



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA



Desarrollo de sensores de CO₂ y luz UV basados en películas delgadas de óxido de cinc

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Autor

Nombre y Apellido: Rodrigo Martín

Nº Legajo Alumno: 8296

Carrera: Ingeniería en Materiales

DIRECTORES DEL PROYECTO:

Director: Dr. Rodrigo Parra

Codirector: Dr. Leandro Ramajo

Mar del Plata, marzo 2024.

Índice general



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA



Desarrollo de sensores de CO₂ y luz UV basados en películas delgadas de óxido de cinc

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Autor

Nombre y Apellido: Rodrigo Martín

Nº Legajo Alumno: 8296

Carrera: Ingeniería en Materiales

DIRECTORES DEL PROYECTO:

Director: Dr. Rodrigo Parra

Codirector: Dr. Leandro Ramajo

Mar del Plata, marzo 2024.

Índice general

RESUMEN	3
SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES	4
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS	7
1. ESTADO DEL ARTE	9
1.1. Óxido de cinc	9
1.2. Principio de funcionamiento de sensores de gas y luz UV basados en ZnO	10
1.3. Películas delgadas para aplicaciones en sensores	11
1.4. Métodos de fabricación de películas delgadas	13
1.4.1. <i>Dip-Coating</i>	14
1.5. <i>Spray-pyrolysis</i>	15
2. MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	18
2.1. Materiales	18
2.2. Técnica de <i>Spray-pyrolysis</i> mediante Aerógrafo	19
2.3. Película barrera de SiO ₂	20
2.4. Técnicas de caracterización de películas	21
2.4.1. Perfilometría de superficie	21
2.4.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM-EDS)	22
2.4.3. Transmitancia UV-visible-NIR	23
2.4.4. Difracción de rayos X (DRX)	24
2.4.5. Respuesta eléctrica frente a CO ₂	26
2.4.6. Respuesta eléctrica frente a luz UV	27
2.5. Diseño del dispositivo de sensado de gas basado en películas delgadas.	28
3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS	30

3.1. Introducción	30
3.2. Deposición por <i>Spray-pyrolysis</i>	31
3.3. Análisis Estructural, Microestructural y Propiedades Ópticas	34
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	34
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
3.3.3. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	38
3.3.4. Perfilometría de superficie	39
3.3.5. Transmitancia UV-visible-NIR	40
3.4. Análisis de las Propiedades Eléctricas	41
3.4.1. Respuesta eléctrica a CO ₂	41
3.4.2. Respuesta eléctrica a luz UV	45
4. CONCLUSIONES	48
5. TRABAJO FUTURO	49
6. Anexo I - Soluciones de Precursores	51
7. Anexo II - Estimación de tamaños	53
8. BIBLIOGRAFÍA	55

RESUMEN

En este trabajo se analizaron las características de películas delgadas de óxido de cinc (ZnO) depositadas sobre sustratos de vidrio comercial mediante la técnica *spray-pyrolysis* para ser empleadas en aplicaciones como sensores de gases o de luz UV.

Para tal fin se estudiaron tres precursores diferentes; nitrato de cinc; cloruro de cinc y acetato de cinc. También se prepararon películas porosas, de mayor área superficial, se empleó polietilenglicol (PEG 400) como agente generador de poros a fin de analizar su efecto sobre la performance. Se llevó a cabo la caracterización de las películas fabricadas en busca de optimizar la respuesta eléctrica.

Asimismo, todas las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), perfilometría, microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM-EDS), respuesta eléctrica a la exposición de CO₂ y respuesta UV.

Los resultados obtenidos indican que las películas depositadas empleando nitrato de cinc sin la adición de PEG 400 y de mayor espesor, demostraron la mejor respuesta como sensores de CO₂ y la mayor sensibilidad a luz UV.

Se propuso el diseño de un detector de gas basado en películas de ZnO que consiste en un elemento sensor sobre sustrato de silicio y un circuito electrónico específico. Se sugiere integrar este sistema con una interfase de visualización para presentar los datos de manera accesible.

SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

DRX	Difracción de rayos X
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
EDS	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
CVD	Deposición química en fase vapor
λ	Longitud de onda
R_{sh}	Resistencia de lámina
PVD	Deposición física de vapor

INTRODUCCIÓN

Los materiales electrocerámicos conforman una categoría de materiales inorgánicos no metálicos que desempeñan un papel esencial en la industria de componentes electrónicos. Estos materiales exhiben funcionalidades magnéticas, ópticas y se emplean en componentes pasivos como condensadores, resistencias y bobinas [1]. Las propiedades eléctricas y ópticas de estos materiales están intrínsecamente ligadas a factores tales como la microestructura, el tamaño y la forma de grano, así como a la orientación y morfología de los bordes de grano [2].

En el contexto de películas semiconductoras electroópticas transparentes, su fabricación suele requerir costosas instalaciones de alto vacío, como las empleadas en la técnica de *sputtering*. Una alternativa en constante crecimiento es la deposición sobre sustratos aislantes mediante técnicas como la deposición química en fase vapor (CVD), la nebulización pirolítica (*spray-pyrolysis*) y las técnicas de inmersión, como *dip-coating*. Específicamente, las técnicas de nebulización e inmersión se destacan por su relativo bajo costo y facilidad de implementación en la producción de diversos dispositivos electroópticos [3,4].

Las películas delgadas transparentes de óxidos semiconductores presentan una amplia gama de propiedades, o combinaciones de las mismas. Estas películas pueden ser transparentes en diversas regiones del espectro, así como poseer propiedades aislantes, baja resistividad o conductividad. La habilidad para combinar estas características mediante técnicas adecuadas es un estímulo fundamental en la búsqueda de aplicaciones innovadoras. En este contexto, se desarrollan sensores de radiación ultravioleta, de humedad, de gases y otros dispositivos basados en películas cerámicas depositadas sobre vidrio mediante diferentes técnicas. El óxido de cinc (ZnO) es uno de los materiales de esta familia más estudiados, ya que, en forma de película delgada, exhibe alta transparencia en la región visible del espectro electromagnético y se caracteriza por ser un semiconductor de banda prohibida ancha [5,6]. Las películas de ZnO son especialmente prometedoras para aplicaciones en sensores UV debido a su notable respuesta y asequibilidad en términos de producción [7,8]. Sin embargo,

persisten desafíos a superar con el fin de maximizar la sensibilidad de respuesta e integrar estas películas en dispositivos plenamente funcionales.

Concretamente, se busca maximizar la sensibilidad de respuesta de estas películas en la detección de dióxido de carbono (CO₂), luz UV y su integración exitosa en un dispositivo funcional. El desarrollo y la optimización de las propiedades eléctricas y ópticas de estas películas son esenciales para alcanzar este objetivo. La finalidad última es contribuir al desarrollo de sensores de CO₂ y luz UV eficaces y de bajo costo basados en tecnología electrocerámica, lo que podría tener aplicaciones significativas en diversas áreas, como la monitorización ambiental y la industria.

Con el fin de cumplir con estos objetivos, se propuso el diagrama de trabajo representado en la Figura 1. En este diagrama, se observa que en primer lugar se prepararon varias soluciones utilizando diferentes precursores. Posteriormente, basándose en la adecuada disolución de estas soluciones, se prepararon las distintas películas delgadas. Luego, estas películas se caracterizaron para identificar las más aptas para los propósitos anteriormente planteados.

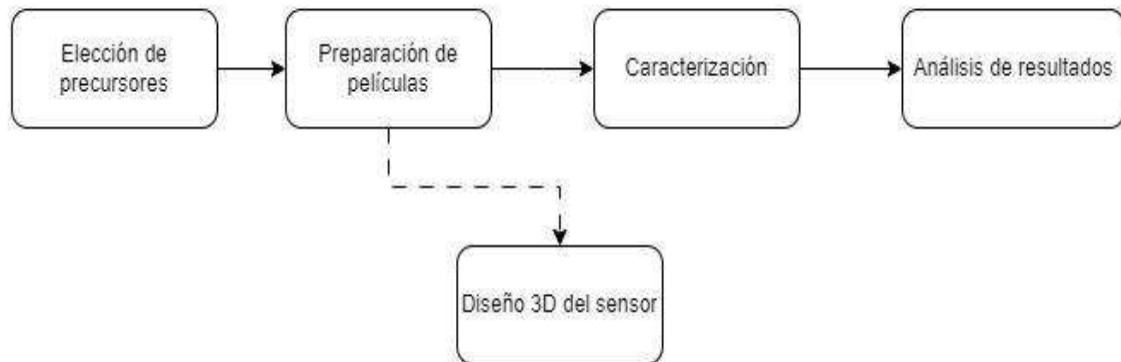


Figura 1. *Diagrama de trabajo final.*

OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto es desarrollar sensores de dióxido de carbono y luz ultravioleta basados en películas delgadas de óxido de cinc.

El proyecto contempla los siguientes objetivos específicos:

- Preparar películas de ZnO por *spray-pyrolysis* a partir de diferentes precursores.
- Estudiar la influencia de los principales parámetros experimentales sobre el desarrollo de la microestructura.
- Estudiar la respuesta eléctrica de las películas frente a luz UV.
- Estudiar la respuesta eléctrica de las películas frente a diferentes concentraciones de CO₂.
- Proponer un dispositivo sensor.

CAPITULO 1

ESTADO DEL ARTE

1.1 Óxido de cinc

El ZnO es un material abundante en la naturaleza y se puede sintetizar de forma relativamente sencilla. El óxido cristaliza en 3 fases posibles: Hexagonal *wurtzita*, blenda de cinc cúbico y sal de roca cúbico. La estructura *wurtzita* es termodinámicamente la más estable en condiciones ambientales de presión y temperatura por lo que este material comúnmente cristaliza en esta estructura. La estructura cristalina *wurtzita* ejemplifica un sistema cristalino hexagonal, caracterizado por dos constantes de red: a y c . Para el ZnO, $a = 0,325$ nm y $c = 0,5207$ nm [9]. La relación entre estas constantes de red ($c/a = 1,60$) se acerca a la proporción obtenida para una celda hexagonal ideal ($c/a = 1,63$). En la Figura 1.1 se observa que consiste en 2 subredes interpenetradas, una de Zn⁺² y otra de O⁻², de manera que cada ion Zn está rodeado por un tetraedro de iones O, y viceversa. La coordinación tetraédrica da lugar a una estructura no-centro simétrica, lo que confiere al material otra aplicación de interés tecnológico como la piezoelectricidad. Además, el enlace Zn-O posee alto carácter iónico, lo que resulta en la formación de planos de cinc cargados positivamente y planos de oxígeno cargados negativamente, perpendiculares al eje c . [10,11].

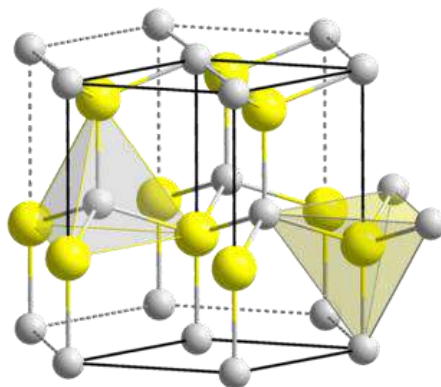


Figura 1.1 Estructura cristalina wurtzita del ZnO [7].

Dentro de las características principales como semiconductor se encuentran:

- **Band gap directo:** El ZnO tiene una banda prohibida directa de 3,37 eV [12], lo que significa que los electrones pueden pasar de manera relativamente fácil de la banda de valencia a la banda de conducción, y viceversa.
- **Alta movilidad de electrones:** El material posee una movilidad de portadores de carga relativamente alta.
- **Transparencia óptica:** Es transparente en la región visible del espectro electromagnético.
- **Piezoelectricidad:** Al aplicar una fuerza mecánica, se puede generar una carga eléctrica.

1.2 Principio de funcionamiento de sensores de gas y luz UV basados en ZnO

Los detectores de gas son dispositivos que se utilizan para detectar la presencia de gases en el aire. Se utilizan en una variedad de aplicaciones, y por ende hay muchos tipos diferentes de detectores de gas, cada uno con su principio de funcionamiento. Los detectores más comunes son los catalíticos, infrarrojos, electroquímicos y conductimétricos, siendo este último tipo el de interés para este Proyecto Final. La interacción entre el analito en la atmósfera circundante y el óxido semiconductor, componente activo de un sensor conductimétrico, es detectada como un cambio en la conductividad (o resistencia) eléctrica del material. Un gran número de óxidos metálicos (Fe₂O₃, Mn₂O₃, Co₃O₄, CuO, WO₃, TiO₂, V₂O₃, GeO₂, Nb₂O₅, MoO₃, La₂O₃, ZnO, SnO₂, CeO₂) pueden ser empleados como sensores conductimétricos [13]. Entre ellos, el dióxido de estaño es uno de los más conocidos y utilizados comercialmente.

El principio de funcionamiento de un detector de gas basado en un óxido semiconductor tipo n, como el dióxido de estaño (SnO₂) o como el óxido de cinc (ZnO) se basa en la capacidad del semiconductor para reaccionar con las moléculas del gas objetivo y generar un cambio en sus propiedades eléctricas. Básicamente, el modelo más aceptado asume la formación de una película de oxígeno sobre la superficie del óxido en

atmósferas que contienen este gas. Las moléculas de O₂ adsorbidas forman especies cargadas (O⁻, O⁻²) mediante la captura de portadores de carga (electrones) del óxido, lo que determina su resistividad [14]. Luego, toda reacción de oxidación o reducción que tenga lugar sobre la superficie del óxido ocurrirá con la consiguiente modificación de estos estados superficiales y, por lo tanto, de la conductividad del material. De esta manera, gases oxidantes como el dióxido de azufre (SO₂) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) tienden a disminuir la conductividad (aumenta la resistencia eléctrica) del ZnO. Por otro lado, los gases reductores como el hidrógeno (H₂) y el monóxido de carbono (CO), tienden a incrementar la conductividad (disminuye la resistencia). [13,15,16]

En vistas de que el efecto sensor está limitado a la superficie del material, evidentemente la morfología y microestructura del óxido tienen un impacto muy alto sobre el desempeño del dispositivo. De hecho, el carácter superficial del proceso hace que tamaños de grano pequeño sean deseables ya que incrementan el área superficial y mejoran la respuesta. Asimismo, la interconectividad de granos permite el transporte de los portadores entre electrodos y, en películas de un espesor determinado, la presencia de poros facilita el acceso del gas hacia una gran área efectiva del semiconductor. Por lo tanto, es necesario controlar, en principio, la microestructura de las películas, la porosidad y la resistividad mediante técnicas que permitan la producción de películas con microestructuras controladas. Preferentemente, estas técnicas deben ser aptas para la producción continua en escala industrial.

Los detectores de gas basados en ZnO se utilizan en una variedad de aplicaciones, dado que son relativamente económicos de fabricar, sensibles a una amplia gama de gases y no requieren una instalación compleja. Como contraparte, tienen gran dependencia de la temperatura y la humedad, limitando la vida útil de los sensores si estos sufren contaminación y se caracterizan por su incapacidad para diferenciar en respuesta entre diferentes gases [16].

1.3 Películas delgadas para aplicaciones en sensores

La tecnología de las películas delgadas constituye un área interdisciplinaria que se ocupa de la creación, análisis y aplicación de materiales con dimensiones en el rango de nanómetros a micrones. Estos materiales pueden abarcar desde metales y

semiconductores hasta cerámicos y polímeros. Las propiedades estructurales, físicas y químicas de la película delgada están intrínsecamente ligadas al proceso de deposición y a su espesor.

Las características necesarias para que una película delgada se pueda utilizar como sensor dependen del tipo de sensor que desee fabricar. Sin embargo, hay algunas características generales que son importantes para la mayoría de los sensores, incluidas:

- **Sensibilidad:** Capacidad de detectar un cambio en la concentración de una sustancia. La sensibilidad de una película delgada se puede mejorar mediante el aumento del área superficial o mediante el uso de un material con una alta afinidad por la sustancia que se desea detectar.
- **Selectividad:** Capacidad para detectar un cambio en la concentración de una sustancia específica, en presencia de otras sustancias.
- **Respuesta rápida:** Capacidad de responder a un cambio en la concentración de una sustancia de forma rápida y precisa. Esta respuesta se puede mejorar mediante el uso de un material con una alta movilidad de los portadores de carga.
- **Reproducibilidad:** Capacidad para proporcionar resultados consistentes. Esta característica se puede mejorar mediante el control cuidadoso de los procesos de fabricación y caracterización.

La porosidad y la microestructura de una película delgada también pueden afectar sus propiedades como sensor. La porosidad puede aumentar el área superficial de la película, lo que puede mejorar la sensibilidad. La microestructura de la película puede afectar su selectividad, ya que las moléculas de la sustancia que se desea detectar pueden adsorberse de manera diferente en diferentes tipos de microestructuras. [17]

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas son importantes para su uso como sensor, ya que estas pueden cambiar en respuesta a la presencia de una sustancia. Las propiedades eléctricas más destacables son: Resistencia eléctrica, capacitancia y conductancia. El tipo de propiedad eléctrica que se utiliza para detectar la presencia de una sustancia depende del tipo de sensor. En el caso de los sensores de gas y luz UV basados en ZnO se utiliza la resistencia eléctrica para detectar la presencia de gases. [18]

1.4. Métodos de fabricación de películas delgadas

En la fabricación de películas delgadas, se emplean diversos métodos que permiten depositar materiales sobre sustratos de manera controlada y eficiente. Algunos de estos métodos comunes incluyen la deposición química en fase vapor (CVD), la deposición física de vapor (PVD), *spray-pyrolysis*, la deposición por solución (que incluye técnicas como *spin-coating* y deposición por inmersión), la deposición electroforética y la deposición por impresión.

La deposición química en fase vapor (CVD) implica la descomposición de reactivos gaseosos en la superficie del sustrato para formar una película delgada. Por otro lado, la deposición física de vapor (PVD) implica la evaporación o *sputtering* de un material sólido en un vacío, que luego se condensa sobre el sustrato para formar una película delgada.

Las técnicas de deposición por solución, como el *spin-coating* y la deposición por inmersión, implican la aplicación de una solución líquida sobre el sustrato para formar una película delgada, ya sea extendiéndola uniformemente mediante rotación rápida o sumergiendo el sustrato en la solución y retirándolo lentamente. La deposición electroforética, por otro lado, implica la deposición de materiales suspendidos en un líquido sobre un sustrato mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Finalmente, la deposición por impresión implica la deposición de materiales de impresión sobre sustratos, permitiendo una fabricación rápida y a gran escala de películas delgadas. Este método incluye técnicas como la impresión por chorro de tinta, impresión por estampado y litografía. [10,11]

Cada uno de estos métodos tiene sus propias ventajas y limitaciones, y la elección del método adecuado depende de los requisitos específicos de la aplicación y las propiedades deseadas de la película delgada. Es importante destacar que la técnica de *dip-coating* se empleó exclusivamente para la fabricación de barreras de vidrio en este estudio.

1.4.1 Dip-coating

La técnica *dip-coating* implica la inmersión y extracción controlada de un sustrato en una solución, como se muestra en la Figura 1.2.

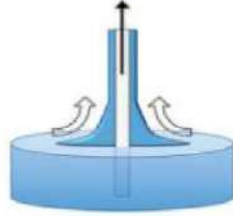


Figura 1.2 Técnica de *dip-coating* para el recubrimiento de sustratos planos [8].

El grosor de la capa depositada está sujeto a factores experimentales, como la velocidad de extracción y la viscosidad de la solución. Otro parámetro en esta técnica que se gestiona para garantizar una alta reproducibilidad incluye el tiempo que el sustrato permanece sumergido en la solución. Una particularidad de esta técnica, que puede considerarse tanto una ventaja como una desventaja, es su capacidad para cubrir ambas caras del sustrato en una sola inmersión.

En el contexto de este estudio, se empleó la técnica de *dip-coating* como parte del tratamiento previo de los sustratos antes de la deposición de películas de óxidos semiconductores. El propósito de utilizar esta técnica fue la creación de una capa protectora que impidiera la difusión de iones sodio desde el sustrato hacia la película de óxido semiconductor. Se sabe que las películas de óxido de cinc, y de óxidos semiconductores en general, tienden a experimentar un aumento de la resistividad debido a la difusión de iones Na desde el sustrato de vidrio durante procesos a temperaturas elevadas. Estos iones atrapan portadores de carga libre y dan como resultado un incremento en la resistividad del material [19].

1.5 Spray-pyrolysis

La técnica de *spray-pyrolysis* es un proceso empleado en el crecimiento de películas de óxidos, tanto densas como porosas. A diferencia de muchas otras técnicas de deposición de películas, se distingue por su simplicidad, bajo costo relativo y escalabilidad, en particular en lo que respecta al equipamiento requerido.

El equipo típico utilizado en el proceso se compone de un atomizador, una línea de aire comprimido, una placa calefactora para calentar el sustrato, y un controlador de temperatura. Esta combinación de elementos se traduce en una metodología eficaz y versátil para la producción de películas y recubrimientos, lo que la convierte en una elección destacada en el ámbito de la ciencia de materiales. El esquema de la Figura 1.3 representa el sistema empleado en este estudio.

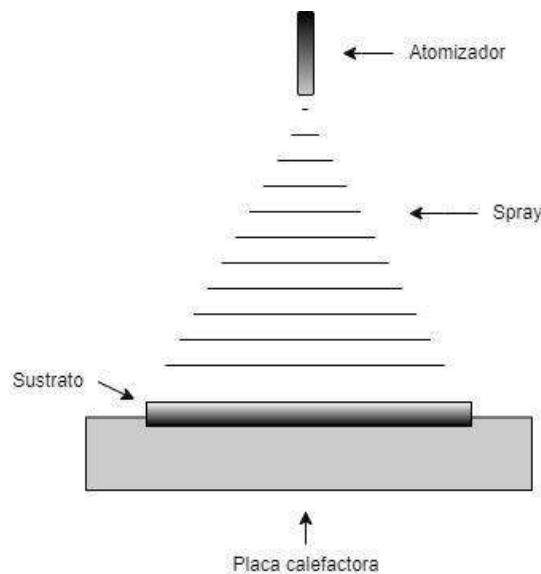


Figura 1.3 Equipo básico de spraying: Boquilla, placa calefactora y sustrato.

La distancia entre el atomizador y el sustrato representa un parámetro crítico del cual depende la reproducibilidad en la calidad de las películas. Este factor ejerce una influencia directa tanto en el espesor como en la morfología y tamaño de grano de las películas resultantes. En la Figura 1.4 se presentan dos imágenes de microscopía electrónica de barrido que ilustran los defectos resultantes de una distancia inadecuada

entre el atomizador y el sustrato durante el proceso de pulverización, ya sea una distancia insuficiente o excesiva.

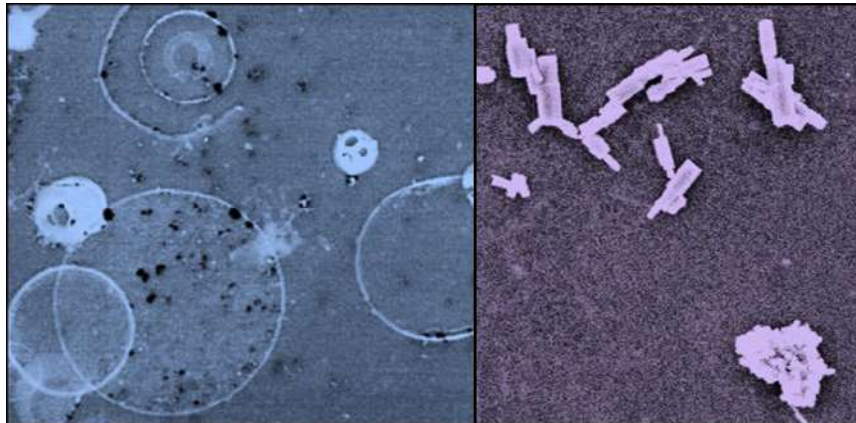


Figura 1.4. Imágenes de SEM de defectos generados por distancia boquilla-sustrato insuficiente (izquierda) y excesiva (derecha).

Cuando el atomizador se ubica en proximidad excesiva al sustrato, las gotas generadas en la boquilla impactan aún líquidas sobre la superficie caliente generando acumulaciones de material en forma de anillos, defectos no deseados y heterogeneidades en la película. Por otro lado, si el atomizador se encuentra a una distancia excesiva, el solvente se evaporará por completo mucho antes de que la gota alcance la superficie del sustrato y el material a depositar llegará en forma de polvo con baja probabilidad de adherencia sobre la superficie del sustrato. En la Figura 1.5, se observa un esquema del transporte de gotas en aerosol, además de lo expuesto anteriormente algunas gotas pueden ser expulsadas por la ventilación o simplemente, rebotan sobre la superficie.

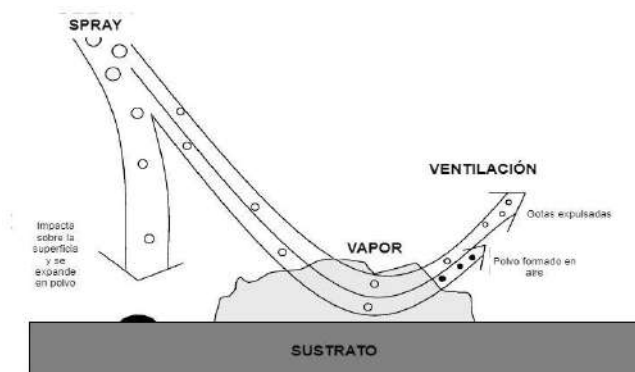


Figura 1.5 Transporte de gotas en aerosol [20].

Para comprender mejor esta técnica, varios autores han propuesto una clasificación de los procesos de deposición que ocurren con el aumento de la temperatura del sustrato [20]. En el régimen de temperatura más baja (proceso A), la gota impacta sobre el sustrato y se descompone (Figura 1.6). A temperaturas mayores (proceso B), el disolvente se evapora completamente durante el vuelo de la gota y el precipitado seco llega al sustrato, donde ocurre la descomposición. A temperaturas aún más altas (proceso C), el disolvente también se evapora antes de que la gota llegue al sustrato. Luego, el precipitado sólido se funde y vaporiza sin descomponerse, y el vapor difunde al sustrato para experimentar un proceso de deposición química de vapor (CVD). A temperaturas más altas (proceso D), el precursor se vaporiza antes de llegar al sustrato, y, en consecuencia, las partículas sólidas se forman después de la reacción química en la fase vapor. Los procesos A y D conducen a películas más rugosas o de muy baja adherencia. En el caso de la mayoría de las deposiciones por *spray-pyrolysis*, el proceso C rara vez ocurre, ya que la temperatura de deposición es demasiado baja para la vaporización de un precursor o el precursor se descompone sin fundirse ni vaporizarse.

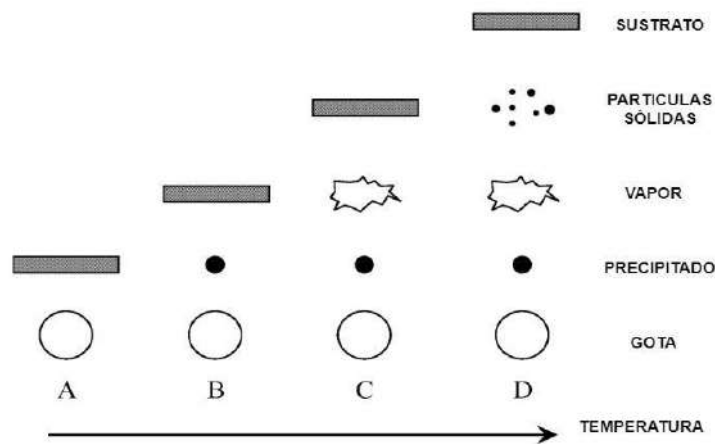


Figura 1.6 Mecanismos de crecimiento de la película en función de la temperatura del sustrato [20].

La temperatura del sustrato afecta a la adherencia, cristalinidad y espesor de la película, lo que influye directamente en sus propiedades, como la conductividad eléctrica y la transmitancia visible.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Este capítulo se centra en la fase experimental del proyecto, detallando los materiales y métodos utilizados en la preparación de películas delgadas de óxido de cinc y su posterior caracterización. Se aborda la selección de precursores, los métodos de deposición química, como la técnica de *spray-pyrolysis*, y la importancia de la película barrera de SiO₂ en el proceso. Además, se describen las técnicas de caracterización empleadas, como la perfilometría de superficie, la microscopía electrónica de barrido (FE-SEM-EDS), la transmitancia UV-visible-NIR y la difracción de rayos X (DRX). Finalmente, se detallan las pruebas de respuesta eléctrica frente a CO₂ y luz UV, proporcionando una visión general de la metodología experimental utilizada en el proyecto.

2.1 Materiales

Los métodos de deposición química generalmente inician con la selección del precursor, que es un reactivo que contiene el catión de interés y reacciona para formar el material y fase deseados. La elección del precursor depende del disolvente, la formulación y el método de procesamiento. La lista de precursores de Zn utilizados en este proyecto final se muestra en la Tabla 2.1. En la fabricación de óxidos transparentes conductores, comúnmente se emplean acetatos, cloruros o nitratos como precursores debido a su disponibilidad y bajo costo.

Tabla 2.1. Precursores utilizados.

Precursor	Formulación	Origen
Nitrato de Cinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Cicarelli
Cloruro de Cinc	$ZnCl_2$	Cicarelli
Acetato de Cinc	$Zn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$	Cicarelli

Con el objetivo de estudiar diferentes microestructuras, se planificó desde el inicio la utilización de diversos precursores de óxido de cinc. Esta elección permitió examinar las diferencias entre cada uno. Para cada precursor, se fabricaron dos películas mediante la

técnica *spray-pyrolysis*: una con el agregado de un agente generador de poros (Polietilenglicol PEG 400) y otra sin este componente. Esta estrategia se implementó con el propósito de modificar la microestructura de los recubrimientos y de analizar y comparar las variaciones en la respuesta eléctrica de las películas.

2.2 Técnica de *Spray-pyrolysis* mediante Aerógrafo

Para llevar a cabo la fabricación de las películas delgada mediante la técnica *spray-pyrolysis* se utilizó como atomizador un aerógrafo de doble acción. El cual es una herramienta versátil que se utiliza en diversas aplicaciones. Su funcionamiento se basa en el efecto Venturi, principio de mecánica de fluidos que se produce cuando el aire fluye a través de un conducto estrecho, creando una zona de baja presión. En el caso del aerógrafo, este efecto se aprovecha para pulverizar líquidos de manera precisa y controlada.

El aerógrafo está compuesto por varias partes esenciales, como se observa en la Figura 2.1.



Figura 2.1 Aerógrafo Sparmax DH-150 utilizado.

En la parte trasera, cerca del depósito de líquido, se encuentra el tubo de succión. La aguja, que puede moverse hacia delante y hacia atrás, controla el flujo de líquido desde el depósito al tubo de succión. La boquilla, en la parte frontal del aerógrafo, tiene un orificio muy pequeño que atomiza la mezcla de aire y líquido en gotas finas.

Lo que hace que un aerógrafo de doble acción sea especial es su capacidad de control dual. El usuario puede ajustar tanto la cantidad de líquido que fluye como la cantidad de aire que se suministra al aerógrafo. Esto se logra mediante el movimiento de la aguja y la presión ejercida en el gatillo del aerógrafo. Al presionar el gatillo, se libera el flujo de

aire, y al tirar hacia atrás, se libera el flujo del líquido. Esta característica permite una pulverización controlada.

Es fundamental resaltar la importancia de mantener el aerógrafo en un estado de limpieza óptimo. Las soluciones empleadas tienen la tendencia a dejar depósitos sólidos al evaporarse el solvente, lo que podría obstruir la boquilla. Para abordar este aspecto, se llevó a cabo una limpieza exhaustiva de las partes internas mediante un proceso de limpieza ultrasónica luego de cada uso. Este procedimiento garantiza que el aerógrafo esté listo para un uso posterior sin obstrucciones, contribuyendo a mantener la eficiencia en la aplicación de las soluciones.

2.3 Película barrera de SiO₂

Para evitar la migración de iones Na desde el sustrato (de vidrio sodocálcico) hacia la película de ZnO durante el proceso de *spraying* a 400-450 °C, se depositó una película barrera de sílice (SiO₂) sobre la superficie del sustrato. Se empleó la técnica de *dip-coating* mencionada anteriormente. Sin embargo, previo a la deposición de la película de SiO₂ lo primero que se realizó con los sustratos fue su limpieza. La importancia de que el vidrio esté limpio radica en evitar cualquier residuo que genere imperfecciones en la superficie y conlleva efectos negativos durante la fabricación de películas delgadas. El proceso de limpieza de los sustratos consiste de cuatro etapas: lavado con agua y detergente, enjuague con agua destilada, enjuague con etanol 96 % para eliminar el remanente de agua destilada, y enjuague con acetona para favorecer el secado rápido.

El precursor seleccionado para la barrera de SiO₂ en la superficie de los sustratos fue el ortosilicato de tetraetilo (TEOS). A una solución de 10 ml TEOS en 40 mL de isopropanol se le añadieron 3,5 mL de solución acuosa de HNO₃ al 5 % para promover la hidrólisis y condensación del precursor. Seguidamente, se empleó un *dip-coater* fabricado en el INTEMA para sumergir y extraer los sustratos en la solución de TEOS de manera controlada. La velocidad de inmersión se fijó en 150 cm/min, manteniendo la inmersión durante 6 s. Luego, los sustratos se extrajeron a 50 cm/min [19]. Durante este proceso, la velocidad de extracción determina el espesor del recubrimiento de manera directamente proporcional (a mayor velocidad, más gruesa será la película). Los

sustratos recubiertos se trataron en un horno a 450 °C durante 30 min para obtener una película consolidada de SiO₂.

2.4 Técnicas de caracterización de películas

A continuación, se describen las técnicas de caracterización seleccionadas en este trabajo para obtener información sobre la microestructura, propiedades eléctricas y ópticas de las películas. La importancia de conocer la microestructura de las películas delgadas radica en el hecho de que son sus características microestructurales las que determinan las propiedades finales de las mismas. Se emplearon diversas técnicas con el propósito de analizar y obtener datos sobre el espesor, morfología, tamaño de los granos y estructura cristalina con el fin de determinar el campo de aplicación de estos recubrimientos de ZnO.

2.4.1 Perfilometría de superficie

La perfilometría es una técnica de medición precisa y no destructiva que se utiliza para medir el espesor de películas delgadas. En éstas, el espesor juega un papel crucial, ya que algunas propiedades dependen directamente de él.

Para obtener una medida confiable, es recomendable que exista una zona del sustrato libre de recubrimiento. Esto se debe al principio de funcionamiento del perfilómetro: la punta de la aguja del equipo detecta las irregularidades de la superficie mientras se desplaza en línea recta. Dado que el dato que se busca obtener es el espesor de las películas delgadas, es esencial que el recorrido de la aguja comience en el sector sin recubrimiento.

Para tal fin, se coloca una pequeña máscara (cubreobjetos de microscopio) en una región del sustrato antes de comenzar el proceso de *spraying* como se observa en la Figura 2.2. Al finalizar el procedimiento, se retira la máscara y se obtiene el sustrato con el óxido depositado sobre toda la superficie, exceptuando la zona enmascarada.

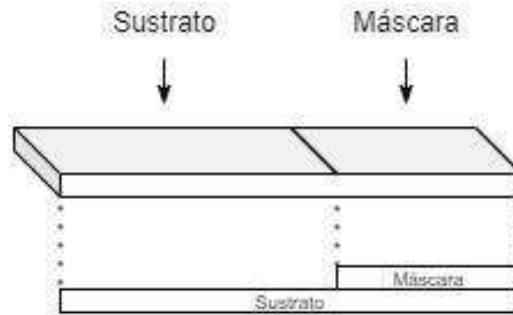


Figura 2.2 Esquema colocación enmascarado.

El escalón permite medir la altura de la capa depositada en función del desplazamiento del perfilómetro. El equipo que se utilizó fue un perfilómetro de barrido electromecánico *KLA Tencor D-100*. Según el manual del usuario, este perfilómetro puede medir escalones verticales con alturas que varían entre 1 nm y 1,2 mm, mediante el barrido de una punta de diamante. La precisión de las medidas realizadas con este equipo es de 1 nm. En la Figura 2.3, se muestra el perfil típico de una película barrera de dióxido de silicio depositada sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de *dip-coating*.

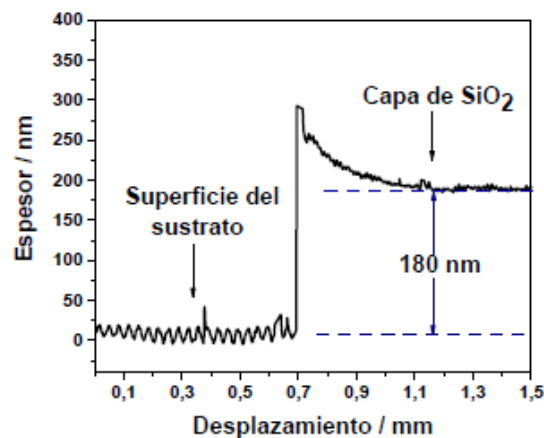


Figura 2.3 Perfil del recubrimiento de SiO₂.

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización por FE-SEM-EDS (*Field Emission Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) es una técnica avanzada que combina la microscopía electrónica de barrido de alta resolución con la espectroscopía de rayos X.

El equipo utilizado fue un *ZEISS CROSSBEAM 350*. Este equipo posee una alta resolución combinando la captura de imágenes y el rendimiento analítico.[21]

Su principio de funcionamiento se basa en la exploración de la superficie de la muestra mediante un haz de electrones, a la par que se proyecta la información pertinente en un monitor. Para generar los electrones, el FE-SEM emplea un cañón de emisión de campo como fuente, proporcionando un haz de electrones altamente focalizados, tanto de alta como de baja energía. Esta característica mejora significativamente la resolución espacial y permite operar a potenciales muy bajos, generalmente en el rango de 0,2 a 5 kV.[19]

Esta baja energía de operación tiene beneficios importantes, como la reducción del efecto de carga en materiales no conductores y la minimización de posibles daños en muestras sensibles al haz electrónico. Para la preparación de las muestras, éstas se cortaron con un tamaño aproximado de 1 cm², y posteriormente fueron metalizadas con una fina capa de cromo.

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS) permite por su parte, determinar la composición química de una muestra mediante el análisis de los fotones emitidos por la interacción de la muestra con un haz de electrones. Al medir la energía de estos fotones, se identifican los elementos presentes y su proporción en la muestra. [22,23]

2.4.3 Transmitancia UV-visible-NIR

Las propiedades ópticas juegan un papel importante a la hora de determinar la fiabilidad en las aplicaciones en las cuales pueden ser útiles las películas de óxidos semiconductores. La transmitancia UV-visible-NIR mide la cantidad de luz que atraviesa una muestra en el rango de longitudes de onda de los rayos ultravioletas (UV), la luz visible (VIS) y el infrarrojo cercano (NIR). Esto permite obtener un espectro UV-Vis, que es una representación gráfica de la transmitancia en función de la longitud de onda. Es una técnica no destructiva, rápida y sencilla de realizar.

La medición de la transmitancia se basa en la ecuación 2.1:

$$T = I/I_0 \quad (2.1)$$

donde:

- T es la transmitancia
- I₀ es la intensidad de luz incidente
- I es la intensidad de luz transmitida

La transmitancia se expresa como un porcentaje, por lo que T = 100 % significa que toda la luz pasa a través de la muestra. El espectrómetro consta de una fuente de luz, una celda de muestra y un detector. La luz incidente pasa a través de la muestra y llega al detector, el cual mide la intensidad de la misma. Se empleó un espectrofotómetro *Cary-5000 Varian* equipado con una esfera integradora (*DRA 2500*) en el intervalo 200 - 2500 nm.

2.4.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva de análisis que se utiliza para caracterizar la estructura cristalina de materiales sólidos, así como la identificación de fases cristalinas presentes en una muestra. Esta técnica aprovecha la capacidad de los rayos X para dispersarse o difractarse cuando inciden sobre una red cristalina, lo que permite revelar información sobre la disposición de los átomos en la muestra, parámetros de la red, tamaño de grano e incluso la fase y composición química.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, el cual es dispersado por las nubes electrónicas de los átomos presentes. Al producirse esta dispersión se crea un patrón de difracción, que es captada en un detector, y da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. Esto se logra mediante la Ley de Bragg:

$$\text{sen}(\theta) = \lambda/2d \quad (2.2)$$

donde θ es el ángulo de reflexión, que depende de la longitud de onda λ de la fuente de radiación empleada y de la distancia interplanar d .

En la Figura 2.4 se incluye una representación esquemática de un experimento de difracción con ángulo rasante.

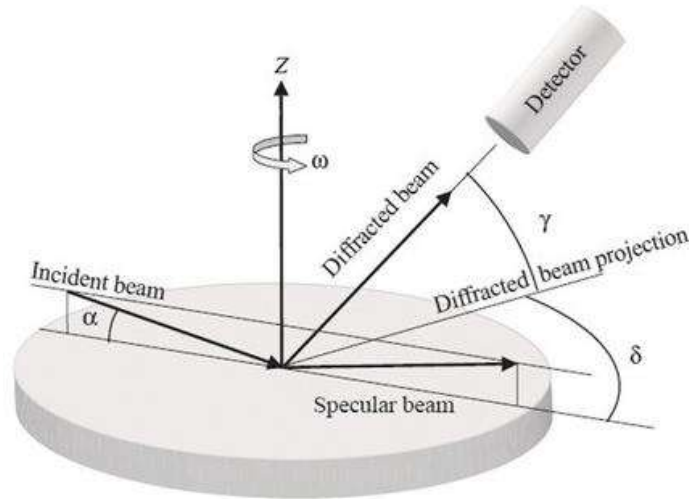


Figura 2.4. Representación esquemática de la técnica utilizando ángulo rasante.

Los difractogramas se obtuvieron en modo rasante, con un ángulo de incidencia de 5° y radiación K_α de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro.

La importancia del bajo ángulo de incidencia (5°) en una difracción de rayos X de películas delgadas se debe a que permite recolectar información de un volumen de muestra mayor respecto de la configuración tradicional θ - 2θ . Cuando los rayos X inciden sobre una muestra a un ángulo pequeño, los átomos de la muestra tienen una mayor probabilidad de interferir constructivamente, lo que produce picos de difracción más intensos. Estos picos de difracción se corresponden con los espaciados interplanares de la estructura cristalina de la muestra.

Por lo tanto, utilizando un bajo ángulo de incidencia, es posible observar picos de difracción que no serían observables a ángulos de incidencia más altos. En el caso puntual de las películas de ZnO, es importante estudiar la estructura cristalina de la película, ya que las propiedades de interés tales como conductividad eléctrica y transparencia son dependientes de la estructura cristalina.

2.4.5 Respuesta eléctrica frente a CO₂

La respuesta eléctrica frente al dióxido de carbono (CO₂) se mide siguiendo las variaciones en la conductividad de la película cuando la atmósfera se “contamina” con este gas. Las mediciones se llevaron a cabo dentro de una cámara de aluminio con las medidas exactas de los sustratos, como se observa en la Figura 2.5.

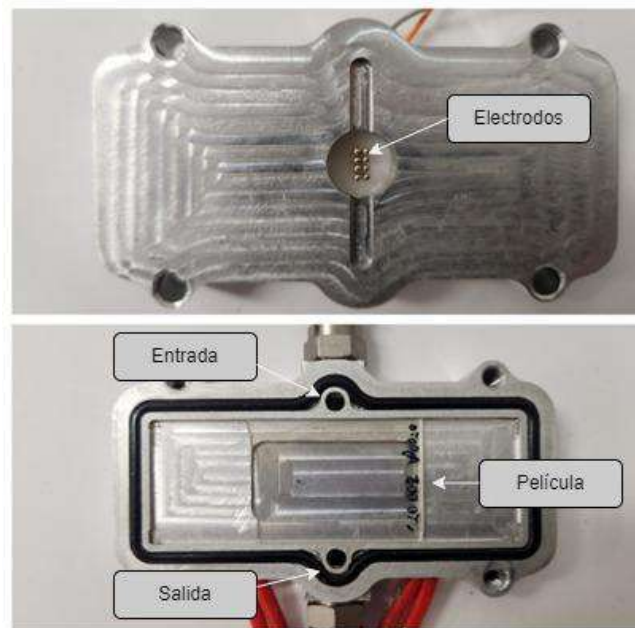


Figura 2.5. Cámara de Aluminio empleada para la medir el cambio de resistencia en la película.

Además de estar sellada para evitar el ingreso de aire exterior a la cámara, la misma cuenta con 4 pares de electrodos de Au, con una distancia entre ellos de 1,2 mm, como contacto óhmico para seguir el cambio en la resistencia en función de los cambios en la atmósfera circundante. La cámara cerrada se observa en la Figura 2.6. En ella se observan las conexiones de los electrodos de Au mencionados anteriormente, así como las conexiones Festo para el ingreso de aire seco, CO₂ y su egreso (color azul). Además, cuenta con una resistencia para elevar la temperatura en caso de ser necesario para el ensayo (cables rojos).

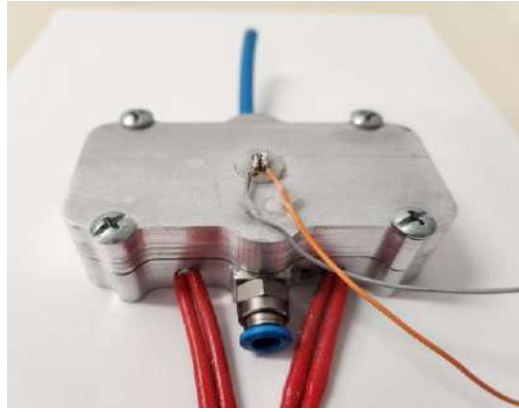


Figura 2.6. Cámara de Aluminio cerrada.

Para la evaluación del comportamiento frente a gases, el flujo de los mismos dentro de la cámara se mantuvo constante en 200 cm³/min, donde la mezcla se controló a través de un sistema de mezcla de gases construido con controladores de flujo másico *Bronkhorst El-Flow*. Para realizar las medidas se inyectó aire seco durante 10 min para estabilizar el sistema, luego 25 % de CO₂ durante 5 min y finalmente 5 min de aire seco nuevamente. La respuesta de la película se registró usando un sistema adquirente de datos *Keysight DAQ970A*. [24]

2.4.6 Respuesta eléctrica frente a luz UV

Para estudiar la respuesta eléctrica frente a luz UV se realizaron medidas de corriente en función del tiempo. Para ello se empleó una caja negra dentro de la cual se ubican 2 lámparas de Hg de 4 W con máximo de emisión en 365 nm, el portamuestras y un *chopper* como sistema de interrupción de luz que evita apagar las lámparas. El circuito está conformado por un amperímetro conectado en serie con la película por medio del portamuestra (de 4 puntas en línea), una fuente de tensión para aplicar un *bias* externo. Se registraron valores de corriente en función del tiempo durante períodos de iluminación y oscuridad de 3 min, respectivamente. Debido a la alta resistencia de lámina de las películas, en todos los casos se aplicó una diferencia de potencial de 5 V entre electrodos. [25,26]

2.5 Diseño del dispositivo de sensado de gas basado en películas delgadas.

El diseño de un detector de gas basado en ZnO incluye un elemento sensor de ZnO, un circuito de medición y un sistema de visualización, tal como se muestra en la Figura 2.7:



Figura 2.7. Esquema de un detector de gas.

El elemento sensor está hecho de una película de óxido de cinc que está expuesta al gas. El sustrato seleccionado para el sensor es de vital importancia para garantizar la adherencia y la uniformidad de la película delgada de ZnO. Se opta por utilizar sustratos de silicio debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas favorables. La deposición de la película delgada se lleva a cabo mediante la técnica de *spray-pyrolysis*, que se optimiza para asegurar la calidad y la uniformidad de la película.

Para que el sensor opere se diseña un circuito electrónico específico, que incluye componentes tales como amplificadores de señal, filtros de ruido y convertidores analógicos-digitales. Este circuito electrónico integra el sistema de medición que se utiliza para monitorear la resistencia eléctrica del elemento sensor, y además está compuesto por electrodos que están en contacto con el material semiconductor, que permiten medir el cambio de resistencia al cambiar la concentración de gas del ambiente. El sistema de medición se encarga de gestionar y procesar las señales del sensor mediante unidades de procesamiento digital o microcontroladores, tales como una placa *Arduino Uno* [27].

El sistema de visualización tiene la función de recopilar los datos adquiridos por el sistema de medición y presentarlos de manera accesible y comprensible. Esta representación puede adoptar diversas formas, desde una pantalla que proporciona una

lectura aproximada de la concentración hasta indicadores luminosos tipo LEDs que se activan cuando se excede un determinado límite de concentración.[28]

CAPITULO 3

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

3.1 Introducción

El siguiente capítulo se centra en la preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO, con un enfoque específico en la influencia de los aditivos y como la modificación superficial altera la respuesta eléctrica de estas películas. La importancia de este estudio radica en la amplia gama de aplicaciones tecnológicas que pueden beneficiarse de las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de ZnO.

La preparación de las películas se llevó a cabo utilizando diferentes formulaciones que implicaron la disolución de sales de cinc en solventes específicos y la adición de aditivos como el polietilenglicol (PEG). Estos aditivos desempeñan un papel crucial en la modificación de la microestructura y morfología de las películas, lo que a su vez influye en su respuesta eléctrica. Además, se realizaron modificaciones superficiales, como *dip-coating* para la formar una película barrera de SiO₂, mejorando la estabilidad y eficiencia de las películas de ZnO.

Además de explorar el proceso de preparación, se profundiza en la importancia de la caracterización detallada para comprender mejor las propiedades fundamentales de estas películas. Este enfoque integral no solo amplía el entendimiento sobre cómo las modificaciones durante la preparación afectan las propiedades eléctricas, sino que también arroja luz sobre el desarrollo de dispositivos electrónicos y sensores más avanzados y adaptables.

La caracterización de películas delgadas es el proceso de determinar las propiedades físicas, químicas y morfológicas de una capa delgada de material. Este proceso es fundamental para el desarrollo de dispositivos basados en películas delgadas, ya que las propiedades de las películas determinarán el rendimiento del dispositivo.

Existen diversas técnicas para la caracterización de películas delgadas, cada una de las cuales proporciona información sobre un aspecto específico de la película. En este capítulo se abordarán los resultados de las técnicas descritas en el Capítulo 2.4 *Técnicas de caracterización de películas*. Las caracterizaciones están divididas en dos grandes

grupos, el que agrupa las caracterizaciones estructurales y microestructurales y el que agrupa las caracterizaciones eléctricas.

3.2. Deposición por Spray-pyrolysis

Se prepararon 6 formulaciones distintas, representadas en el esquema de la Figura 3.1. Para las soluciones de nitrato de cinc, se disolvieron 6 g de la sal en 60 ml de etanol absoluto (99,5 %, Cicarelli). El etanol al 99,5 % es apropiado por ser más volátil que el agua, lo que facilita el proceso de nebulización. Si la solución además contiene agua, o si se utiliza etanol al 96 %, se pueden formar hidroxinitratos de cinc, que son insolubles. La solución se mantuvo en agitación durante aproximadamente 30 min y, posteriormente, se adicionó, gota a gota, 1 ml de acetilacetona para formar un complejo soluble y estable. A esta mezcla se denominó solución ZN. Simultáneamente, se preparó otra solución idéntica, pero se le incorporó 0,7 ml de PEG400, y se etiquetó como solución ZN-P.

Por otro lado, se procedió a la preparación de las muestras correspondientes al precursor cloruro de cinc. En este caso, se disolvieron 5 g de cloruro de cinc en alcohol al 99,5 %, siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, con la salvedad de que se añadieron 1,5 ml de acetilacetona a la solución. La mezcla resultante se denominó solución ZC. A la muestra a la que se añadieron 0,7 ml de PEG400, se la denominó solución ZC-P.

Finalmente, se prepararon las soluciones a partir de acetato de cinc. La relación de acetato de cinc respecto al alcohol es de 1:10; por lo tanto, para 8 g de sal se utilizaron 80 ml de etanol 99,5 %. Respetando el procedimiento anterior se agregaron 8 ml de acetilacetona a la solución. A una de las mezclas se le agregó 0,7 ml de PEG400 y se rotuló como solución ZA-P, mientras que la solución sin PEG se etiquetó como solución ZA.

Cabe destacar que las concentraciones de Zn no se mantuvieron constantes en las diferentes soluciones dado que este trabajo fue de exploración de resultados.

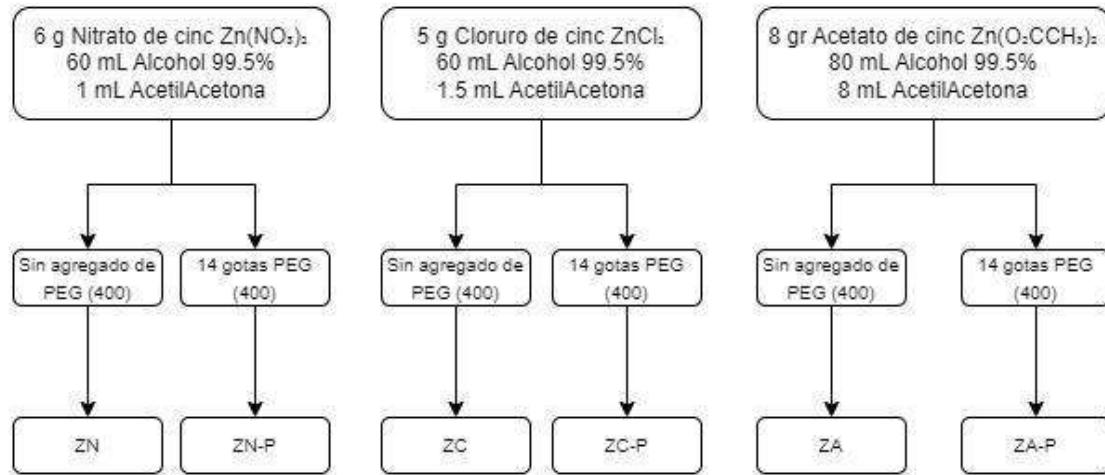


Figura 3.1 Formulaciones empleadas.

Las películas se depositaron sobre vidrios portaobjetos de microscopio de dimensiones 75 mm x 25 mm x 1 mm. Previamente a la selección de estas 6 soluciones precursoras, se probaron varias formulaciones que no lograron disolverse correctamente, y por ende no resultaron adecuadas para *spray-pyrolysis*, en algunos casos debido al exceso de agregado de sal en comparación con la cantidad de alcohol utilizado. Este trabajo se describe más en profundidad en el *Anexo I Soluciones de precursores*. Se empleó el volumen de solución nebulizado como variable de control del espesor de las películas, lo cual permite modificar la sensibilidad de la película frente a un gas.

Luego de depositar la película barrera de SiO₂ se depositaron películas de ZnO por *spray-pyrolysis*. Para tal fin, se empleó un aerógrafo *Sparmax DH-150*, una placa calefactora de aluminio diseñada específicamente para alcanzar temperaturas de hasta 550 °C mediante 3 resistencias tubulares de 350 W y acoplada a un controlador *Eurotherm 2132*.

Se trabajó en un rango de temperaturas entre 430 y 455 °C. Esto debido al enfriamiento de la superficie del vidrio al aplicar la solución con el aerógrafo, lo que requiere esperar a que la temperatura vuelva a alcanzar los 450 °C para asegurar una disposición adecuada. Generalmente, estos intervalos de pulverización tenían una duración de 2 min.

Luego de realizar el depósito de la película, se dejó enfriar a temperatura ambiente para evitar el shock térmico entre la pinza de sujeción y el vidrio, evitando así cualquier daño potencial a este último. Como primera medida de calidad, se realizó un leve raspado con

el guante para corroborar si el óxido se desprendía al tacto. Las películas delgadas de ZnO resultantes son transparentes y presentan una buena adherencia al sustrato.

La formación de la película depende del estado en que la gota llega al sustrato caliente, la reacción y la evaporación del solvente, que están relacionados con el tamaño y el impulso de la gota. Una condición de deposición ideal es cuando la gota se acerca al sustrato justo cuando el solvente se elimina por completo, tal como se describió más arriba y en la Figura 1.6.[29]

Tras la realización de pruebas preliminares, se determinó que la distancia óptima para la deposición de películas cerámicas con nuestro sistema es de 20 cm, con un margen de error de ± 5 cm. Este margen considera la naturaleza manual del proceso y garantiza la buena adherencia al sustrato y la formación de una película de óxido semiconductor con un espesor uniforme en toda la superficie. Es importante destacar que, dado que el sistema de deposición utilizado en esta investigación es completamente manual, es inevitable cierta dispersión, aceptable, en los espesores de las películas.

3.3 Análisis Estructural, Microestructural y Propiedades Ópticas

3.3.1 Difracción de rayos X

Para caracterizar la cristalinidad de las películas se utilizó el ensayo de difracción de rayos X, los difractogramas resultantes para las distintas películas de ZnO obtenidas con diferentes precursores se muestran a continuación:

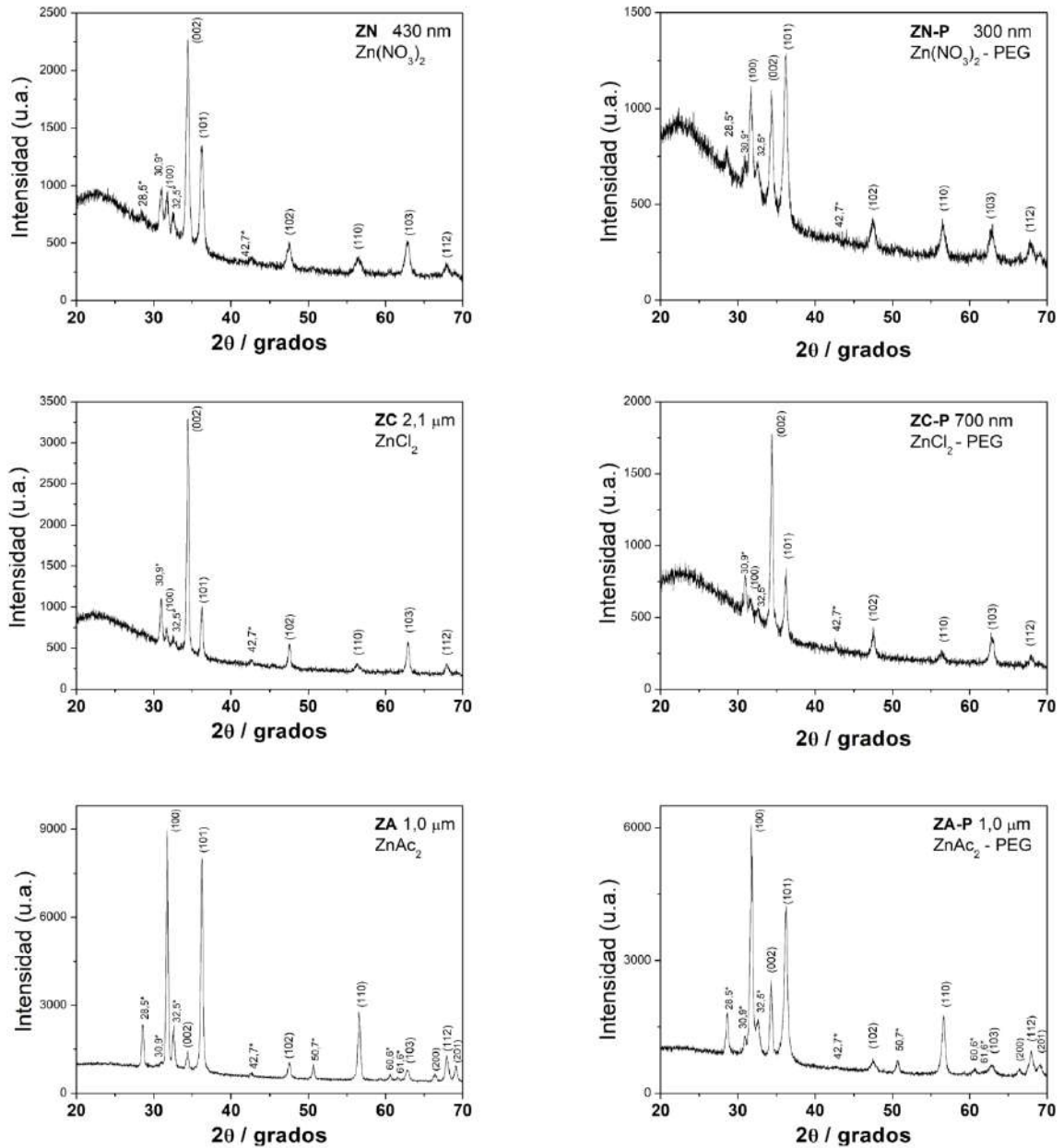


Figura 3.2: Difractogramas de las películas de ZnO. Los picos señalados con asterisco son los debidos a la línea K_β del Cu.

Los patrones de DRX de todas las películas muestran todos los picos correspondientes al ZnO hexagonal (PDF 36-1451). Los picos de los tres planos principales del ZnO, (100) a 31,75°, (002) a 34,44° y (101) a 36,25°, se identifican en todos los patrones. También se observan otros picos correspondientes a los planos (102) a 47,54°, (103) a 62,87° y (112) a 67,91°. El pico más intenso en el ZnO bulk es el (101) y en varias de las películas observamos una alteración de esta intensidad producto de la orientación en los cristales en el plano (002).

Las películas presentan patrones muy bien definidos y son altamente cristalinas. Cualitativamente, se puede decir que el ancho de los picos se corresponde con granos grandes, de tamaño submicrométrico. Es interesante destacar el crecimiento cristalino preferencial en la dirección [002] a lo largo del eje *c*, perpendicular al sustrato, que se observa en las películas ZC, ya que es el pico que prevalece respecto de los demás picos del patrón de difracción. En los patrones correspondientes a las películas ZN y ZA, con y sin PEG 400, no se puede inferir el crecimiento preferencial en una dirección determinada. Aparentemente, estas películas no se caracterizan por estar formadas por cristales elongados o en forma de agujas o columnas.

Los picos señalados con asterisco en los difractogramas se deben a la línea K_{β} del Cu, la cual es producida también por la excitación de los átomos de cobre y emiten radiación electromagnética. Al no contar con un filtro de esta transición se observan los picos mencionados en el difractograma.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A continuación, se muestran las imágenes de SEM de películas obtenidas a partir de nitrato cinc como precursor. Se observa una superficie densa, uniforme, sin defectos macroscópicos o grietas, conformada por granos de simetría esférica. La película obtenida sin el uso de PEG400 (ZN; Fig. 3.3.A) posee un espesor de 430 nm, según se midió por perfilometría. Las Figuras 3.3 B y D, correspondientes a la película de 300 nm de espesor, depositada utilizando PEG400 en la composición de la solución (ZN-P), estas muestran una superficie rugosa y porosa, evidente en la imagen registrada con mayor magnificación (Fig. 3.3.D). El uso de PEG400 aportó la porosidad buscada en películas para sensores de gases. Es importante destacar la organización de los granos alrededor

de los poros macroscópicos generados por el escape de los gases debidos a la combustión del polímero. La salida de los gases no ha dañado la película abriendo grietas en la superficie. Por el contrario, hay continuidad entre los granos que la conforman, lo cual es beneficioso para la conducción de corriente eléctrica. Asimismo, el desarrollo de una distribución de tamaños de poros amplia, junto con la formación de una superficie rugosa con gran área superficial, resulta ideal para la adsorción y migración de gases dentro de la estructura de la película. De igual manera, tal superficie es favorable para los equilibrios de adsorción y desorción de O₂ que tienen lugar en condiciones de oscuridad e iluminación con luz UV, respectivamente.

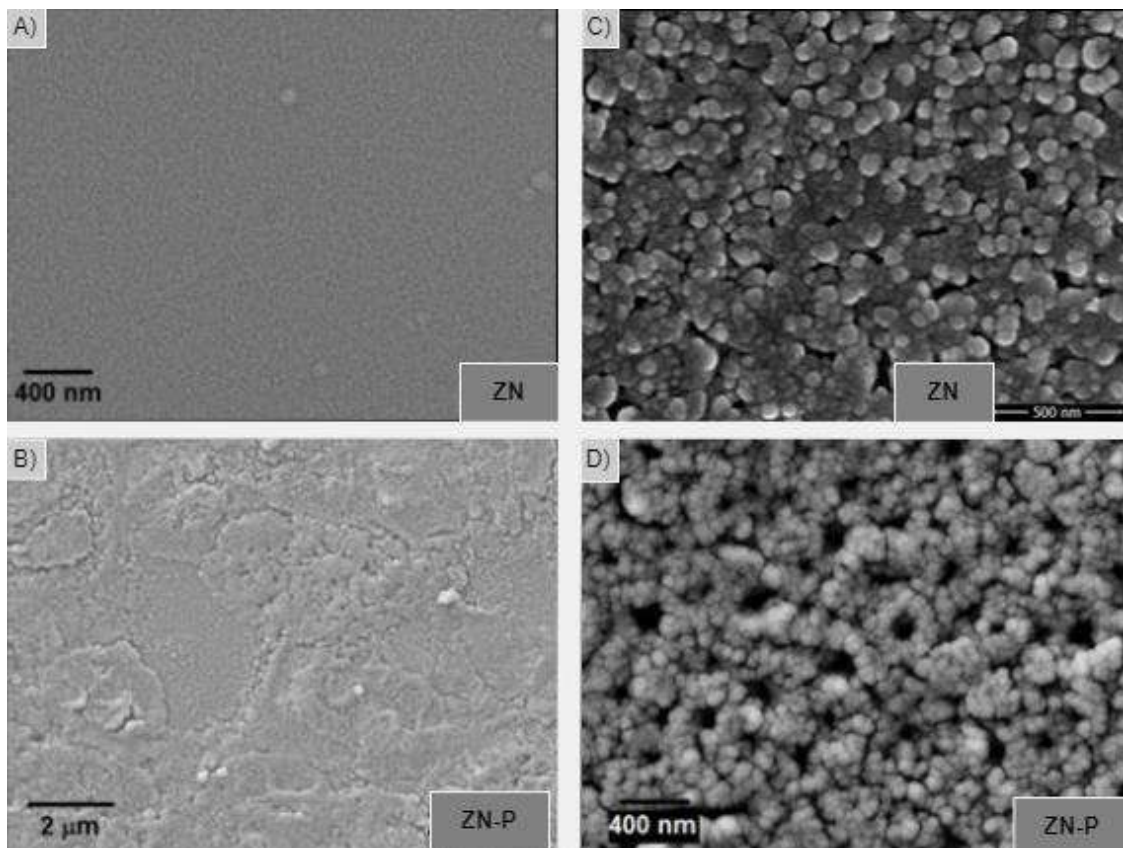


Figura 3.3: Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas a partir de $Zn(NO_3)_2$ sin (A y B) y con (C y D) la adición de PEG400 registradas a distintas magnificaciones.

Las imágenes de las películas preparadas a partir de $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ en la Figura 3.4 muestran una morfología completamente diferente a la descrita anteriormente, evidenciando el rol del ligante en el desarrollo de la microestructura. El óxido de cinc ha crecido en forma de columnas perpendiculares al sustrato tanto en la película

depositada sin (ZC) y con (ZC-P) el uso de PEG400, en concordancia con los patrones de difracción registrados para estas películas. El uso de polietilenglicol ha contribuido al crecimiento, en diámetro, de los granos o columnas. El recubrimiento superficial de pequeñas partículas que se observa sobre las columnas de ZnO podría deberse al metalizado de Cr realizado para la sesión de microscopía. Las películas poseen una microestructura relativamente abierta y se observa continuidad entre los granos que permite la percolación, por lo cual serían aptas para el sensado de gases y luz UV.

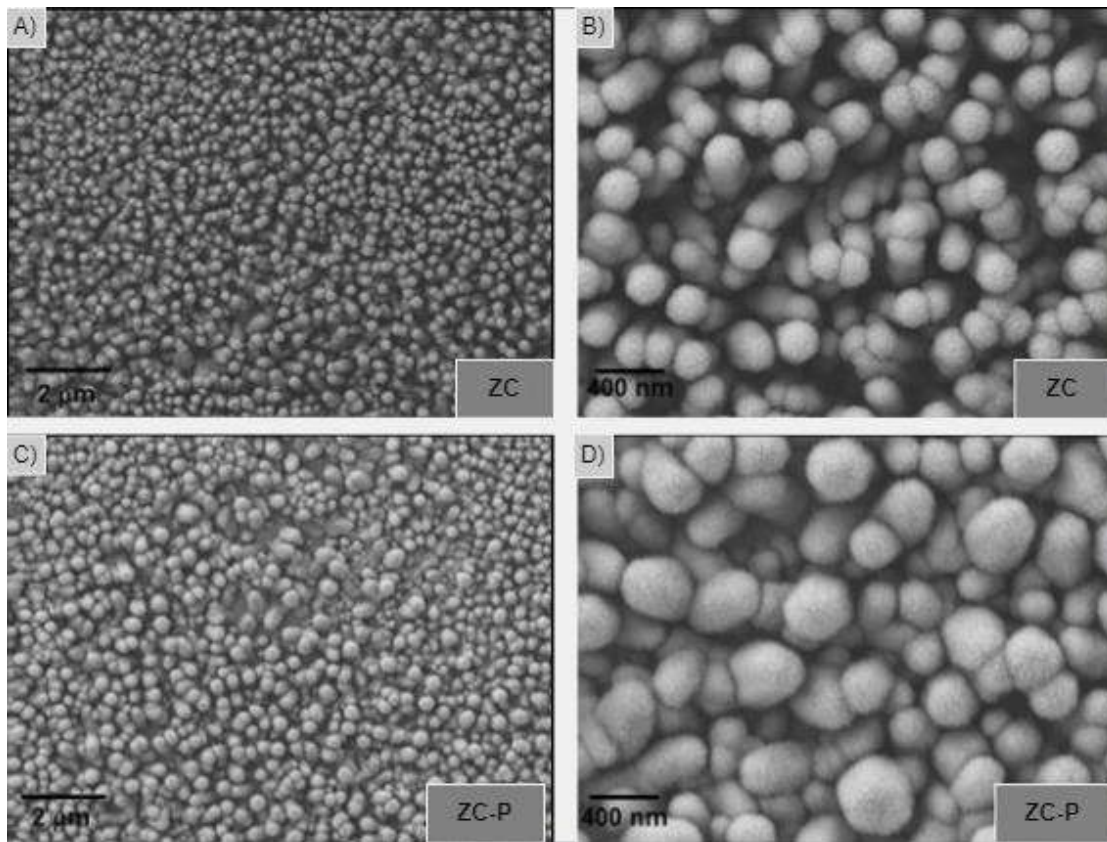


Figura 3.4: Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas a partir de ZnCl₂ sin (a y b) y con (c y d) la adición de PEG400.

La Figura 3.5 muestra las imágenes de las películas obtenidas a partir de acetato de cinc sin (ZA) y con (ZA-P) PEG400 como agente generador de poros. Una vez más, el ligando determina el crecimiento cristalino y la morfología de los granos. Si bien se trata de granos de simetría esférica, éstos forman un arreglo diferente al observado para las películas ZN. En este caso los granos pequeños (tamaño medio 60 nm) forman aglomerados mayores, elongados, de 519 nm de longitud y 257 nm de ancho,

aproximadamente, estos valores se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo II: *Análisis de la medición del tamaño de grano*. La adición de PEG no ha tenido más influencia que incrementar levemente el tamaño de los granos. No se observa un incremento significativo de la porosidad.

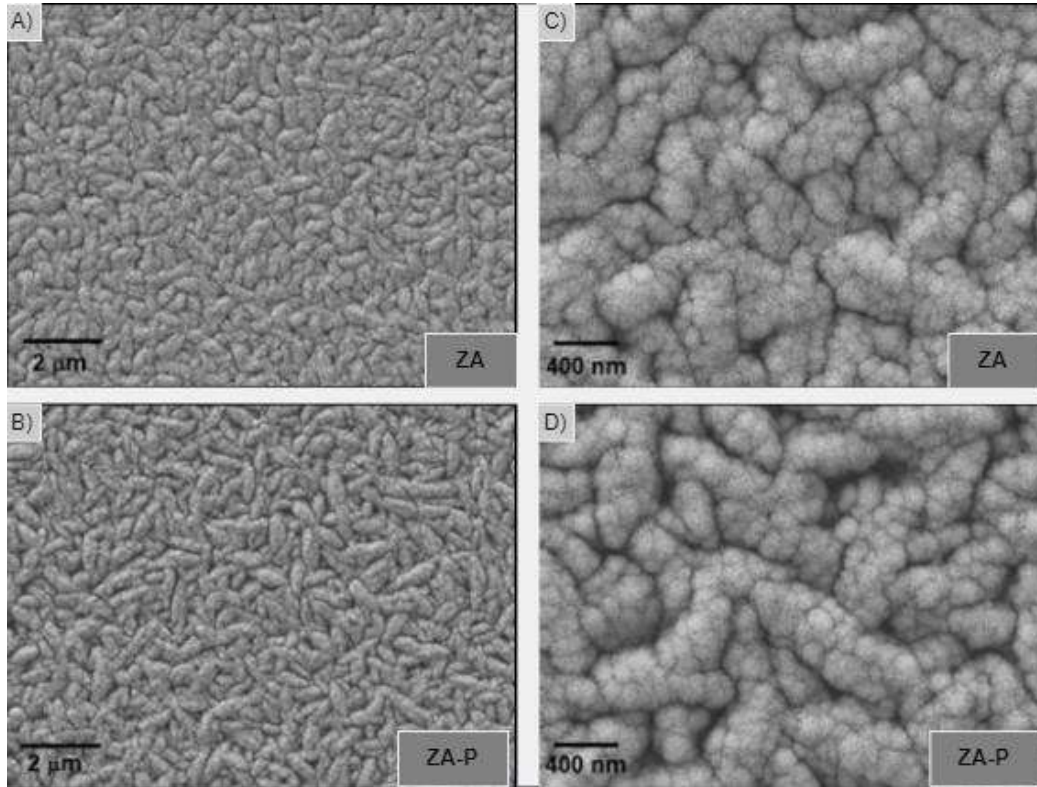


Figura 3.5: Imágenes de SEM de las películas de ZnO obtenidas a partir de $Zn(OCOCH_3)_2$ sin (A,C) y con (B,D) la adición de PEG400.

3.3.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Las películas depositadas fueron caracterizadas mediante la técnica EDS con el fin de determinar cualitativamente su composición química. En la Figura 3.6 se presenta el resultado obtenido para la muestra ZN-P, en ella se observa la presencia de los elementos esperados tales como cinc (Zn) y oxígeno (O). Se denota la presencia también de silicio (Si) y sodio (Na) atribuibles a los elementos del sustrato de vidrio, como de cromo (Cr) por el metalizado previo de las muestras.[30]

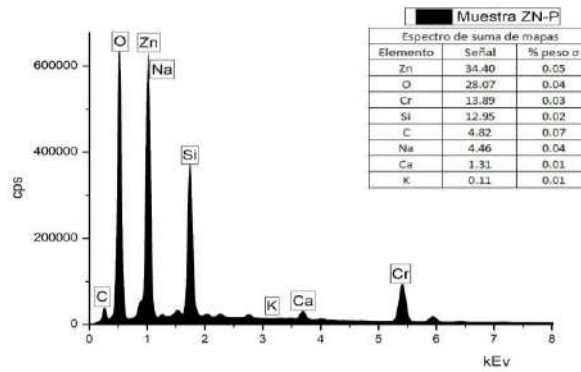


Figura 3.6: Imagen EDS muestra ZN-P.

En el caso de la muestra ZC, su espectro EDS se observa en la Figura 3.7, obteniéndose un resultado muy similar a la muestra ZN-P. No obstante, no se observa el pico de Si, pero sí se observa la presencia de cloro (Cl) debido al precursor cloruro de cinc utilizado para la fabricación de esta muestra.

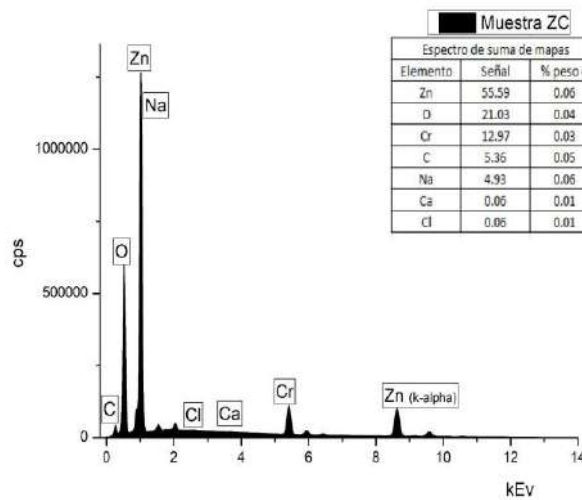


Figura 3.7: Imagen EDS muestra ZC.

3.3.4 Perfilometría de superficie

Para conocer el espesor de las películas y su uniformidad a lo largo del sustrato se realizaron medidas de perfilometría. Los resultados de las mediciones para las seis películas se muestran en la Tabla 3.1, en el caso de la película ZC la medida resultó no confiable.

Tabla 3.1 Espesores medidos por perfilometría.

Película	Espesor / nm
ZN	434
ZN-P	282
ZC	--
ZC-P	703
ZA	980
ZA-P	1015

En la Figura 3.8, se aprecia claramente un escalón marcado por la máscara utilizada durante el proceso de *spray-pyrolysis*, en ambos casos. Se observan además algunos defectos en la película mientras se desplaza la punta del perfilómetro, los cuales aparecen como picos más altos que los valores registrados previa y posteriormente. Esto puede deberse a un exceso del tiempo de proyección de solución al utilizar la técnica de *spray-pyrolysis*. Dado que es un proceso manual es de esperar este tipo de resultados al analizar en detalle la superficie de la película. El valor final registrado como espesor, corresponde al valor promedio luego de que se estabiliza el perfilómetro, como se muestra en las figuras mediante la línea azul superior. Además, se marcó el punto cero para tener una referencia dimensional precisa.

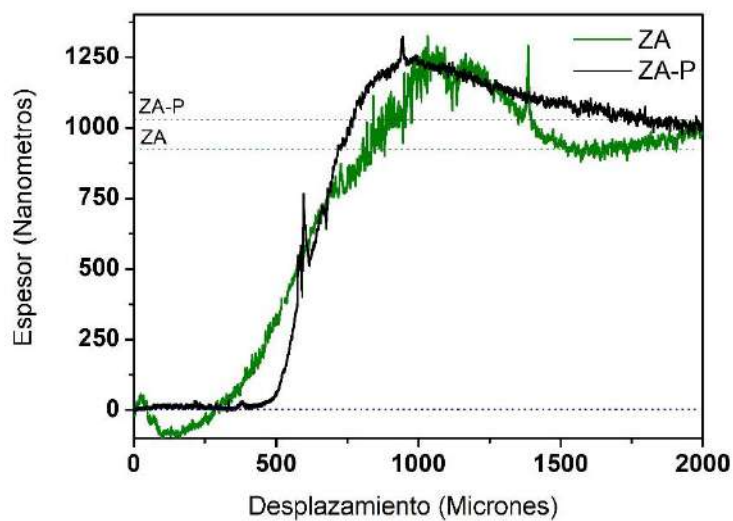


Figura 3.8: Perfilometría de las películas ZA y ZA-P.

3.3.5 Transmitancia UV-visible-NIR

Los espectros registrados entre 200 y 2500 nm de las películas preparadas con y sin PEG 400, permiten cuantificar la transmitancia de los recubrimientos en la región visible del espectro. Las películas preparadas sin PEG 400 poseen transmitancias superiores al 70 % en la región visible, siendo la ZC la que posee la mayor transmitancia media, próxima al 80 %. Las películas ZA (y ZA-P) poseen espectros que se caracterizan por un alto número de oscilaciones debidas a la interferencia que se produce en la interfase SiO₂/película. El número de oscilaciones está relacionado con un espesor próximo a 1 μm . [31,32]. Por otra parte, las transmitancias disminuyen levemente en las películas preparadas con PEG 400. En las películas ZN-P y ZA-P, probablemente es debido a la mayor porosidad y al mayor espesor, respectivamente.

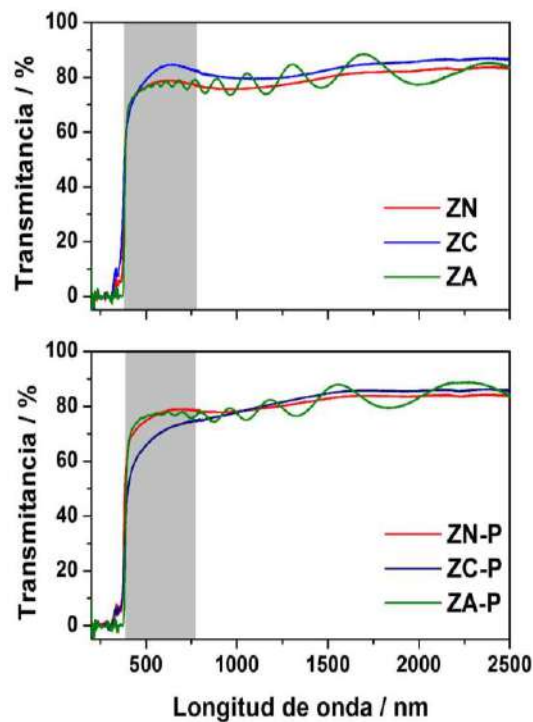


Figura 3.9: Espectros de transmitancia óptica de las películas. La región sombreada corresponde a la región visible del espectro (380-780 nm).

3.4 Análisis de las Propiedades Eléctricas

Para completar la caracterización de las películas delgadas, se determinó su respuesta eléctrica frente a dos estímulos diferentes, dióxido de carbono (CO₂) y luz ultravioleta (UV). A continuación, se presentan los resultados de estas mediciones:

3.4.1 Respuesta eléctrica a CO₂

Los resultados de la variación eléctrica debido a la exposición al dióxido de carbono fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 298 K
- Flujo de aire: 200 cm³/min
- Aire seco durante 10 min para estabilizar, luego 25 % CO₂ durante 5 min y finalmente 5 min de aire seco nuevamente. Para todas las películas excepto las películas ZA y ZA-P.
- Para las películas ZA y ZA-P estos parámetros fueron diferentes con el fin de optimizar la respuesta.

En la Figura 3.10 se presenta la respuesta eléctrica de las películas ZN y ZN-P en función del tiempo. Los datos han sido normalizados para una mejor visualización de los resultados. Al considerar los parámetros de entrada de aire y CO₂, se visualiza que, al introducir el gas, después de 10 min de exposición continua al aire para estabilizar, se produce un cambio evidente en la resistencia para ambas películas. En el caso de ZN esta disminuye rápidamente con respecto a su valor inicial y continúa disminuyendo de manera constante hasta llegar al máximo aproximado de 7 % al cesar la entrada de CO₂ transcurridos los 5 min de exposición. Al reintroducir el aire, se nota un ligero incremento en la resistencia, aunque este es menor en proporción a la reducción anterior. Para el caso de ZN-P, la adición de PEG conduce a un aumento de la conductividad, dado que la resistencia total de la película es menor. La variación de resistencia en el intervalo entre 10 min a 15 min es menor, siendo de aproximadamente un 5 %.

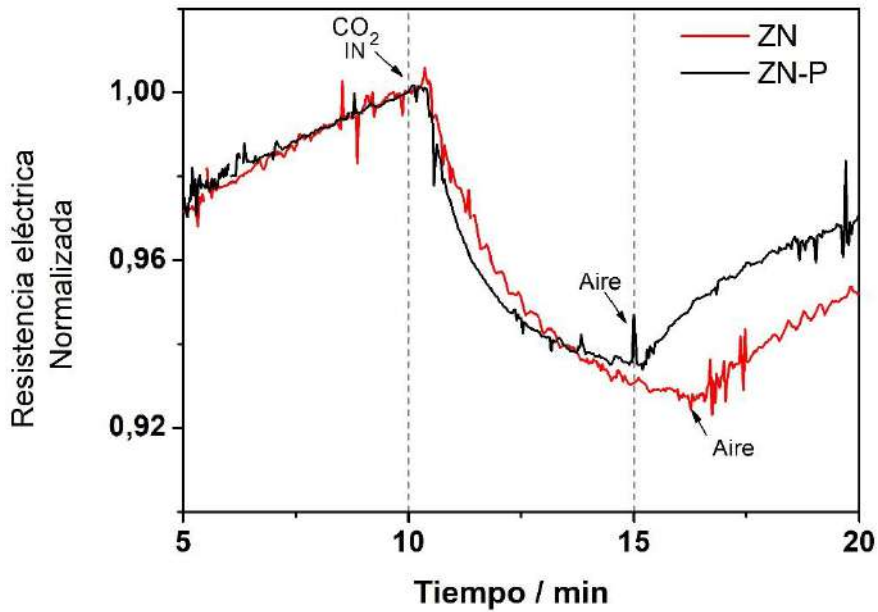


Figura 3.10: Respuesta eléctrica de la película ZN y ZN-P a temperatura ambiente.

Para las películas ZC y ZC-P, como se muestra en la Figura 3.11, se observa un aumento en la resistencia al introducir el gas CO₂. A diferencia de las películas analizadas anteriormente, se observa una mayor dispersión entre los valores contiguos de resistencia a lo largo del tiempo para ambas. Sin embargo, en el caso de ZC durante el intervalo de ingreso de CO₂, la resistencia se incrementa hasta en un 1.5 %. Al finalizar el ingreso del gas, la resistencia se estabiliza en un valor más alto, y no retorna a los valores previos a la exposición de gas. Por lo que se deduce que la película no tiene buena calidad sensora. Al analizar los resultados para la película ZC-P, se destaca una respuesta eléctrica mucho más pronunciada en comparación con la película ZC. Se observa un aumento continuo en la resistencia cuando la película está expuesta al CO₂. Inmediatamente después de la introducción de CO₂, se produce un marcado salto en la resistencia, seguido de un incremento más gradual. Posteriormente a la exposición del gas, se aprecia que la resistencia retorna a más altos que los registrados al ingreso del mismo. Estas películas provenientes de la sal cloruro presentan un comportamiento diferente del resto de las películas incrementando la resistencia en presencia de CO₂, esto puede deberse a que los cloruros sin reaccionar estén actuando como dopantes y

por ende eso altera la respuesta. Esto no puede asegurarse y se recomienda seguir este estudio en profundidad.

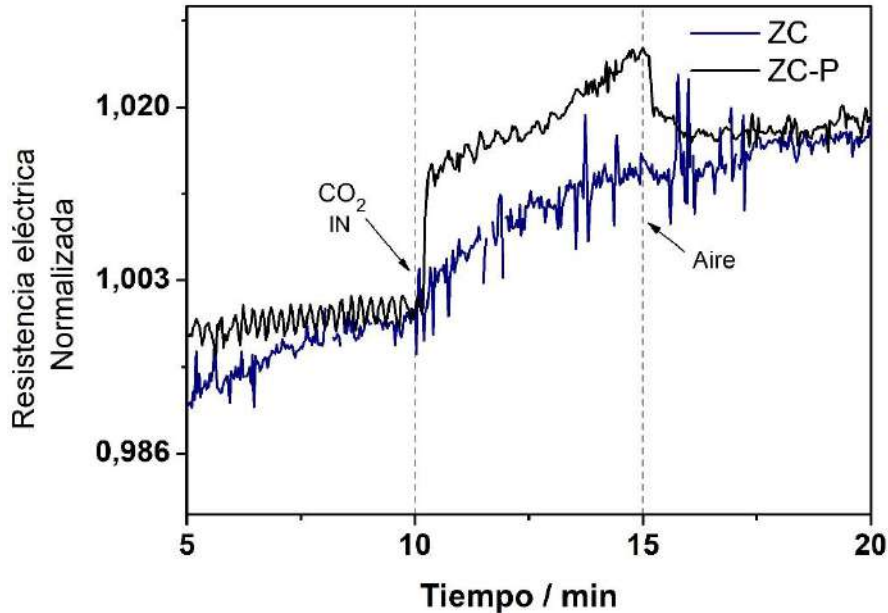


Figura 3.11: Respuesta eléctrica de la película ZC y ZC-P a temperatura ambiente.

Las películas ZA y ZA-P exhibieron una respuesta muy limitada, como se puede observar en la Figura 3.12. Para el caso de la película ZA, la estabilización fue de 15 min, y el ingreso de CO₂ se aumentó a 10 min, para luego estabilizar por 10 min finales. Sin embargo, en el gráfico se aprecia una ligera disminución, pero sin cambios notables. Para la película ZA-P se respetó el ingreso de CO₂ a los 10 min, pero se incrementó el tiempo de exposición al mismo, siendo de 15 min en total. Ninguna de las dos películas provenientes del precursor acetato experimentó un cambio significativo en la resistencia eléctrica, la cual se mantuvo prácticamente constante. La variación porcentual en estos casos fue inferior al 1 % para ambas películas. Esto se debe a que poseen valores de resistencia tan bajos que los pequeños cambios en la resistencia que pueden ocurrir por la reacción superficial de CO₂, no son suficientes como para dar lugar a cambios significativos en la resistencia de la película. Películas más resistivas como las ZN y ZN-P exhibieron el cambio relativo más significativo en la resistencia eléctrica al introducir CO₂. Por otro lado, las películas ZC y ZC-P poseen resistencias de lámina

demasiado altas que determinan una respuesta relativamente menor respecto de las películas de ZN.

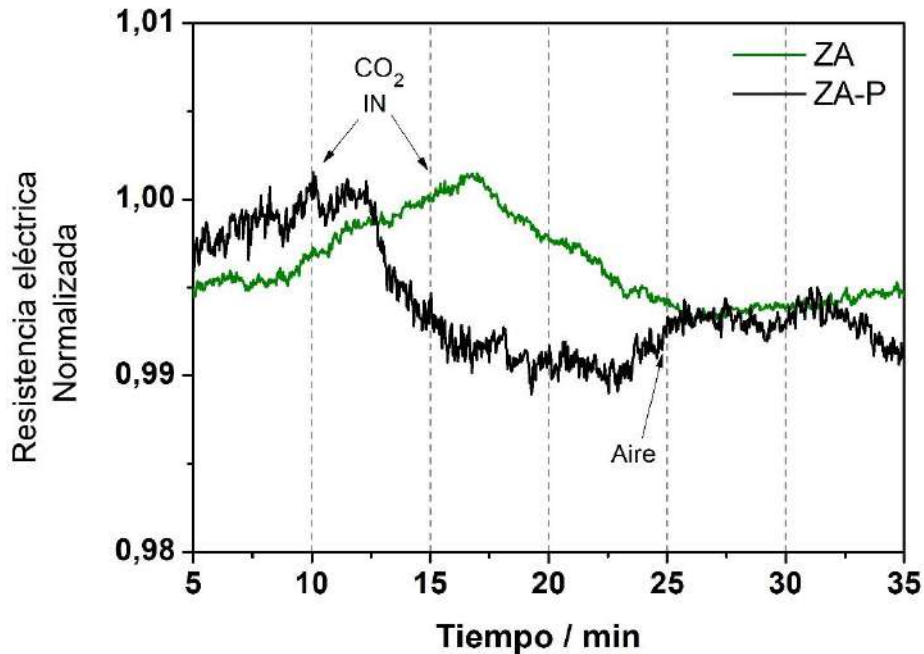


Figura 3.12: Respuesta eléctrica de la película ZA y ZA-P a temperatura ambiente.

Además de medir la respuesta eléctrica frente al CO₂, para complementar el ensayo, se registraron los valores de resistencia superficial para cada película utilizando una celda *Ossila Xtrailen X100*. Estos valores, junto con la sensibilidad de cada película, se presentan en la Tabla 3.2. La sensibilidad se calculó como el cociente entre el valor final de resistencia (R_f ; $t = 15$ min) y el valor inicial (R_i ; $t = 10$ min), dichos valores corresponden al ingreso de CO₂ y luego de transcurridos 5 min del mismo respectivamente.

Tabla 3.2 Resistencia de lámina (R_{sh}) y sensibilidad (R_f/R_i) de las películas frente a CO₂.

Película	$R_{sh} / \Omega/sq$	R_f/R_i
ZN	46 M	0.927
ZN-P	14.3 M	0.947
ZC	104 M	1.015
ZC-P	259 M	1.025
ZA	1,28 k	0.994
ZA-P	710 k	0.989

3.4.2 Respuesta eléctrica a luz UV

La respuesta eléctrica a luz UV (máx. de emisión 365 nm) de las películas ensayadas se muestran en la Figura 3.13 como corriente normalizada en función del tiempo durante períodos de iluminación seguidos de períodos de oscuridad de 3 min, respectivamente.

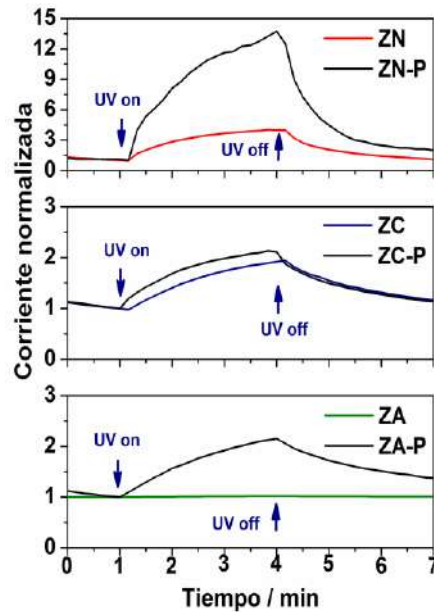


Figura 3.13: Respuesta eléctrica a la luz UV de películas de ZnO.

Se puede corroborar que la corriente normalizada aumenta rápidamente en los primeros segundos de exposición a la luz ultravioleta y luego lo hace lentamente con tendencia a estabilizarse en un valor máximo. Este aumento de corriente se debe a la liberación de portadores de carga en la banda de conducción del ZnO debida a la luz. A medida que pasa el tiempo, la corriente tiende a estabilizarse en un valor constante, que observamos como una meseta cercana al tiempo máximo de exposición de luz. Este valor constante se debe a un equilibrio entre la generación y recombinación de portadores de carga. La corriente normalizada en estado estable es una medida de la sensibilidad de la película a la luz ultravioleta. Cuanto mayor sea la corriente normalizada en estado estable, mayor será la sensibilidad de la película [33,34].

En este caso, para la película ZN la corriente normalizada en estado estable llega al valor cercano de 4, mientras que para la muestra ZN-P el valor de corriente normalizada

alcanza 14.5, denotando una gran diferencia de sensibilidad a luz UV cuando se agrega PEG. Para las películas ZC y ZC-P la corriente normalizada alcanza valores similares, aproximados de 2. Estos valores indican que ambas muestras son levemente sensibles a la luz UV y tienen comportamientos similares. Por último, para el caso de las películas ZA y ZA-P se ve una clara diferencia al agregar PEG dado que la película ZA no presenta sensibilidad frente a luz UV y al agregar PEG, la película ZA-P llega a valores similares que los obtenidos para las películas ZC y ZC-P.

También se puede observar que la corriente normalizada en estado oscuro es relativamente baja para todas las películas. En este sentido, dicha corriente es la que fluye a través de la muestra en ausencia de luz. Una baja corriente en oscuridad es beneficioso para las aplicaciones de fotoconductividad. Este gráfico además puede brindar más información acerca de las películas obtenidas, la pendiente de cada curva en los primeros minutos después de la exposición UV puede utilizarse para estimar la tasa de generación de portadores de carga como así también la forma de cada curva puede utilizarse para identificar mecanismos de recombinación de portadores de carga.

En la Tabla 3.3 se detallan los resultados de las mediciones de resistencia junto a otros parámetros evaluados. Se destaca un notable cambio en la resistencia de lámina R_{sh} al cambiar de precursor, evidenciándose un rango de cinco órdenes de magnitud entre los diferentes precursores, que variaron desde 1.28 k Ω hasta 259 M Ω .

Las propiedades eléctricas de los cerámicos policristalinos están influenciadas por las barreras de potencial en los límites de los granos. Al emplear el precursor cloruro de cinc, la microestructura de la superficie resulta en gran cantidad de granos columnares con pocos puntos de contacto entre ellos, en consonancia con las imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM descritas en la sección 3.3.2. Por lo tanto, las películas derivadas de este precursor, es decir, ZC y ZC-P, exhibieron mayor resistividad y valores más bajos de corriente en oscuridad I_d . Por el contrario, al emplear acetato de cinc como precursor, se observó un aumento de en la densidad de portadores de carga, lo que resultó en corrientes de oscuridad más altas y resistencias de lámina bajas.

Finalmente se calculó la fotosensibilidad como la relación entre la corriente bajo iluminación UV (I_{UV}) y en oscuridad (I_d). En este contexto, se registraron los valores más

sensibles a la luz UV para las muestras ZN y ZN-P, siendo esta última la que experimentó el mayor incremento porcentual de corriente al exponerse a la luz UV, aumentando más de diez veces su valor inicial.[32]

Tabla 3.3: Resistencia de lámina (R_{Sh}), valores de corriente en oscuridad (I_d) y bajo iluminación UV (I_{UV}), sensibilidad (I_d / I_{UV}) y magnitud del incremento de corriente (ΔI) de películas de ZnO como sensores de luz UV.

Película	R_{Sh} / Ω	$I_d / \mu A$	$I_{UV} / \mu A$	I_d / I_{UV}	$\Delta I / \%$
ZN	46 M	1,43	5,72	4,0	300
ZN-P	14,3 M	0,84	10,93	13,0	1200
ZC	104 M	0,236	0,469	1,98	98
ZC-P	259 M	0,15	0,32	2,13	113
ZA	1,28 k	0,934	0,957	1,02	2
ZA-P	710 k	72	155	2,15	115

M = 10⁶; k = 10³

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

En este trabajo se prepararon películas de ZnO por *spray-pyrolysis* a partir de tres precursores diferentes: nitrato de cinc, cloruro de cinc y acetato de cinc. Los resultados obtenidos muestran que las películas presentan propiedades similares, independientemente del precursor utilizado. En particular, todas las películas son transparentes, homogéneas y presentan una estructura de wurtzita.

La adición de PEG en la solución precursora no modificó significativamente la estructura cristalina de las películas. Sin embargo, sí modificó la microestructura de las películas ZN y modificó su respuesta eléctrica. Las películas con PEG presentan una menor resistencia eléctrica en presencia de CO₂, así como en presencia de luz UV, en comparación con las películas ZN sin PEG.

La respuesta eléctrica de las películas de ZnO a la exposición de CO₂ mostró que las películas de ZnO porosas sintetizadas empleando nitrato presentaron una mayor sensibilidad a la concentración de CO₂ que las películas densas. Esta diferencia en la respuesta eléctrica puede atribuirse a la mayor área superficial y a la presencia de defectos en la estructura de las películas.

En general, los resultados obtenidos en este proyecto final sugieren que las películas de ZnO preparadas por *spray-pyrolysis* y con la adición de PEG como agente espumante a las soluciones, pueden ser útiles en sensores de gases o luz UV, destacándose sobre el resto las preparadas a partir de nitrato de cinc.

CAPÍTULO 5

TRABAJO FUTURO

Se plantean diversas líneas de investigación con el objetivo de mejorar y ampliar el alcance de los dispositivos sensores basados en películas delgadas de ZnO. Entre los principales puntos a abordar se encuentran:

- Estudio del efecto de otros parámetros de síntesis: Se plantea investigar cómo diferentes variables, como la temperatura de deposición, el flujo de gas y la presión, influyen en las propiedades de las películas. Esto implicará la realización de experimentos sistemáticos, variando estos parámetros y caracterizando las películas resultantes para comprender mejor su comportamiento.
- Evaluación del impacto de la concentración de PEG: Se propone analizar cómo la concentración de PEG afecta al tamaño del grano, la estructura cristalina y la respuesta eléctrica de las películas. Esto ayudará a determinar la concentración óptima de PEG para maximizar las propiedades sensoras de las películas.
- Evaluación de la respuesta a otros gases: Se propone ampliar el espectro de las aplicaciones de los dispositivos sensores investigando la respuesta de las películas a otras sustancias gaseosas, como el monóxido de carbono (CO) y el óxido nitroso (NO). Esto requerirá diseñar y realizar pruebas específicas para cada gas de interés.
- Continuación en la optimización del modelado 3D: Se plantea seguir trabajando en la optimización del modelado tridimensional de los sensores de gas, con el fin de mejorar su eficiencia y precisión en la detección de gases.
- Aumento de la temperatura de la película del sensor: Estudiar la posibilidad de aumentar de manera controlada la temperatura de la película del sensor durante las mediciones de gas. Esto se puede lograr mediante el diseño de un sistema de calentamiento integrado en el sensor o en su entorno cercano. Este enfoque permitirá la detección de gases con mayor precisión y selectividad, especialmente en condiciones de baja concentración o en entornos de temperaturas variables. Se proponen diferentes métodos de calentamiento, como resistencias calefactoras integradas en el sustrato o en capas adyacentes

a la película de ZnO, así como la posibilidad de controlar la temperatura con precisión utilizando dispositivos de control termostático.

- **Mantenimiento y limpieza del sensor:** Se propone describir un procedimiento básico de limpieza y mantenimiento de los sensores utilizando temperaturas controladas. Esto puede incluir el calentamiento del sensor a una temperatura específica durante un periodo de tiempo determinado para eliminar cualquier residuo o contaminante que pueda afectar su rendimiento. Se destaca la importancia de este ítem para garantizar mediciones precisas y consistentes a lo largo del tiempo.

Anexo I - Soluciones de Precursores

En un esfuerzo por optimizar la respuesta eléctrica a la exposición al CO₂, se estudiaron varias formulaciones, las cuales se detallan en la Tabla 6.1, y se seleccionaron las óptimas. El criterio principal para determinar su idoneidad se centró principalmente en asegurar la completa disolución de la sal en la solución. Esto se debe a que, para ser utilizado en la técnica de *spray-pyrolysis*, es imprescindible que no haya partículas sólidas que puedan dañar el aerógrafo y generar defectos en la película. Una vez garantizada la disolución completa, se procedió a medir la respuesta eléctrica de las películas fabricadas. Aquellas que mostraron las mayores variaciones porcentuales se seleccionaron y, si era posible, se preparó una versión mejorada. Por ejemplo, en el caso de las formulaciones de acetato de cinc, se eligieron las específicas mencionadas en el trabajo final previamente, aunque inicialmente se evaluaron un total de 5 formulaciones. Además, se intentó incorporar nanopartículas de cobre con la esperanza de aumentar la conductividad, pero lamentablemente no arrojaron resultados satisfactorios, por lo que fueron descartadas del estudio.

Tabla 6.1. Soluciones de Zn

Muestra	Solución	Observaciones
1	Acetato de cinc (4g) + 60 ml Alcohol (99,5%) +6 ml Acetilacetona + 7 gotas de PEG (400)	Resistencia medida aproximada = 5 k Ω
2	Acetato de cinc (4g) + 60 ml Alcohol (99,5%) +6 ml Acetilacetona + 14 gotas PEG (400)	Resistencia medida aproximada = 23 k Ω
3	Nitrato de cinc (6g) + 60 ml Alcohol (99.5%) +1 ml Acetilacetona	Resistencia medida aproximada = 400 M Ω
4	Nitrato de cinc (6g) + 60 ml Alcohol (99.5%) +1 ml Acetilacetona + 14 gotas PEG (400)	Resistencia medida aproximada = 320 M Ω
5	Cloruro de cinc (5g) + 60 ml Alcohol (99,5%) +1.5 ml Acetilacetona	Resistencia medida aproximada = 240 M Ω
6	Cloruro de cinc (5g) + 60 ml Alcohol (99,5%) +1.5 ml Acetilacetona + 14 gotas PEG (400)	Resistencia medida aproximada = 192 M Ω

7	Acetato de cinc (4g) + 40 ml Alcohol (99,5%) +4 ml Acetilacetona	Resistencia medida aproximada = 1.8 k Ω
8	Acetato de cinc (6g) + 60 ml Alcohol (99,5%) +6 ml Acetilacetona	Resistencia medida aproximada = 0.45 k Ω
9	Acetato de cinc (8g) + 80 ml Alcohol (99,5%) +8 ml Acetilacetona	Resistencia medida aproximada = 714 k Ω
10	Acetato de cinc (8g) + 80 ml Alcohol (99,5%) +8 ml Acetilacetona + 14 gotas PEG (400)	Resistencia medida aproximada = 340 Ω
11	Acetato de cinc (4g) + 40 ml Alcohol (99,5%) +4 ml Acetilacetona + 5 gotas de PEG (400)	
12	Acetato de cinc (4g) + 40 ml Alcohol (99.5%) + 1.80 gr Ácido cítrico alimenticio	No se logró disolver
13	Acetato de cinc (6g) + 60 ml Alcohol (99.5%) + 1.80 gr Ácido cítrico alimenticio	No se logró disolver
14	Cloruro de cinc (2.5g) + 40 ml Alcohol (99,5%) +1 mL Acetilacetona	No midió
15	Acetato de cinc (8g) + 80 ml Alcohol (99,5%) + 13 ml Acetilacetona + 14 gotas de PEG (400) + 3 ml Nanopartículas de Cu	
16	Acetato de cinc (8g) + 80 ml Alcohol (99,5%) + 14.5 ml Acetilacetona + 14 gotas de PEG (400) + 3 ml Nanopartículas de Cu	

Anexo II – Análisis de la medición del tamaño de grano

Procedimiento general

Para estimar el tamaño de grano en la imagen SEM de la película ZA (Figura 3.6 a), se utilizó el siguiente procedimiento: se subdividió la imagen, trazando 4 líneas a lo largo y 4 líneas a lo ancho de la misma. Luego, se registró cuántos granos de material entraban de manera aproximada en cada línea. Una vez obtenidos estos valores, se estimó el tamaño como el promedio de los datos registrados teniendo en cuenta la relación entre la escala y el triple decímetro usado.

Tabla 6.2 Estimación de tamaños ZA

Imagen	ZA	Escala	1cm: 2 μm		
Línea horizontal	Nro. de granos	Largo total [cm]	Granos por cm	Tamaño [μm]	Promedio [nm]
1	27	7	3.85	0.519	519
2	27	7	3.85	0.519	
3	28	7	4	0.5	
4	26	7	3.71	0.540	
Línea vertical	Nro. de granos	Largo total [cm]	Granos por cm	Tamaño [μm]	Promedio [nm]
1	38	5,2	7.30	0.273	257
2	38	5,2	7.30	0.273	
3	42	5,2	8.07	0.248	
4	44	5,2	8.49	0.235	

Para el caso de la imagen inferior, ZA-PEG se realizó el mismo procedimiento y los resultados se detallan en la Tabla 6.3

Tabla 6.3 Estimación de tamaños ZA

Imagen	ZA-PEG	Escala	1cm: 2 μm		
Línea horizontal	Nro. de granos	Largo total [cm]	Granos por cm	Tamaño [μm]	Promedio [nm]
1	30	7	4.28	0.467	548
2	24	7	3.42	0.584	
3	24	7	3.42	0.584	
4	25	7	3.57	0.560	
Línea vertical	Nro. de granos	Largo total [cm]	Granos por cm	Tamaño [μm]	Promedio [nm]
1	50	5,2	9.61	0.208	224
2	44	5,2	8.46	0.236	
3	44	5,2	8.46	0.236	
4	48	5,2	9.23	0.216	

BIBLIOGRAFÍA

- [1]- A.J. Moulson, J.M. Herbert. *“Electroceramics. Materials-Properties-Applications”*. Chapman & Hall, Cambridge, 1990.
- [2]- *“Introducción a la Electrocerámica”*. CYTED, Madrid 2003.
- [3]- J. K. Saha, R. N Bukke, N. N. Mude, J. Jang, *“Scientific Reports”*, 10 (2020) 8999.
- [4]- C. H. Ahn, S. H. Kim, S.W Cho, M.G. Yun, H.K. Cho. *“Phys. Status Solidi”*, 8 (2014) 328.
- [5]- L. Guo, H., Zhang, D., Zhao, B., Li, Z., Zhang, M., Jiang, D., Shen.” *Sensors and Actuators”* B 166 (2012) 12.
- [6]- S.K. Shaikh, S.I. Inamdar, V.V. Ganbavle, K.Y. Rajpure, J. *“Alloys Compd”*, 664 (2016) 242.
- [7]- Shaivalini Singh, Si-Hyun Park, *“Superlattices and Microstructures”* 86 (2015) 412.
- [8]- S.V. Mohite, K.Y. Rajpure, *“Optical Materials”* 36 (2014) 833–838.
- [9]-H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, W. W.-N. B. Paretzkin, L. Ettliger, and C. Hubbard, *“ZnO reference for bragg peak position and net constants,”* Powder Diffraction, vol. 1, no. 2, p. 76, 1986. ix, 3, 4
- [10]- R. M. Pasquarelli and et al, *“Solution processing of transparent conductors: From flask to film,”* Chemical Society Reviews, vol. 40, pp. 5406–5441, 2011.ix, ix, 1, 2, 4, 8, 17, 20, 21
- [11]-Y.-W. Heo, F. Ren, D. P. Norton, *Gas, chemical and biological sensing with ZnO*, in *“Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Processing, properties and applications”*. C. Jagadish and S. Pearton Eds. Elsevier (2006) Amsterdam
- [12]- R. Parra, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, and F. Martín, *“Spray-grown highly oriented antimony-doped tin dioxide transparent conducting films,”* Journal of the European Ceramic Society, vol. 40, no. 4, pp. 1361 – 1367, 2020. 6
- [13]- Wang C, Yin L, Zhang L, Xiang D, Gao R. *“Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors”*. Sensors.2010; 10(3): 2088-2106.
- [14]- N. Barsan, U. Weimar, *“Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors”*, Journal of Electroceramics, 7, 143-167, 2001.
- [15]- Noboru Yamazoe, *“Toward innovations of gas sensor technology, Sensors and Actuators B: Chemical”*, Volume 108, Issues 1–2, 2005, Pages 2-14, ISSN 0925-4005.
- [16]- K. Sahner, H. L. Tuller, *“Novel deposition techniques for metal oxide: Prospects for gas sensing.”* J. Electroceram. 24 (2010) 177–199.
- [17]-Nikolic MV, Milovanovic V, Vasiljevic ZZ, Stamenkovic Z. *“Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application”*. Sensors. 2020; 20(22):6694.
- [18]-Shivani Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, Kapil Sood, *“A review on environmental gas sensors: Materials and technologies”*, Sensors International, Volume 2, 2021, 100116, ISSN 2666-3511.
- [19]-E.A. Villegas, *“Desarrollo de películas cerámicas nano y micro estructuradas aplicadas a dispositivos electrónicos”*,2020.
- [20]-Dainus Perednis and Ludwig J. Gauckler *“Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis”* Journal of Electroceramics, 14,103-111,2005
- [21]-<https://www.zeiss.com/microscopy/es/productos/sem-fib-sem/fib-sem/crossbeam.html>
- [22]- Hodoroaba, V.-D.,” *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in Characterization of Nanoparticles”*. 2020, Elsevier. p. 397-417.
- [23]-Electrónica., U.d.M.S.d.M., *“Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS), Conceptos básicos”*.
- [24]-F.Schipani, E.A. Villegas, L.A. Ramajo ,R.Parra. *“Zinc oxide thin films for a room temperature dual carbon dioxide and carbon monoxide sensor.”* J Mater Sci: Mater Electron (2023) 34:1092

- [25]-Shaikh, S. K., Inamdar, S. I., Ganbavle, V. V., & Rajpure, K. Y. "Chemical bath deposited ZnO thin film-based UV photoconductive detector". *Journal of Alloys and Compounds*, (2016),664, 242–249.
- [26]-P. Zhang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Wang, and H. Zhang, "Highly efficient photodetectors based on Al-doped ZnO thin films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 18, pp. 12886-12892, 2017.
- [27]-Dewi, L; Somantri, Y (2018). "Wireless Sensor Network on LPG Gas Leak Detection and Automatic Gas Regulator System Using Arduino". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 384(), 012064–. doi:10.1088/1757-899X/384/1/012064
- [28]-Ghanbari Shohany, B., Motevalizadeh, L. & Ebrahimizadeh Abrishami, M. "Investigation of ZnO thin-film sensing properties for CO₂ detection: effect of Mn doping". *J Theor Appl Phys* 12, 219–225 (2018).
- [29]-Prasad S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique". *Materials Chemistry and Physics* 59, 185-198, 1999
- [30]-Rumble, J.R., Jr., Bickham, D.M. and Powell, C.J. "The NIST x-ray photoelectron spectroscopy database". *Surf. Interface Anal.*, 19: 241-246 (1992)
- [31]-Solís, D., Peinado, J.J., Ramos-Barrado, J.R., Parra, R. et al. "Tin dioxide transparent films sprayed from different precursors for supercapacitor current collectors". *Appl. Phys. A* 128, 194 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05337-y>
- [32]-E.A. Villegas, L.A. Ramajo, M.E. Lere, M.S. Castro, R. Parra, "UV-response of aluminum-doped zinc oxide transparent films with different microstructures and electrical properties", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 121, (2021).
- [33]- Y. Zhou, M. Zhang, X. Liu, X. Zhang, and Y. Wang, "High photo-to-dark current ratio in ZnO thin films with ZnGaO₂ co-doping," *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 275-280, 2019.
- [34]-S.-C. Lee, C.-H. Kim, and H.-J. Sohn, "Effect of annealing temperature on the photo-to-dark current ratio of ZnO thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 22, p. 225702, 2020.