

SENSORES DEL GAS CO EN PELÍCULA DELGADA DE $\text{SnO}_2:\text{Cu}$

S. Tirado Guerra^{*}, F.E. Sánchez Zacate

**Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, U.P. "A.L.M.", San Pedro Zacatenco, C.P. 07738, México D. F., México*

E-mail: tirado@esfm.ipn.mx; salvador_tig@yahoo.com.mx

Películas delgadas de $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ con diferentes espesores, se depositaron sobre sustratos de vidrio soda-lime y prepararon por el proceso de Sol-Gel e inmersión repetida. Se estudian las propiedades de sensado de dichas películas al gas CO para el rango de 0-200 ppm en la concentración del gas y operando a temperaturas de 23, 100, 200 y 300°C. Películas puras de SnO_2 preparadas fueron modificadas superficialmente con 1, 3, 5 y 10 capas del catalizador Cu ($\text{SnO}_2:\text{Cu}$) con el propósito de estudiar el efecto sobre la capacidad de sensado del gas CO por parte de las películas $\text{SnO}_2:\text{Cu}$. Empleando los cambios en las propiedades eléctricas de las películas con la incorporación de las diferentes capas de cobre y condiciones experimentales, se evalúan las modificaciones de sensado del gas CO. Para complementar el estudio, se realizó una caracterización de la morfología superficial de las películas por MEB y por MFA, igualmente se estudió la estructura de las mismas, y sus propiedades eléctricas y ópticas.

Palabras clave: Sensores de gas, películas delgadas, óxidos metálicos, Sol-Gel

INTRODUCCIÓN

El óxido metálico SnO_2 es un semiconductor tipo n de banda directa y ancha con 3.6 eV, es abundante, no tóxico y de bajo costo, que presenta múltiples aplicaciones. Gases como CO, CO_2 , NO, NO_x , H_2 , CH_4 , C_3H_8 , LPG, tanto reductores como oxidantes, gases venenosos unos, combustibles y explosivos otros, se encuentran en el hogar, la industria, en el medio automotriz, se podrían detectar con películas de SnO_2 . Sensores de óxidos semiconductores puros y sensores dopados [1-21] se fabrican con el empleo de varias técnicas, con el fin de mejorar la respuesta al sensado de gases. Películas puras de SnO_2 y ZnO , así como modificadas con metales nobles, Pd, Pt, Au, Ag, Cu, se emplean como sensores de gases [2,8-11,13-17]; sensores de CO en base a películas de ZnO:F:Al preparadas por Sol-Gel y la técnica de inmersión repetida [19], así como de propano a base de películas de ZnO:Cr , preparados por rocío químico [13] se han reportado previamente.

En este trabajo, se prepararon películas delgadas de SnO_2 e impurificadas superficialmente con 0, 1, 3, 5 y 10 capas de Cu como catalizador, por el proceso de Sol-Gel y la técnica de inmersión

repetida, en un equipo hecho en casa que se controla automáticamente con una PC. Películas puras de SnO₂ y las modificadas con Cu, se caracterizaron y probaron como sensores del gas CO; dos series de películas SnO₂ a 100 y 200 nm en espesor, aproximadamente, mismo que se modifica con las diversas capas de Cu. Se emplearon para la concentración del gas 0, 1, 5, 50, 100, 200 ppm. Las temperaturas de operación de los sensores fue: 23, 100, 200 y 300°C. Los resultados obtenidos para la respuesta S de una selección de sensores, y su caracterización se presenta en este estudio.

EXPERIMENTAL

Síntesis y crecimiento de películas

A partir de tetracloruro de estaño cinco aguas, SnCl₄·5H₂O, se preparó una solución al 0.2M en 200 ml de 2-metoxietanol [CH₃OCH₂CH₂OH] y 2.47 ml de monoetanolamina, [CH₃OCH₂CH₂OH], estabilizador de la solución, en relación 1:1 con la sal de estaño (14.02 g) a temperatura ambiente. La solución fue agitada magnéticamente por 1hr en un matraz, hasta obtener una solución transparente. El sol se guardó en la sombra por siete días, siendo el tiempo de envejecimiento. A partir del sol se prepararon sobre sustrato soda-lime dos series de películas, por inmersión repetida: la serie de películas a 3 inmersiones, esto es, de espesor 100 nm, consistió de 10 películas de SnO₂. Otra serie de 10 películas a 5 inmersiones y espesor 200 nm, aproximadamente fueron depositadas sobre dichos sustratos; se empleó una rapidez de extracción del sustrato de 3.27 cm/min; después de cada inmersión se practica un proceso de secado por 10 min. a 250°C, para evaporar solventes. Igualmente se preparó una solución de baja concentración (0.024M) de CuCl₂·2H₂O en 200 ml de etanol [CH₃CH₂OH] y se agitó 1hr, se reposó por siete días. Dicho sol se utilizó para modificar superficialmente con capas de Cu como catalizador, la superficie de las películas SnO₂. Para la serie de películas a tres inmersiones, se depositaron varias capas de cobre, cuya notación es Sn3Cn, con n = 0, 1, 3, 5 y 10. Para la serie de películas a cinco inmersiones, se depositaron igualmente varias capas de cobre, cuya notación es Sn5Cn, con n = 0, 1, 3, 5 y 10. El cero significa películas puras. No se da tratamiento térmico final a las películas.

Tabla 1 Espesores de películas

Muestra	Inmersiones en SnO ₂	Inmersiones en Cu	Espesor (nm)
Sn3C5	3	5	138
Sn3C10	3	10	180
Sn5C5	5	5	240
Sn5C10	5	10	282

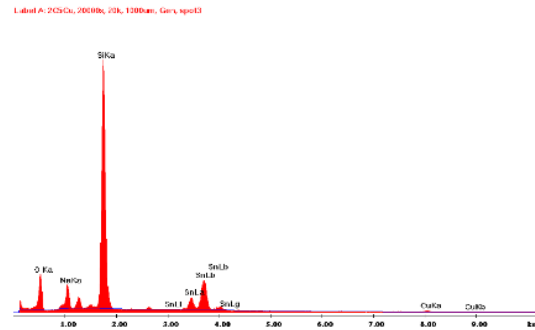


Fig. 1 Análisis EDS.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Difracción rayos X

Los patrones de difracción (DRX) de las series de películas a tres y a cinco inmersiones SnO₂ y las depositadas con varias capas de cobre, se presentan en las Figs. 2 y 3, respectivamente. Se usó un difractómetro de rayos X, marca GBC, modelo MMA con la línea K α de cobalto, $\lambda = 0.17889$ nm, de 10 a 90° en 2 θ . Los picos de difracción en 37° y en 79° se asocian a los planos (111) y (222) respectivamente, según tarjeta cristalográfica (50-1429) (red cúbica) corresponden al SnO₂ y el de la posición 34.4° en 2 θ , al plano (110) corresponde a Cu₂O según tarjeta cristalográfica (78-2076). De los patrones DRX y fórmula conocida de Scherrer se encuentra un tamaño de cristal entre 47 y 83 nm; la distancia interplanar correspondiente al pico (111) es de 0.281 nm.

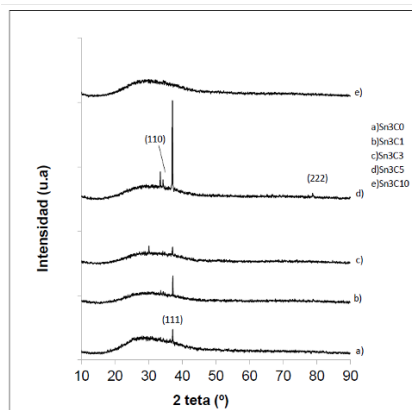


Fig. 2 Patrones DRX muestras Sn3Cn.

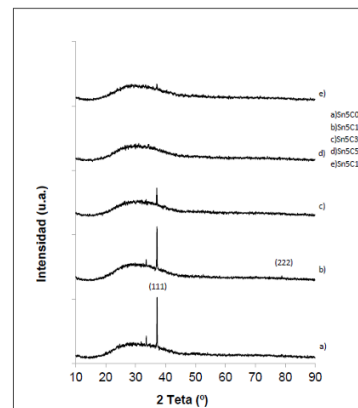


Fig. 3 Patrones DRX muestras Sn5Cn.

Microscopía electrónica de barrido MEB

El estudio de MEB realizado a las muestras SnO₂ puras y con capas de Cu, se llevó a cabo en un microscopio XL FEG/SIRION marca FEI y en un SEM Quanta 3D FEG (FEI); la composición de las películas se determinó por dispersión de energía de rayos X (EDS) con equipo periférico del microscopio. La composición representativa de las muestras se presenta en el espectro EDS de la Fig. 1: el Na y el Si son componentes del sustrato y los de la película Sn5C5 son el O, Sn y el Cu con un 0.9 at. % acumulado, debido al proceso repetido en el depósito. Para películas SnO₂ a tres inmersiones con 0, 3, 5 y 10 capas de Cu, micrografías representativas se muestran en la Fig. 4(a, b, c). Se pueden observar películas homogéneas donde no se definen los granos, sólo algunas depresiones con diámetro aproximado de una micra; es la micrografía de la muestra Sn3C10 (que no se muestra) donde se definen irregularidades y formación de aglomerados de granos, que de acuerdo al análisis por EDS corresponden a crecimientos de Cu. Para películas SnO₂ a cinco inmersiones con 0, 1, 3, 5 y 10 capas de Cu, micrografías representativas se presentan en la Fig. 5(a, b, c). Las micrografías lisas y homogéneas en las Figs. 4 y 5 corresponden, a muestras: Sn3C0, Sn3C3 y Sn3C5 y Sn5C0, Sn5C3 y Sn5C5, respectivamente. En micrografías con varias capas de Cu (no mostradas) se observan formaciones de cúmulos granulares no distribuidos de manera uniforme sobre la superficie de las películas.

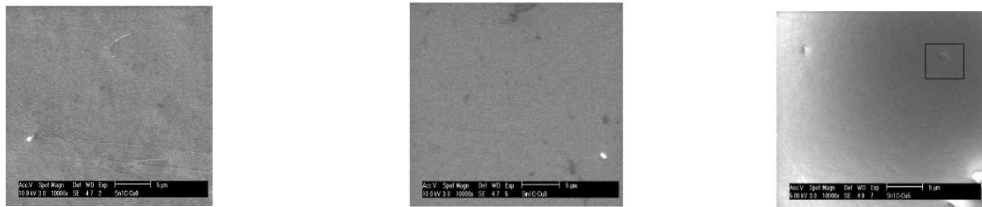


Fig. 4(a, b, c) ver texto.

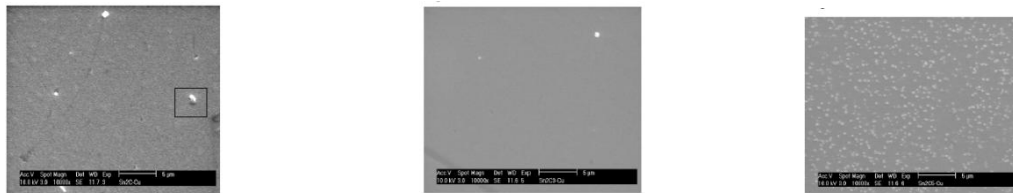


Fig. 5(a, b, c) ver texto.

Microscopía electrónica de fuerza atómica MFA

La morfología MFA de las películas se registró en un equipo Innova Scanning Probe Microscope (Veeco) usando el modo de contacto, y punta de Si (Ultralever) con constante elástica de 0.26 N/m

a la frecuencia de resonancia de 40 kHz. La morfología de las películas representativas SnO₂ a tres inmersiones y 0, 3 y 5 capas de Cu se muestran en la Fig. 6(a, b, c). La morfología superficial de las películas presenta la formación de granos y subgranos que en lo general tienen de 50 a 60 nm de diámetro. En películas puras y/o pocas capas de cobre los granos tienden a ser individuales, pero con el incremento de las capas de Cu van apareciendo aglomerados, como se observa en las imágenes Sn3C3 (b) y en otras no mostradas. Las imágenes MFA de las películas a cinco inmersiones se presentan en la Fig. 7(a, b, c). Formaciones granulares se pueden observar en esta serie de imágenes, con un tamaño de grano de 40 a 50 nm y además no hay formación de aglomerados, en lo general para esta serie de imágenes.

Para la aplicación como sensores de gas de estas películas se requiere evaluar de dichas micrografías los parámetros de rugosidad: R_q (raíz cuadrática promedio), R_a (promedio aritmético de las alturas absolutas) y $R_{máx}$ (altura entre puntos más altos y más bajos), en unidades de nm, respectivamente. La tabla 2 muestra dichos parámetros evaluados de las imágenes correspondientes, se incluyen datos de imágenes Sn3C0 y Sn5C10 con escalas diferentes. Se puede ver de los datos de rugosidad de las muestras Sn3C1, Sn3C5, Sn5C1, Sn5C3 y Sn5C5, que presentan una R_a menor a 1.18 nm por lo que son las menos rugosas. Las películas Sn3C3, Sn3C0 y Sn5C10 presentan una rugosidad R_a entre 4 y 10 nm. Los parámetros R_q y R_a quedan definidos por las siguientes expresiones, respectivamente.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}} ; \quad R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |z_j|$$

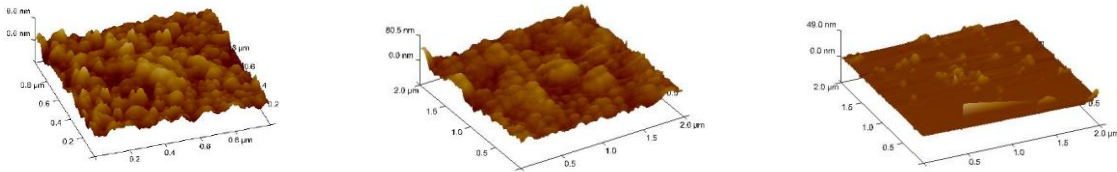


Fig. 6(a, b, c) ver texto.

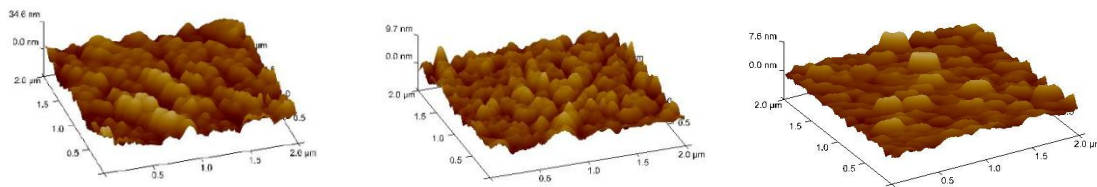


Fig. 7(a, b, c) ver texto.

Tabla 2 Rugosidad de las películas Sn3Cn y Sn5Cn

Película	R _q (nm)	R _s (nm)	R _{máx} (nm)
Sn3C0	1.15	0.91	7.84
Sn3C1	1.37	1.11	8.39
Sn3C3	8.24	6.58	65.80
Sn3C5	1.77	0.82	48.50
Sn3C10	13.10	10.5	75.00
Sn5C0	5.19	4.18	32.50
Sn5C1	0.23	0.18	2.57
Sn5C3	1.44	1.17	8.81
Sn5C5	0.90	0.67	6.23
Sn5C10	56.90	45.70	327.00

Espectrofotometría UV-vis

Los espectros UV-vis de ambos tipos de muestras se registraron en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu modelo UV-2401PC de 300 a 1100 nm en longitud de onda a temperatura ambiente y como referencia se registró el espectro del sustrato soda-lime. Se muestra en la Fig. 8a el arreglo de UV-vis de las muestras a tres inmersiones, donde los espectros de las películas más delgadas presentan una transmitancia entre 80 y 90% con una lenta caída hacia el borde de absorción, alrededor 340 nm. De la parte lineal después del borde de absorción como se muestra en la Fig. 8a y al extrapolar al eje $h\nu$ (eV) de los fotones, en la gráfica $(h\nu\alpha)^2$ vs $h\nu$, se obtiene 3.9 eV para el ancho de banda del semiconductor, de banda directa. Igualmente se evaluaron los índices de refracción n de las películas entre 1.9 a 2.7 para los 400 nm en longitud de onda, rango de valores un poco mayor a lo que se reporta (Fig. 8b).

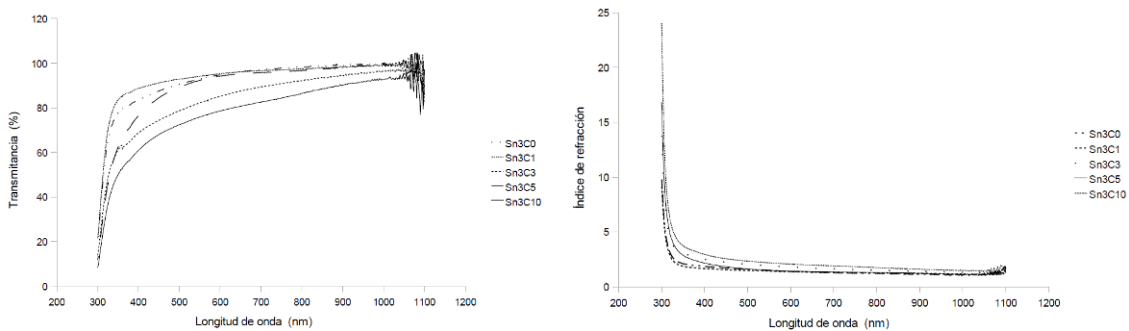


Fig. 8 (a) Espectros UV-vis y (b) Evaluación índice de refracción n de muestras Sn3Cn.

Propiedades eléctricas

La resistencia superficial de las películas tal y como se crecieron, se midieron con la técnica de cuatro puntas con un equipo Veeco BS0 a temperatura ambiente. Las muestras resultaron muy resistivas, con resistencia superficial del orden de $G\Omega$. Es hasta la realización de las pruebas de los sensores donde esta resistencia se modula y sus cambios se miden por dos puntas con un multímetro, estando la muestra a temperatura de trabajo.

Pruebas de sensores

Se desarrolla aplicación de las películas SnO_2 modificadas superficialmente con diversas capas de Cu como sensores de CO [13,21]. Para ello se mide tanto la resistencia superficial de las películas como su cambio por dos puntas, ante diferentes concentraciones del gas CO y varias temperaturas de operación para cada sensor. Si R_{0j} es la resistencia superficial a 23°C y R_{ij} es la resistencia medida para la i -ésima fila y j -ésima columna, ante las diferentes condiciones experimentales, la sensibilidad S respecto a la temperatura T , S_{Tij} , se evalúa: $S_{Tij} = R_{0j} / R_{ij}$. Similarmente, la sensibilidad S de las películas con la concentración C_n , se define por la razón: $S_{Cij} = R_{i0} / R_{ij}$ donde R_{i0} y R_{ij} son la resistencia de referencia a concentración 0 del gas en la i -ésima fila y las resistencias medidas para la j -ésima columna y la i -ésima fila.

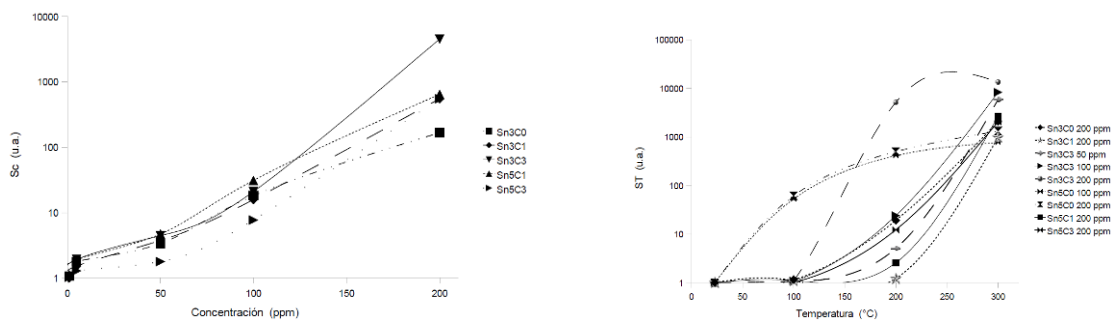


Fig. 9 (a) Gráficas S_C vs C_n de las mejores muestras y (b) Gráficas S_T vs T .

Se presentan las respuestas S_C a 300°C de Sn3C0, Sn3C1 y Sn5C1, Sn5C3, excepto Sn3C3 (200°C) que son los mejores sensores, se puede observar un comportamiento logarítmico lineal en la respuesta a partir de las 50 ppm en la concentración del gas CO y para temperaturas mayores a los 100°C (Fig. 9(a)). También se tiene que al aumentar las capas del catalizador Cu si hay un incremento en S_C con el número de capas, pero es el sensor Sn3C3 el de máxima respuesta, con 4518.34 a 200°C y 200 ppm, que baja su respuesta en forma brusca a los 300°C . Le sigue en respuesta el sensor Sn3C1 con 551.72 pero a 300°C y a 200 ppm. La respuesta de los sensores a 200

nm en espesor en orden, del Sn5C0 apenas alcanzó una respuesta de 4.2 a 300°C y 200 ppm; las respuestas de 643.52 y 551.39, para las mismas condiciones, correspondieron a los sensores Sn5C1 y Sn5C3, respectivamente. Los sensores Sn3C10 y Sn5C10 en ambas series no mostraron buena respuesta presentándose marginalmente en este trabajo.

En la Fig. 9(b) se presenta la respuesta S_T de los sensores con la temperatura a 300°C y 200 ppm, que resultó muy alta: se obtuvieron 2074, 982.75 y 13475 para los sensores Sn3C0, Sn3C1 y Sn3C3, respectivamente. Inclusive el sensor Sn3C3 respondió con una alta respuesta a 0 ppm, igualmente a 200°C y 200 ppm la respuesta fue de 5150.9. El sensor Sn5C0 presentó buena respuesta desde 0 ppm, alcanzando 1316.21 a 300°C y a 200 ppm, aunque si presenta buena respuesta a 200°C de operación. Los sensores Sn5C1 y Sn5C3 presentaron 2666.67 y 2035.71 de respuesta, respectivamente, a 300°C y a 200 ppm. Los resultados presentan sus particularidades. A partir de los 100°C se tiene una respuesta logarítmica lineal que da posibilidades a los sensores de aplicarse.

DISCUSIÓN

La aplicación de películas delgadas de SnO₂ tanto puras como impurificadas, en la detección de gases, depende de la morfología superficial, del tamaño de cristalito, de defectos y de vacancias de oxígeno [1-4]. El fenómeno de adsorción de especies de oxígeno, que atrapan y dispersan portadores libres de carga, y generan barreras de potencial y cambios de resistencia, modificando la banda de conducción en la superficie y entre las fronteras de granos, formando zonas pobres de portadores entre granos y en la superficie, generando un incremento en la resistencia. Una situación diferente se presenta, cuando la superficie de la película es expuesta a un determinado gas, donde las especies de oxígeno y el gas reaccionan y se liberan portadores libres de carga, mismos que disminuyen la resistencia en las películas [1-6].

El espesor en las películas es un parámetro que se refleja en la respuesta de éstas al gas CO. Las películas a 100 nm puras tienen una mayor área superficial y porosidad que las correspondientes a las de 200 nm en espesor, efectos posiblemente generados por la falta de tratamiento térmico final a alta temperatura. El sensor Sn3C0 da mejor respuesta que la del sensor Sn5C0. Las capas del catalizador tienen efectos diferentes en las películas delgadas, como sucede con el sensor Sn3C3, que posiblemente cuente con mayor área superficial (Rq 8.24 nm, Ra 6.58 nm), estados superficiales y porosidad, lo que facilita el anclaje de especies de oxígeno con lo que se llevan a cabo las reacciones con el gas CO; el resto de sensores presentan sus peculiaridades con sus propias respuestas. El efecto de la concentración del gas CO, que en general aumenta la respuesta del sensor con el incremento en la concentración, se refleja en los propios sensores. Sin embargo, es la temperatura T el parámetro que más influye en la respuesta de los sensores, con excepción del Sn3C3 que da la mejor respuesta a los 200°C y 200 ppm. El incremento en las capas del catalizador Cu no necesariamente mejora la respuesta.

CONCLUSIONES

El espesor en las películas SnO₂, es un parámetro que se refleja en la respuesta de éstas al gas CO. El sensor Sn₃CO da mejor respuesta que la del sensor Sn₅CO. Las capas del catalizador Cu, modificando superficialmente la superficie del sensor, surten mejor efecto en las películas de mayor espesor, como lo son los sensores Sn₅C1 y Sn₅C3, con excepción del sensor Sn₃C3 que resulta ser el mejor. Los sensores discutidos funcionan para detectar gas CO que responden a la concentración del mismo, pero sobre todo a la temperatura T de operación. El incremento en las capas del catalizador Cu, no necesariamente se refleja en una mejor respuesta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Z. Jie, H. Li-Hua, G. Shan, Z. Hui, Z. Jing-Gui, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 460.
- [2] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Sensors and Actuators B* 120 (2007) 551.
- [3] A.K. Mukhopadhyay, P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti, *Ceramics International* 26 (2000) 123.
- [4] S-K Song, J-S Cho, W-K Choi, H-J Jung, D. Choi, J-Y Lee, H-K Baik, S-K Hoh, *Sensors and Actuators B* 46 (1998) 42.
- [5] M. Suche, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* 515 (2006) 551.
- [6] M. Stamatakis, I. Fasaki, G. Tsonos, D. Tsamakias, M. Kompitsas, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1326.
- [7] Y. Matsushima, Y. Nemoto, T. Yamazaki, K. Maeda, T. Suzuki, *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 133.
- [8] W. Schmid, N. Bârsan, U. Weimar, *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 362.
- [9] B. Thomas, S. Benoy, K.K. Radha, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 404.
- [10] A. Kawahara, K. Yoshihara, H. Katsuki, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 17.
- [11] A. Srivastava, S.T. Lakshmikummar, A.K. Srivastava, Rashmi, K. Jain, *Sensors and Actuators B* 126 (2007) 583.
- [12] K. Sahner, D. Schonauer, M. Matam, M. Post, R. Moos, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 470.

- [13] A. Maldonado, S.A. Mallén-Hernández, J. Vega-Pérez, M. de la L. Olvera and S. Tirado-Guerra, *Revista Mexicana de Física S* 55 (1) (2009) 90.
- [14] S. Suh, Z. Zhang, W.K Chu, D.M. Hoffman, *Thin Solid Films* 345 (1999) 240.
- [15] L. Jianping, W. Yue, G. Xiaoguang, M. Qing, W. Li, H. Jinghong, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 111.
- [16] P.S. More, Y.B. Khollan, S.B. Dehpande, S.K. Date, R.N. Karekar, R.C. Aiyer, *Materials Letters* 58 (2003) 205.
- [17] Y.C. Lee, H. Huang, O.K. Tan, M.S. Tse, *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 239.
- [18] F. Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis and W. Estrada L., *Thin Solid Films, Issues 1-2* (2000) 138.
- [19] A. Maldonado, S. Tirado-Guerra, J.M. Cázares, M. de la L. Olvera, *Thin Solid Films* (2010) 1815.
- [20] M.K. Kennedy, F.E. Kruis, H. Fissan, H. Nienhaus, A. Lorke, T.H. Metzger, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 62.
- [21] Francisco E. Sánchez Zacate, *Tesis Licenciatura, ESFM-IPN* (2011).