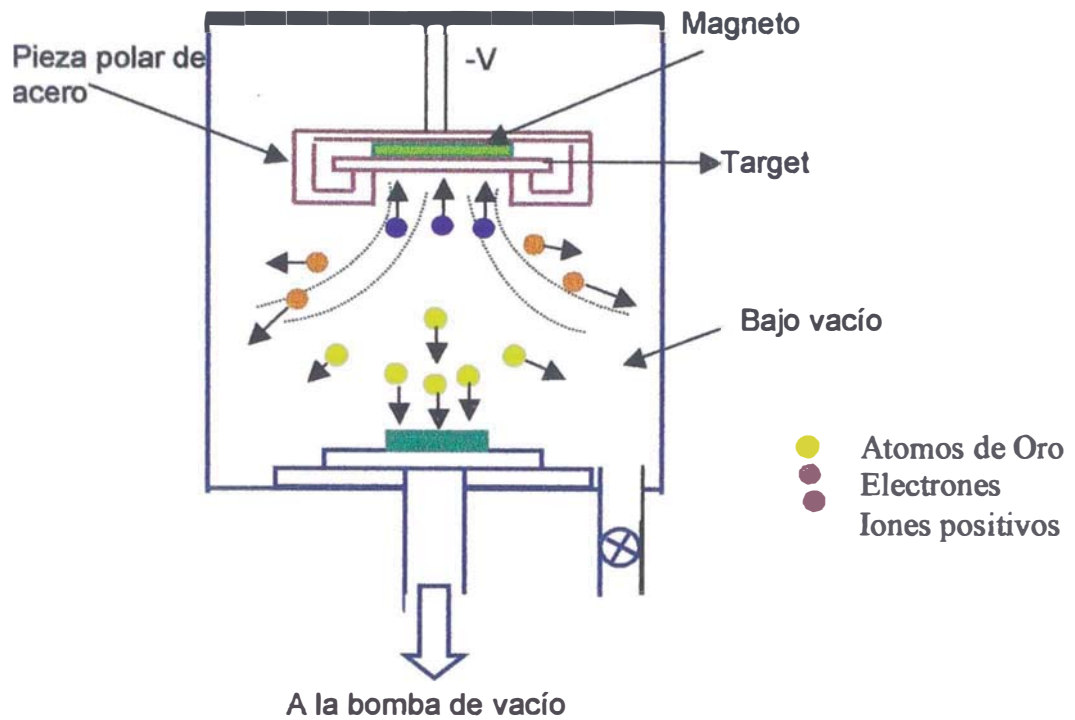


Figura 2.8: Esquema de un Magnetron Sputtering

El espesor de nuestro recubrimiento es aproximadamente 10nm, los parámetros controlados en el sputtering fueron:

Cuadro N 3

Corriente de deposición	20 mA
Tiempo de deposición	60 s
Distancia muestra target	35 mm
Presión en la cámara	7 KPa

Para obtener este espesor hicimos uso de la siguiente curva de calibración del equipo.

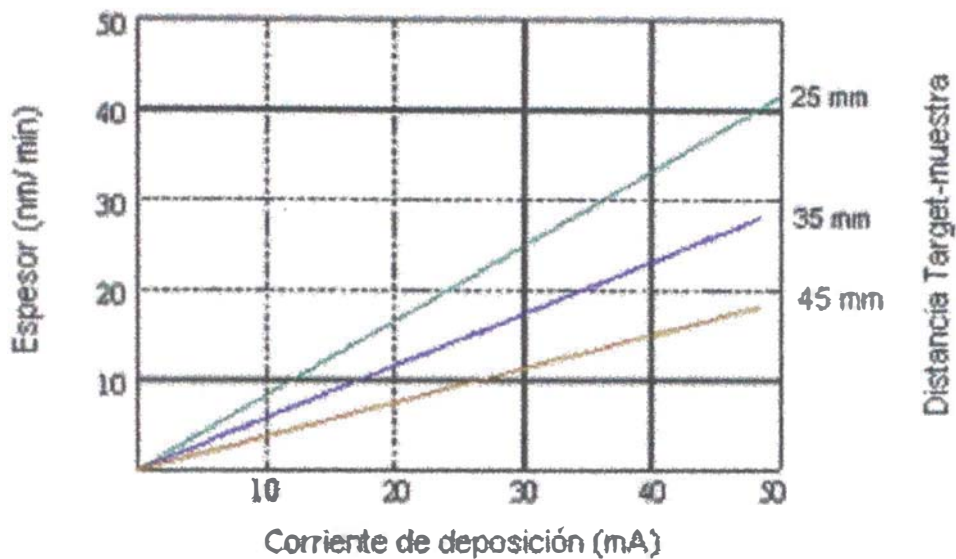


Figura 2.9: Curva de calibración del magnetron sputtering [14]

## 2.4 DETECCIÓN DE VAPORES

Las películas preparadas son evaluadas como sensores de gas en un sistema computarizado donde las medidas se realizan en tiempo real. En la figura 2.10 se muestra el esquema del sistema de detección, indicándose cada uno de sus componentes.

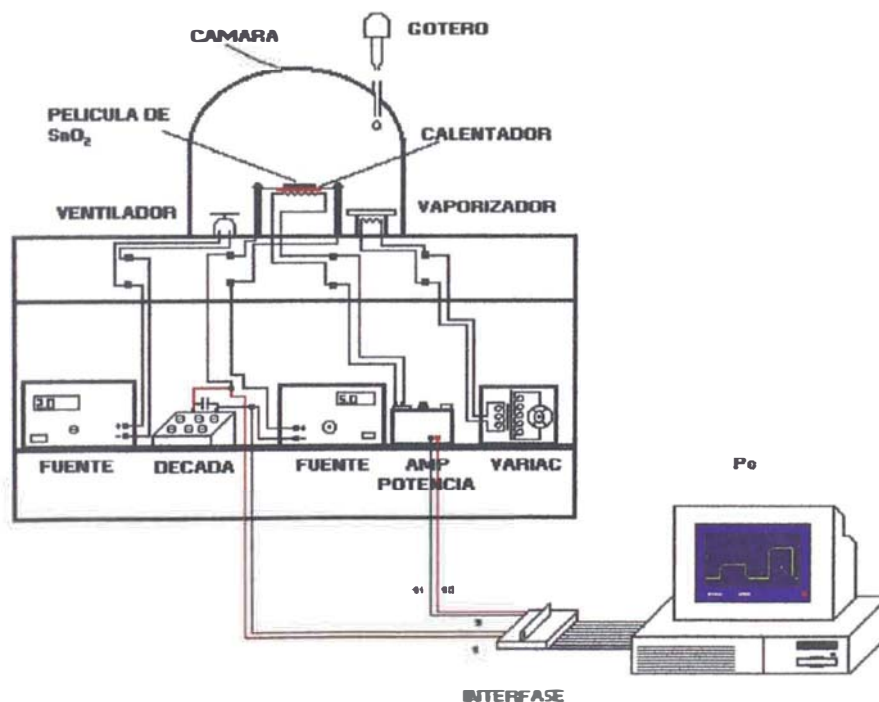


Figura 2.10 Sistema utilizado para la detección de vapores



La campana es de acero inoxidable con junta de jebes y tiene un volumen de 4,4 L. Las películas (detectores) depositadas sobre sustratos de alúmina que poseen dos electrodos de oro son colocadas en el interior de la campana sobre el calentador cuya temperatura es controlada por el amplificador de potencia. Gotas de etanol caen sobre la superficie del evaporador, el cual está a una temperatura de 80 °C, vaporizándose rápidamente sobre todo el volumen de la campana.

El vapor es mezclado con el aire dentro de la campana por medio de un ventilador.

Dentro de la campana se encuentra el circuito eléctrico acoplado al detector. Por medio de una interfase podemos controlar la temperatura del sustrato y realizar medidas de conductancia simultáneamente, datos que son almacenados para su posterior análisis.

### 2.4.1 CIRCUITO ACOPLADO AL DETECTOR

El circuito acoplado al detector para medir su conductancia se muestra en la siguiente figura 2.11

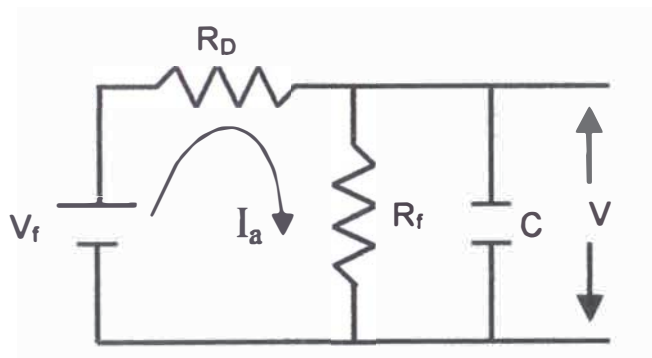


Figura 2.11 circuito acoplado al detector

Donde:

$V_f$  = Voltaje fijo aplicado al circuito

$R_D$  = Resistencia del detector (variable)

$R_f$  = Resistencia fija (decada)

$C$  = Condensador para filtrar la señal de ruido.

$I_a$  = Corriente del circuito.

$V$  = Diferencia de potencial de la resistencia fija.

Del circuito tenemos:

$$V_f = I_a (R_D + R_f)$$

2.10

El voltaje  $V_f$  de la fuente es constante,  $R_D$  cambia por la presencia de vapores de etanol entonces la corriente  $I_a$  cambia.

$$V = I_a R_f \quad 2.11$$

reemplazando  $I_a$  de la ecuación (2.8) en la ecuación (2.7) tenemos:

$$V_f = \frac{V}{R_f} (R_D + R_f) \quad 2.12$$

entonces:

$$R_D = R_f \left( \frac{V_f}{V} - 1 \right) \quad 2.13$$

$$G = \frac{1}{R_D} \quad 2.14$$

Por lo tanto la conductancia es:

$$G = \frac{1}{R_f} \left( \frac{V}{V_f - V} \right) \quad 2.15$$

## CAPITULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

#### 3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La película de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) preparada a partir del sol TEA (depositada sobre vidrio) fue analizada por la técnica de DRX, la cual se describió en la sección 2.2. La película delgada (obtenida a  $130^\circ\text{C}$ ) no presenta picos de difracción solo se observa los que corresponden al sustrato lo que nos indica que el material es amorfo o que el tamaño de grano es muy pequeño. Luego del tratamiento térmico sometido a  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  por dos horas se observan los picos de difracción lo que nos indica que la película está cristalizando (figura 3.1), y la estructura corresponde a la casiterita. El tamaño de grano promedio a  $500^\circ\text{C}$  obtenido mediante la ecuación (2.3) es de  $5,51\text{ nm}$ .

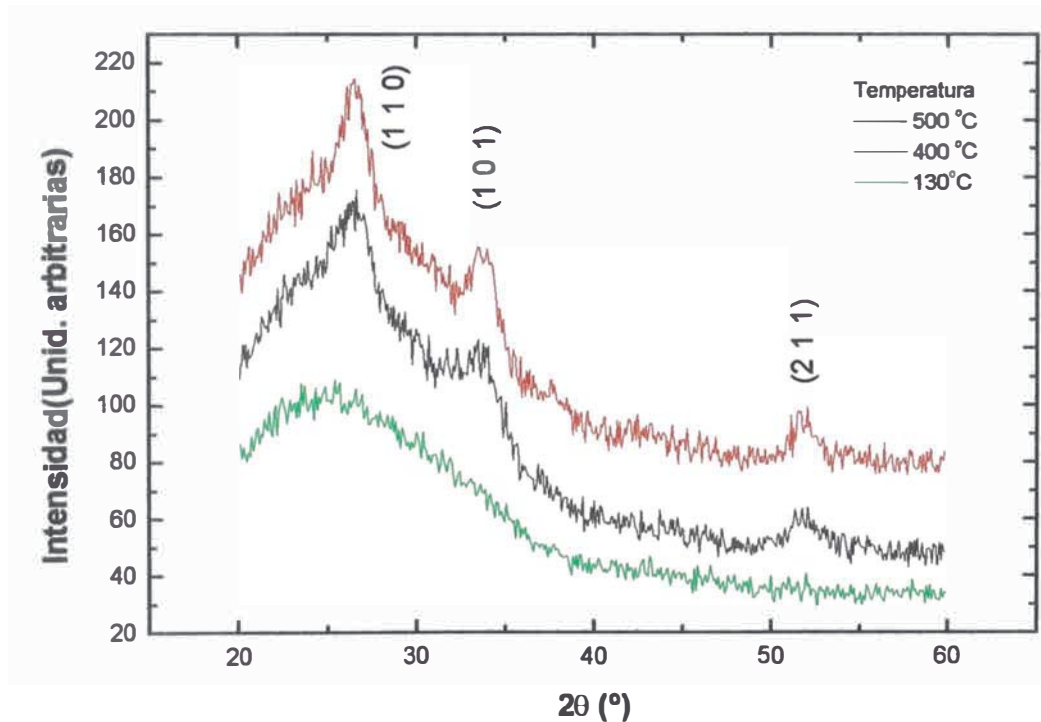


Figura 3.1: Difractograma de RX para películas de  $\text{SnO}_2$  preparadas a partir del sol TEA depositadas por spray-pirólisis sobre sustrato de vidrio para diferentes temperaturas, la estructura corresponde a la casiterita.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El estudio morfológico de las películas delgadas se realizó con el Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-500.

En las figuras 3.4(a), 3.4(b), 3.4(c) y 3.4(d) se observan la morfología de las películas de SnO<sub>2</sub> obtenidas a partir de la sal de cloruro de estaño (IV) pentahidratado (SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) peptizada con amoníaco (NH<sub>3</sub>) (sol Cl<sup>-</sup>) a 130 °C vistas a diferentes magnificaciones. En las figuras 3.5(a), 3.5(b), 3.5(c) y 3.5(d) se observan las morfologías de las películas de SnO<sub>2</sub> a partir del sol Cl<sup>-</sup> luego de ser tratadas térmicamente a 500°C.

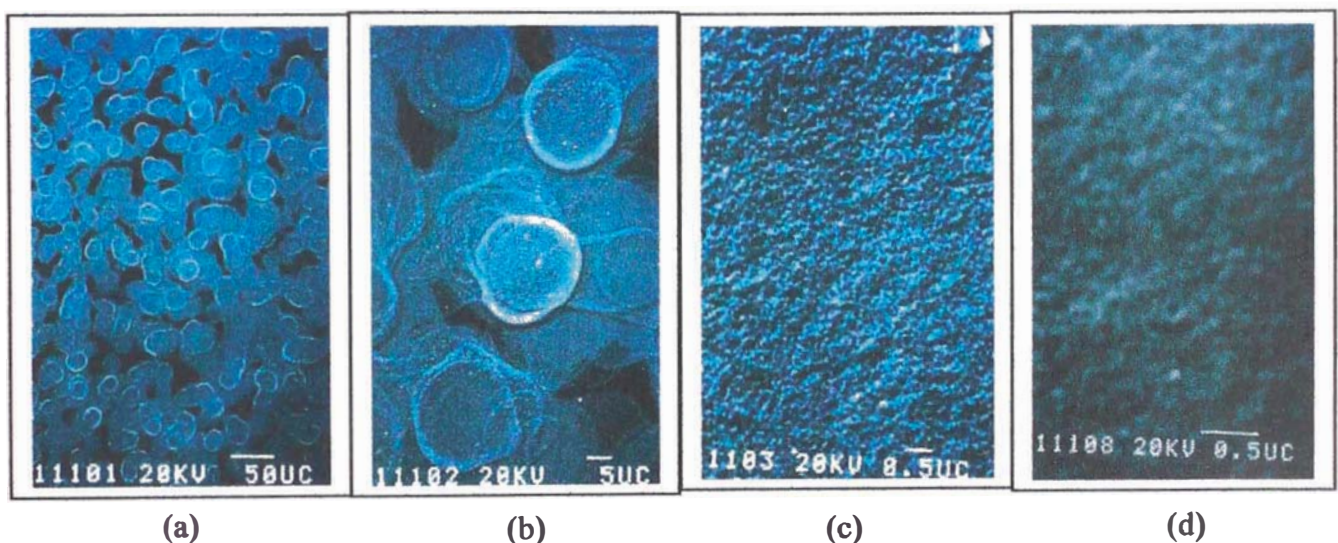


Figura 3.4 Micrografías para diferentes magnificaciones de las películas SnO<sub>2</sub> a partir del sol Cl<sup>-</sup> a 130 °C

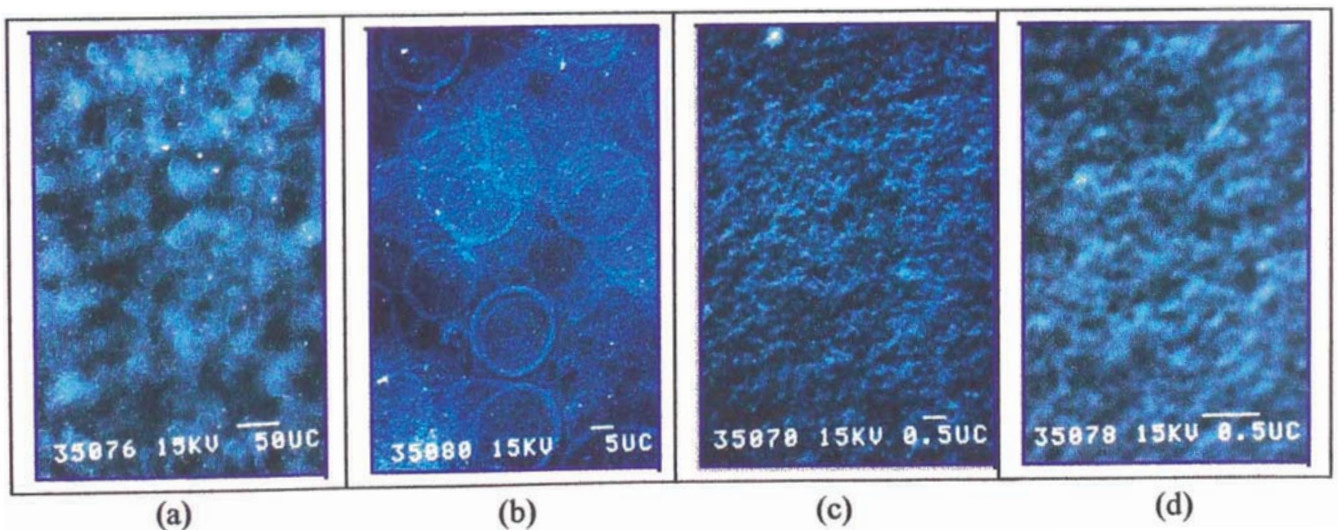
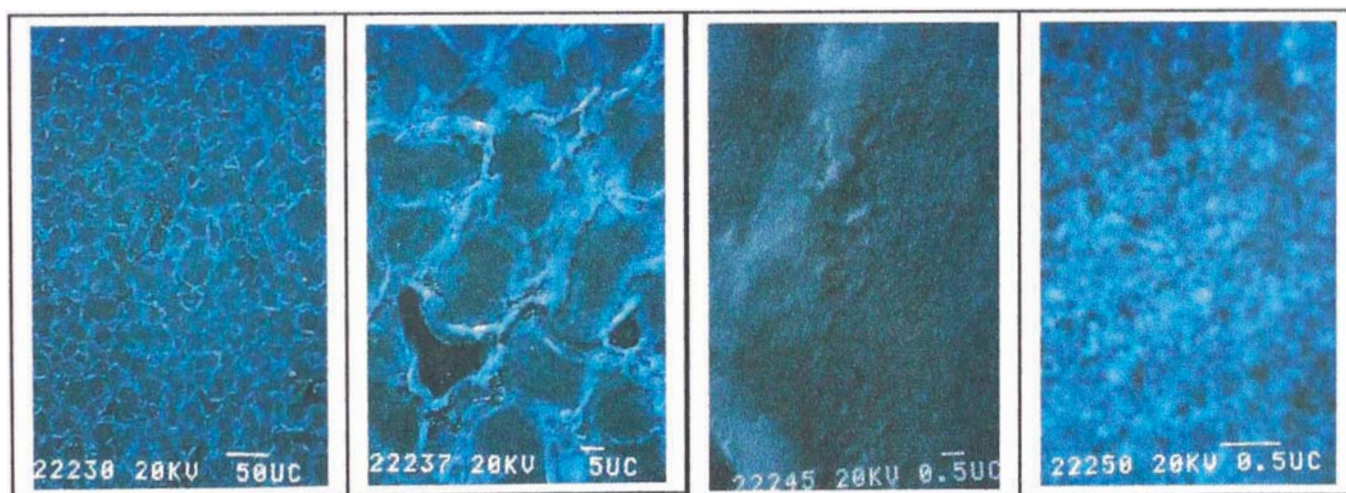


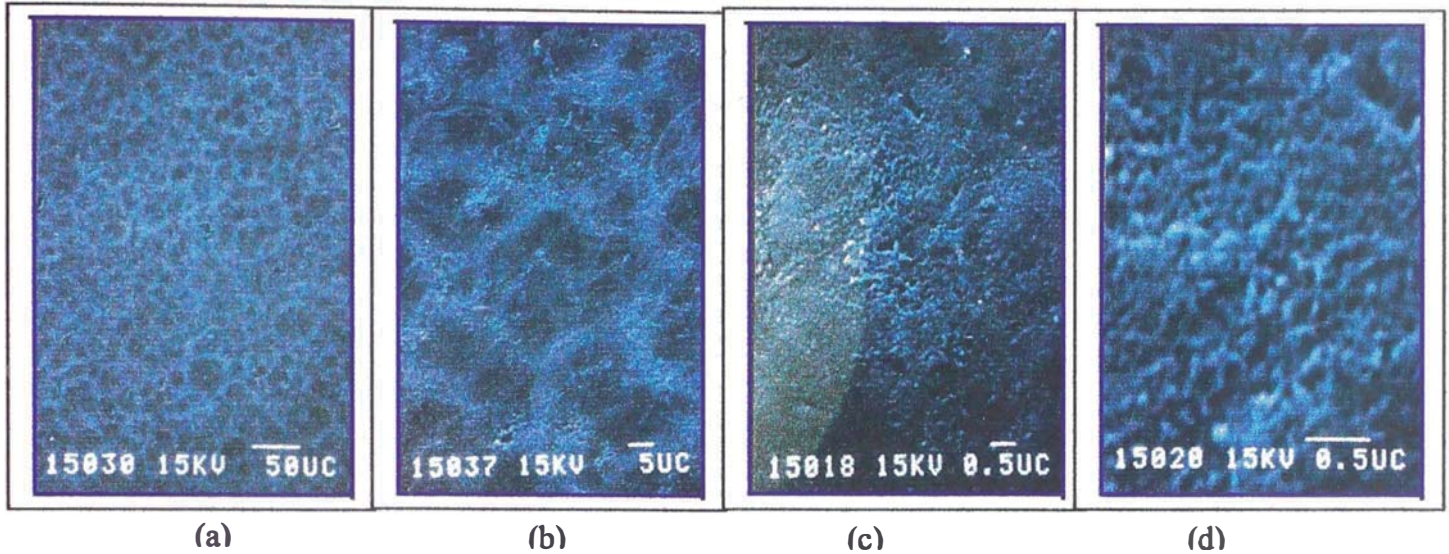
Figura 3.5 Micrografías para diferentes magnificaciones de las películas Sn O<sub>2</sub> a partir del sol Cl<sup>-</sup> luego de ser tratadas térmicamente a 500 °C.

En las figuras 3.4(a y b) a bajas magnificaciones 260X y 1600X se observa una película porosa, con poros que tienen aproximadamente  $5\mu\text{m}$  de diámetro y se observan agregados de partículas en formas circulares de aproximadamente  $20\mu\text{m}$  de diámetro. Las micrografías 3.4(c y d) fueron tomadas a 14000X y 38000X respectivamente, en ellas podemos observar que las partículas que forman los círculos son menores a 50nm. Luego del tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se observa que la película ha sinterizado observándose menos poros y las partículas tienen un tamaño aproximado de 50nm.

En las figuras 3.6(a), 3.6(b), 3.6(c) y 3.6(d) se observan la morfología de las películas de  $\text{SnO}_2$  a partir de la sal cloruro de estaño (IV) pentahidratada ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y peptizada con cloruro de tetraetil amonio (TEA), (sol TEA), obtenidas a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  vistas a diferentes magnificaciones. En las figuras 3.7(a), 3.7(b), 3.7(c) y 3.7(d) se observan las morfologías de las películas de  $\text{SnO}_2$  a partir del sol TEA luego de ser tratadas térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$



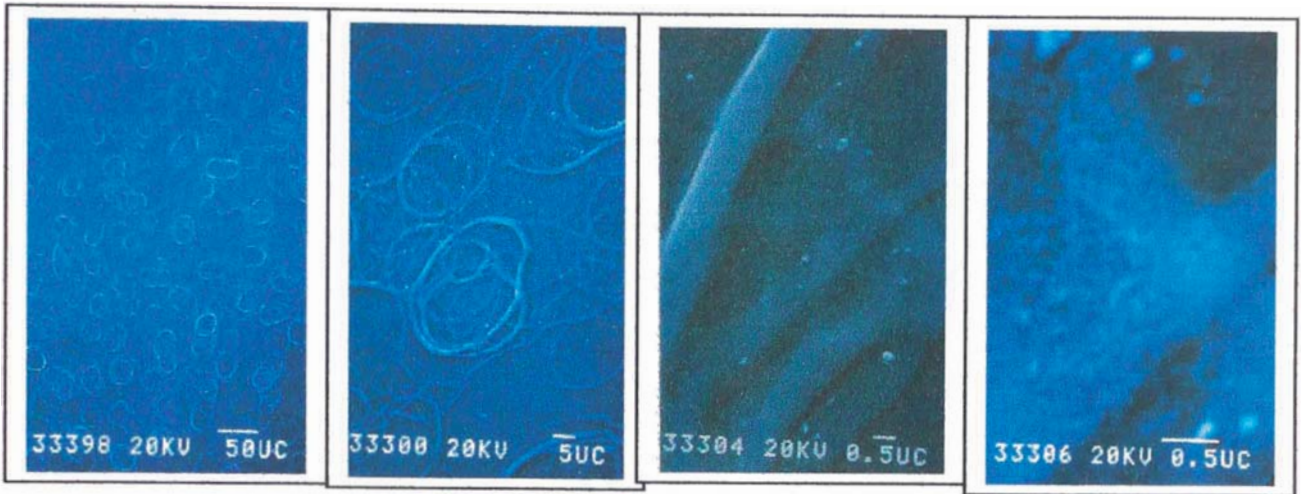
(a) (b) (c) (d)  
*Figuras 3.6 Micrografías para diferentes magnificaciones de películas a partir del sol TEA a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .*



*Figura 3.7 Micrografías para diferentes magnificaciones de películas a partir del sol TEA luego del tratamiento térmico a 500 °C.*

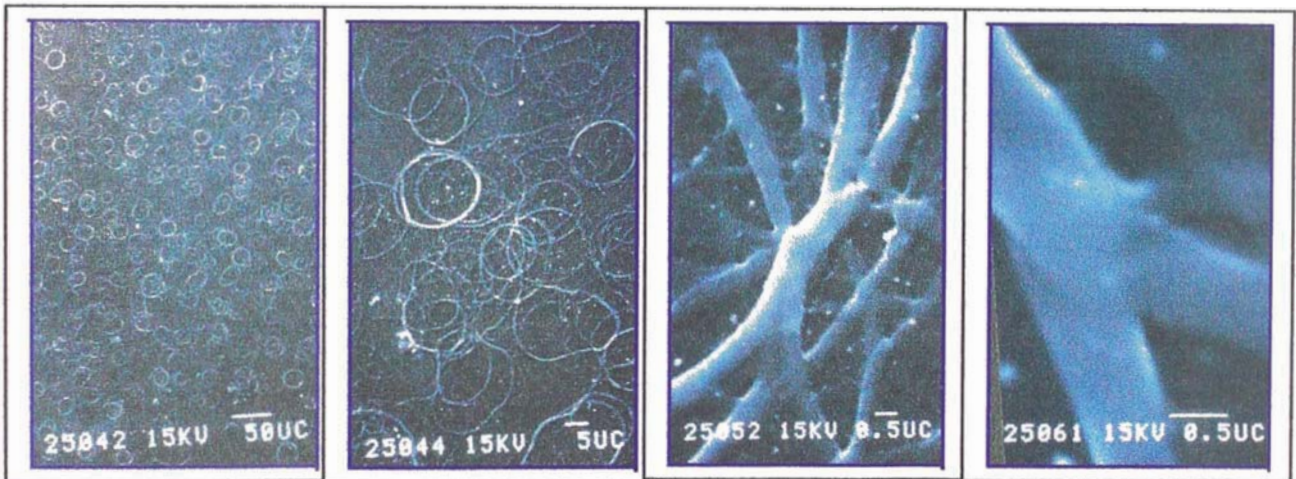
Las películas preparadas a partir del sol TEA muestran una superficie continua (micrografías 3.6) y contiene partículas menores a 50nm. Luego del tratamiento térmico a 500 °C se observa que estas han sinterizado y se observan con más claridad las partículas, además microporos (micrografía 3.7(d)).

En las figuras 3.8(a), 3.8(b), 3.8(c) y 3.8(d) se observan la morfología de las películas de SnO<sub>2</sub> a partir del alcóxido (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>4</sub>Sn , peptizada con amoniaco (NH<sub>3</sub>) (sol Sn), obtenidas a 130 °C vistas a diferentes magnificaciones. En las figuras 3.9(a), 3.9(b), 3.9(c) y 3.9(d) se observan las morfologías de las películas de SnO<sub>2</sub> a partir del sol Sn luego de ser tratadas térmicamente a 500 °C.



(a) (b) (c) (d)

*Figura 3.8 Micrografias a diferentes ampliaciones de películas de SnO<sub>2</sub> a partir del sol Sn a 130 °C.*

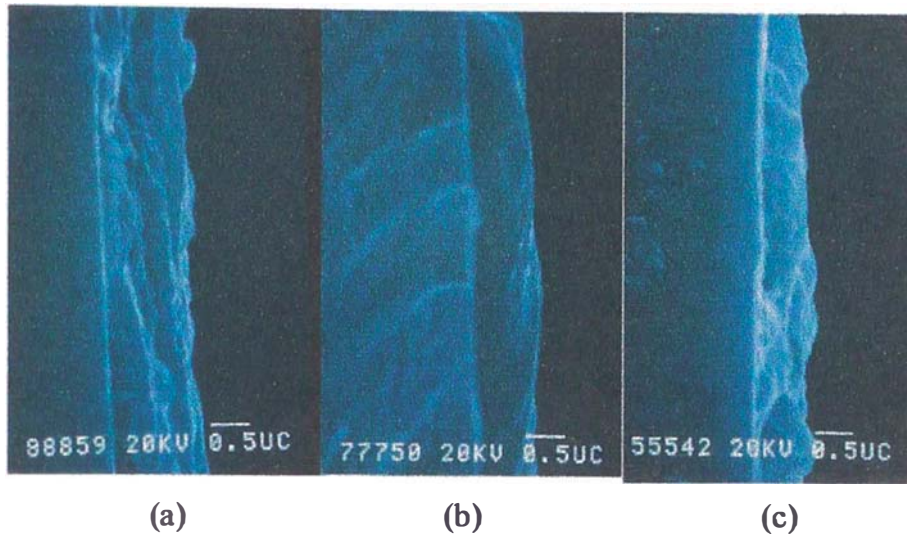


(a) (b) (c) (d)

*Figura 3.9 Micrografias a diferentes ampliaciones de películas de SnO<sub>2</sub> a partir del sol Sn*

Las figuras 3.8 (a y b) muestran forma circular en cuyas paredes tienen una apariencia lisa y un ancho lo cual es más notorio luego del tratamiento térmico como se aprecia en 3.9 (c y d), el ancho de las paredes es de 0,5μm en algunos casos, luego de que algunas paredes se unen el ancho es de 1μm (3.8b, 3.9b).

Las micrografías 3.10(a), 3.10(b) y 3.10(c) muestran la sección transversal de las películas de SnO<sub>2</sub> a partir de los soles Sn, Cl<sup>-</sup> y TEA respectivamente todas están alrededor de 0,5 μm



*Figura 3.10: sección transversal de las diferentes películas depositadas sobre vidrio. (a) Sn, (b) Cl<sup>-</sup> y (c) TEA.*

### **3.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA COMO SENSOR DE ETANOL**

#### **3.3.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA DETECCIÓN DE VAPOR DE ETANOL**

Se realizaron pruebas de conductancia como función de la temperatura para determinar la óptima temperatura de operación de las películas usadas como sensores de gas. La influencia de la temperatura en los cambios de conductancia de las películas bajo 40 ppm de vapor de etanol se muestra en la Figura (3.11).



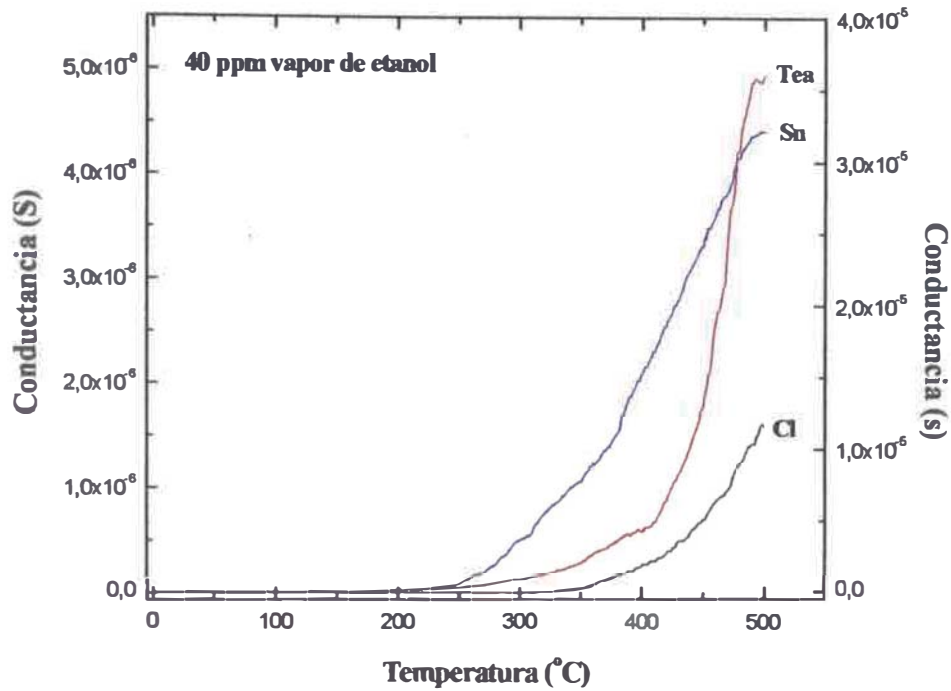


Fig (3.11) Conductancias versus temperatura para películas de SnO<sub>2</sub> preparadas por diferentes soles con una temperatura de sinterización de 500 °C en atmósfera de 40 ppm de vapor de etanol.

Los resultados experimentales muestran (Figura 3.11) que las películas de dióxido de estaño preparadas por diferentes soles el rango de 23-250 °C de temperatura de operación son insensibles a la presencia de vapor de etanol, por lo tanto no pueden ser utilizadas como detectores de vapor de etanol en este rango de bajas temperaturas de operación. Nosotros creemos que en esta región la energía de activación ( $eV_s$ ) es proporcional a la temperatura por lo que la conductividad permanece constante, ya que según la relación de conductancia tenemos [5]:

$$G = G_o e^{-\frac{eV_s}{k_B T}}$$

Por lo que cuando  $eV_s \propto T$ , la conductancia toma valores constantes, esto podría explicar la zona de conductividad constante en el rango de 23-250 °C.

A partir de 250 °C hacia adelante la conductancia empieza a aumentar, siendo las películas preparadas a partir del sol Sn las que primero cambian su conductancia ante los cambios de temperatura, alcanzando estas la mayor conductancia que las preparadas por los soles TEA y Cl. Sin embargo los cambios más rápidos de

conductancia los experimenta la película preparada por el sol de TEA en el rango de temperatura de operación aproximado de 420-480 °C. La película preparada a partir del sol Cl es la que presenta el menor cambio de la conductancia con la temperatura, así como también la menor velocidad de cambio en el rango de 250-500 °C como se muestran en la Figura 3.11. Los cambios en la conductancia en la región de altas temperaturas (250-500) pueden ser atribuidos a la activación de la reacción entre los oxígenos adsorbidos y las moléculas de vapor de etanol cercanos a la superficie, además los cambios de conductancia se ven favorecidos porque en este rango de temperatura empieza la formación de especies de oxígenos tales como  $O^-$  que es reportada por Morrison como la especie más reactiva [7].

### 3.3.2 SENSIBILIDAD

Nosotros definimos sensibilidad (S) de un detector de gas bajo una cierta temperatura constante, como la relación:  $S = \frac{G_{E\text{tanol}}}{G_{Aire}}$ , donde  $G_{E\text{tanol}}$  es la conductancia en una atmósfera de vapor de etanol y  $G_{Aire}$  es la conductancia en aire. La sensibilidad para severas concentraciones de vapor de etanol en el rango de 10-50 ppm con una temperatura de operación de 400 °C es mostrada en la Figura 3.12.

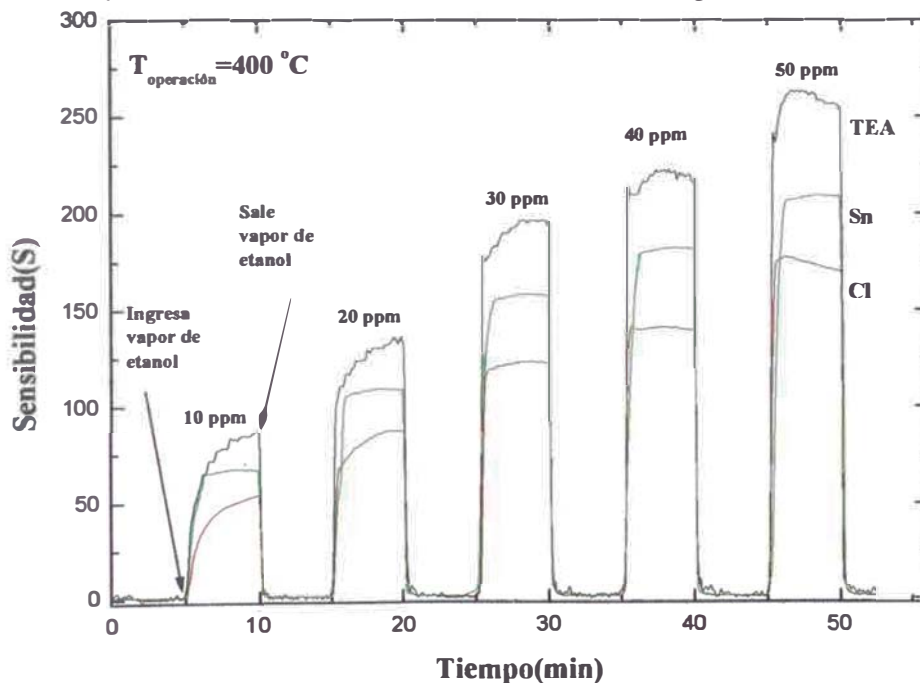
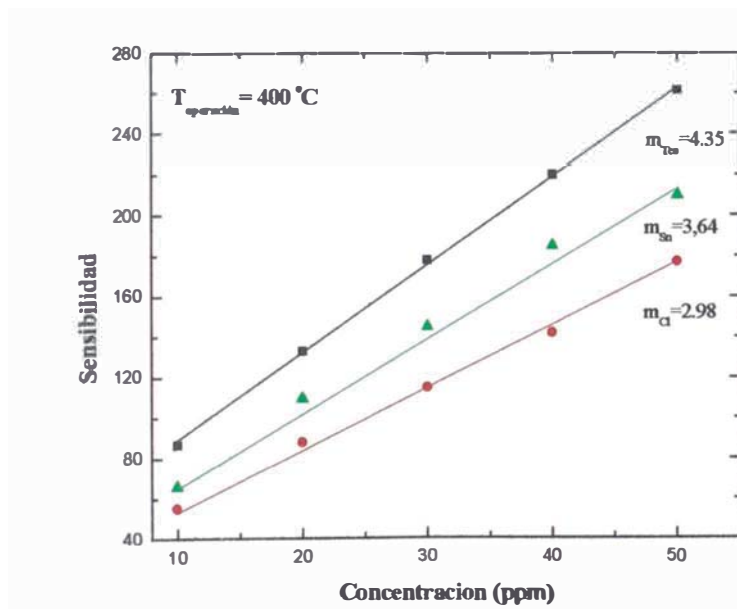


Fig 3.12 Muestra la sensibilidad bajo diferentes concentraciones de valor de etanol en el rango de 10 – 50 ppm para películas depositas por diferentes soles de  $SnO_2$  con una sinterización de 500 °C.

Encontramos que estos cambios de sensibilidad son reversibles ante ciclos de ingresos y evacuación de vapor etanol para las diferentes concentraciones evaluadas, también podemos ver que las películas preparadas con sol TEA presentan la máxima sensibilidad respecto a las preparadas con sol de Sn o Cl<sup>-</sup> incrementando hasta en un valor de 250 veces respecto del aire para 50 ppm de vapor de etanol. Las películas preparadas con sol Cl<sup>-</sup> son las que tienen menor sensibilidad ante la presencia de vapor de etanol, así mismos son las que muestran puntos de saturación que ocurren después de 50 ppm de exposición de vapor de etanol, sin embargo las películas preparadas con sol TEA también tienden a saturarse a concentraciones alrededor de 50 ppm de exposición de vapor de etanol. No se logra ver una clara saturación para las películas preparadas con el sol Sn por lo que estas películas presentan un rango mayor de trabajo ante la exposición de vapor de etanol.

La figura 3.13 muestra la relación existente entre la sensibilidad y la concentración de vapor de etanol, nosotros encontramos una relación lineal entre ellas para el rango de concentración de 10 ppm a 50 ppm. Las películas preparadas a partir del sol TEA tienen una pendiente de aproximadamente 4.35 mientras que las pendientes para las películas preparadas con sol Sn y Cl<sup>-</sup> son de 3,64 y 2,98 respectivamente como se muestra en la Figura 3.13.



*Fig 3.13 Muestra la sensibilidad como función de la concentración de vapor de etanol para las películas preparadas por diferentes soles, sintetizadas a 500 °C.*

El comportamiento lineal de la sensibilidad en el rango de concentraciones de vapor de etanol establecida es muy importante en la preparación de dispositivos controladores de vapores o gas, ya que esta propiedad transductora nos permite asociar linealmente cambios de conductancia con la concentración de vapor o gas a evaluar. Las pendientes encontradas anteriormente son parámetros característicos en sensores de gas que dependen del material y vapor o gas a sensar.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

#### CONCLUSIONES

- ◆ Se logró caracterizar morfológicamente, estructuralmente y las respuestas como sensor de gas de las películas de dióxido de estaño preparadas a partir de tres soles diferentes por el proceso de spray sol-gel pirólisis obtenidas a 130 °C.
- ◆ Los resultados de la caracterización estructural cristalina mediante difracción de rayos X muestran que no hay cambio de fase en la estructura del dióxido de estaño obtenida a partir del sol TEA luego del tratamiento térmico.
- ◆ Las micrografías demuestran que las películas obtenidas a partir del sol TEA y Sn a 130 °C presentan morfologías diferentes cuando fueron analizadas con bajas magnificaciones, pero en altas magnificaciones demuestran que ambas están formadas por partículas menores a 50 nm. La película preparada a partir del sol Cl<sup>-</sup> muestra una morfología más lisa a altas magnificaciones.
- ◆ La caracterización eléctrica como sensor de gas demostró que la película obtenida a partir de los soles Sn y TEA presentan mayores cambios de conductancia con la temperatura y que la muestra obtenida a partir del sol Cl<sup>-</sup> presenta los menores cambios.
- ◆ La caracterización eléctrica también muestra que las películas preparadas a partir del sol TEA presentan la mayor sensibilidad en comparación con las otras películas.

#### SUGERENCIAS

- ◆ Preparar películas por el método spray sol-gel a partir de los tres soles para diferentes tiempos de deposición y caracterizarlas. Con estas pruebas se podrá estudiar la influencia del espesor sobre las propiedades eléctricas y estructurales del SnO<sub>2</sub>
- ◆ Realizar pruebas de dopaje para ver si mejoran o no sus propiedades como sensores. La adición de impurezas modificarían las propiedades eléctricas y de acuerdo al tipo de dopante puede esperarse modificaciones en la estructura cristalográfica y en la morfología.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Isidorsson, Lic Thesis, Uppsala University, Suecia (1996).
- [2] V. Lantto, Semiconductor Gas Sensor Base don SnO<sub>2</sub> Thick Films, G Sberveglieri, Gas Sensor, Kluwer Academia Publishers (1992).
- [3] G. Heiland and D. Kohl, Chemical Sensor Technology, Vol 1, T. Seiyama (1992).
- [4] Elementos de Catálisis Heterogénea, Sergio E. Droguett, Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos Washington, D.C. (1983) .
- [5] Tesis “Estudio del mecanismo de detección de gases en los recubrimientos de dióxido de estaño sinterizado”, Luis Reyes Hernández , Lima-Perú (2000).
- [6] S. R. Morrison, The Chemical Physics of Surfaces, Plenum Press, New Cork (1978).
- [7] Tesis “Investigación de películas delgadas de SnO<sub>x</sub> como sensores de gas”, José Luis Solis Veliz, Lima-Perú (1992).
- [8] Tesis “ Películas de Óxidos Mixtos de Cobre y Tungsteno obtenidas por sol-gel: Caracterización estructural y evaluadas como sensor de vapor”, Angélica Damián Briones, Lima-Perú (2002).
- [9] Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, William F. Smith, Mc Graw Hill, interamericana de España, tercera edición , (1998).
- [10] B.D. Cullity, “Elements of X-ray difracction”, Addison-Wesley Company, INC, (1978).
- [11] Electron Microscopy and Microanalysis, Hans Nordén, Anders Tholen, Fysiska Institutionen Chalmers Tekniska Hogskola Goteborg Sweden, (1987)
- [12] Tesis “Principios físicos y aplicación de la Microscopía Electrónica de transmisión” , Alcides Agustín López Milla, Lima –Perú (1995)
- [13] Scanning Electron Microscopy and X ray Microanalysis, Joseph J. Golstein, A. D. Romig, Jr, Dale E. Newbury, Charles E. Lyman, Plenum Press, New York, Segunda edición (1992).