



Películas Delgadas de SnO₂ Impregnadas con Cu.

SnO₂ Thin Films Impregnated with Cu.

S. Tirado Guerra* y J.M. Cázares R.

**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

Resumen.

Películas delgadas de SnO₂ impregnadas con Cu, con diferentes espesores, se depositaron sobre sustratos de vidrio soda-lime, empleando el proceso de sol-gel e inmersión repetida. El efecto del espesor de las películas y del número de capas de Cu sobre las propiedades para sensor gas CO, se estudia. Igualmente, se realizó una caracterización de la morfología superficial de las películas por MEB y por MFA, se estudió la estructura de las mismas, y sus propiedades eléctricas y ópticas. De las propiedades eléctricas de las películas se evaluó la respuesta sensora al gas. Las películas SnO₂ son materiales multifuncionales.

Palabras clave: Sol-gel, Sensores de CO, SnO₂, Películas delgadas.

Abstract.

SnO₂ thin films impregnated with Cu and different thicknesses were deposited on substrates of soda-lime, using the sol-gel process and dip repeatedly. The effect of films thickness and number of layers of Cu on the CO gas sensing properties were studied. Similarly, a characterization of the surface morphology of the films by SEM and AFM and their structure and their electrical and optical properties were performed. From the electrical properties of the films the sensing properties to the gas were evaluated. The SnO₂ films are multifunctional materials.

Keywords: Sol-gel, CO sensors, SnO₂, Thin films.

Introducción.

Gases como CO, CO₂, H₂, CH₄, C₃H₈, LPG, entre otros, reductores y oxidantes, se encuentran en diversos ambientes, son venenosos, combustibles o explosivos y se pueden detectar con películas delgadas de SnO₂ (Belmonte, 2006; Matsushima, 2003; Sahm, 2006; Thomas, 2008; Shinde, 2007; Stamataki, 2009; Song, 1998; Jie, 2006; Schmid, 2004). Los



óxidos semiconductores pueden ser sensores puros y/o dopados (Li, 1999; Kappler, 2001; Srivastava, 2007; Lee, 2008; Kawahara, 2000; Tamaki, 2008; More, 2003). Dichos sensores se fabrican por varias técnicas buscando mejorar su respuesta a los gases. Películas puras de SnO₂ y ZnO han sido empleadas como sensores de diversos tipos de gases (Wang, 2006; Wang 2006; Song 1998; Srivastava, 2007; Shinde, 2007; Stamataki, 2009), así como modificadas con metales nobles como Pd, Pt, Ag, Cu y otros (Schmid, 2004; Kappler, 2001; Navale, 2007; Maldonado, 2010; Maldonado, 2010; More, 2003; Sánchez, 2011).

Películas delgadas de SnO₂ modificadas superficialmente con 0, 1, 3, 5, 10, 15 y 20 capas de Cu como catalizador, se prepararon por el proceso sol-gel y la técnica de inmersión repetida, en equipo hecho en el Lab. Dos series de películas SnO₂:Cu a 100 y 230 nm en espesor y diversas capas de Cu, se crecieron. Las películas se probaron como sensores del gas CO a concentraciones de 0, 1, 5, 50, 100, 200 ppm. La temperatura 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 por diversas técnicas, se presenta en este estudio.

Experimental.

A partir de tetracloruro de estaño pentahidratado [SnCl₄·5H₂O], se preparó una solución al 0.2M en 200 ml de 2-metoxietanol [CH₃OCH₂CH₂OH] y 2.47 ml de monoetanolamina, [NH₂CH₂CH₂OH], estabilizador de la solución, en relación 1:1 con la sal de estaño. El sol se envejeció. Sobre sustrato soda-lime se depositaron dos series de películas delgadas SnO₂:Cu por inmersión repetida: S3-nCu, con n = 0, 1, 5, 10, 15, 20 capas de Cu a 100 nm de espesor y la serie S5-nCu, con n = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 capas de Cu, a 230 nm de espesor. La extracción del sustrato fue de 3.27 cm/min, se da un secado de 10 min. a 250°C, para evaporar solventes. Se preparó una solución de Cu [CuCl₂·2H₂O] en 200 ml de etanol [CH₃CH₂OH]. A las películas SnO₂ se depositaron capas de Cu como catalizador. Se aplicó un tratamiento térmico final a 250°C, 1hr.

Difracción rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la serie S5-nCu, se registraron en un difractómetro GBC, modelo MMA con radiación K α de Cu, $\lambda = 0.15406$ nm, técnica θ -2 θ . Se presentan en la Fig. 1(a, b, c) patrones de muestras S5-0Cu, S5-1Cu y S5-3Cu, con planos (111), (200) en posiciones $2\theta = 31.79$ y 36.88° , respectivamente, fase cúbica del SnO₂ (PDF 50-1429); los planos (110) y (101) con posiciones 26.61 y 33.89° , respectivamente, fase



tetragonal del SnO_2 (PDF 41-1445) en muestras S5-nCu, con $n = 5, 10, 15$ y 20 (Fig. 2(a, b, c, d)). De la fórmula $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ de Scherrer, resultó un tamaño de cristal entre 47 y 83 nm.

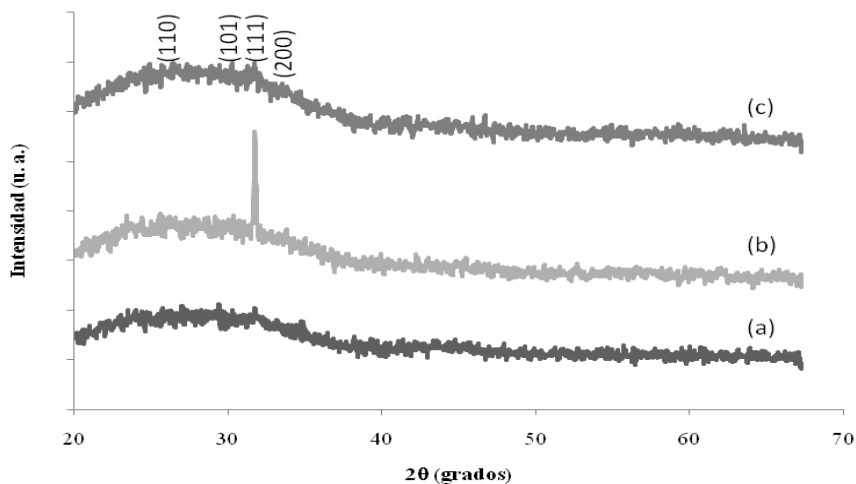


Fig. 1(a, b, c) RX S5-nCu, 0, 1, 3, ver texto

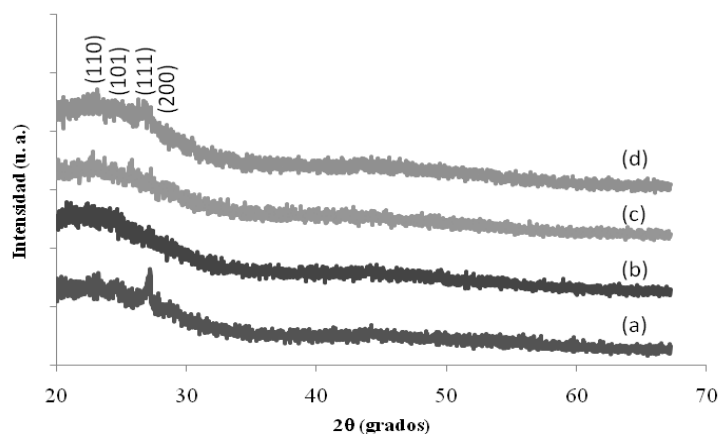


Fig. 2 (a, b, c, d) RX S5-nCu, 5-20, ver texto.

Microscopía electrónica de barrido MEB.

El estudio de MEB a las muestras SnO_2 se realizó en un microscopio XL FEG/SIRION (FEI) y por dispersión de energía de rayos X (EDS). La muestra S5-5Cu presentó Na y Si del sustrato y O, Sn y 1 at.% de Cu. Para películas S3-nCu a 3, 5 y 20 capas de Cu, las micrografías se muestran en la Fig. 3(a, b, c), respectivamente. La micrografía de la película S3-0Cu, presenta una morfología lisa y homogénea sin definición de granos, con burbujas, y precipitados de Sn. En la imagen de S3-3Cu (a), hay burbujas de diámetro 329 nm y pequeños crecimientos; el fondo de la micrografía (b) S3-5Cu hay granos finos y precipitados; en la Fig. 3(c) de S3-20Cu hay diferentes tipos de granos. Para la serie S5-nCu a 230 nm, Fig. 4(a, b, c): en (a) S5-3Cu agregados de 705 nm se presentan; para (b) de S5-5Cu,



granos de 183 y de 458 nm se definen y en la película S5-20Cu los granos son mayores y se forman poros (c) y espacios libres.

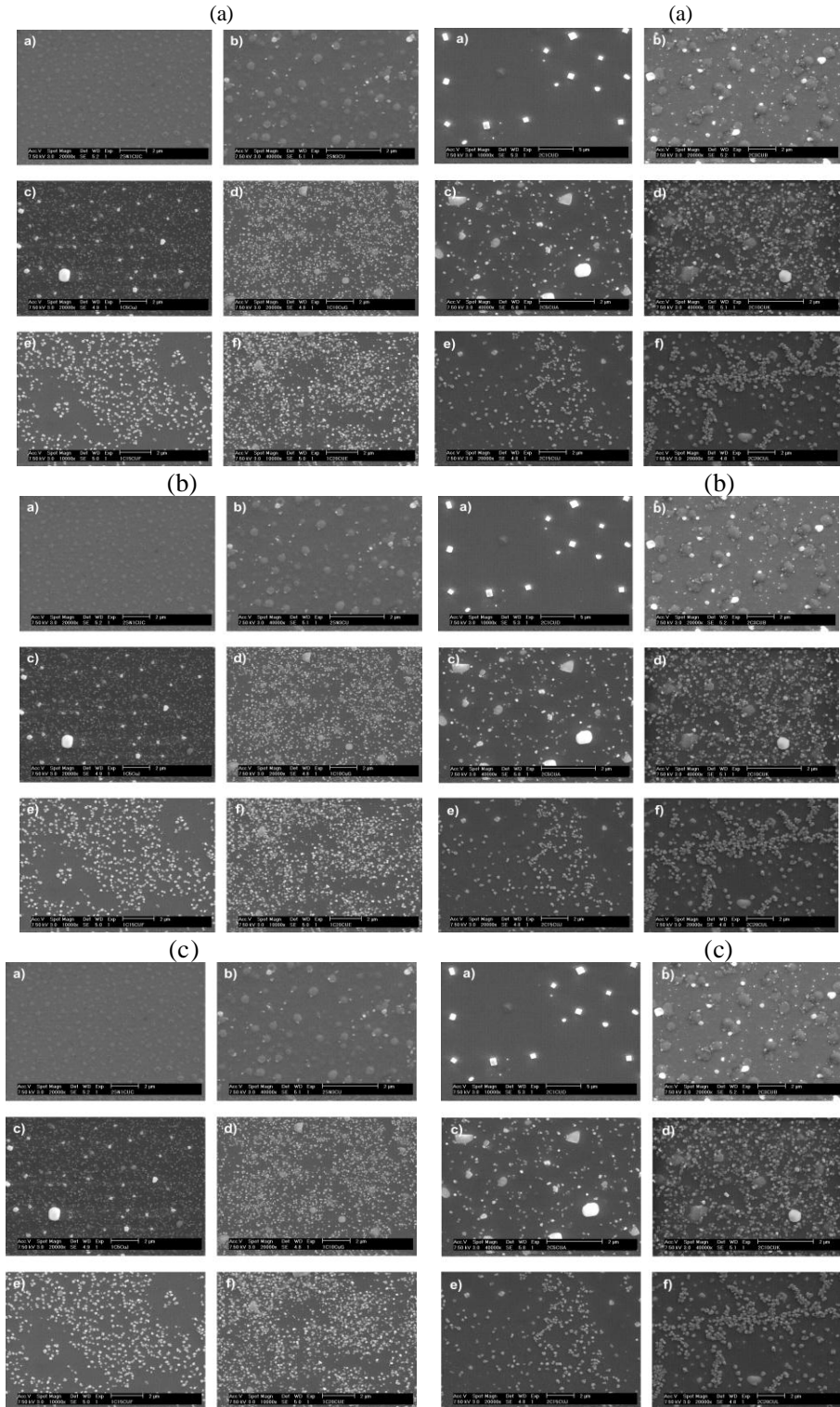


Fig. 3(a,b,c) MEB S3-nCu

Fig. 4(a,b,c) MEB S5-nCu



Microscopía electrónica de fuerza atómica MFA.

La morfología de las películas se registró en un equipo Innova Scanning Probe Microscope (Veeco) en modo de contacto. La morfología de las películas S3-nCu con 5, 10 y 20 Cu se muestran en la Fig. 5(a, b, c). Los parámetros de rugosidad resultaron entre 2.1 y 29.6 y de 1.6 a 23.7 nm para Rq y Ra, respectivamente. Las MFA son congruentes con MEB. Micrografías MFA de la serie S5-nCu se muestran, Fig. 6(a, b, c). En (a) S5-5Cu, fondo brumoso y plano con porosidades se definen; diferentes granos y distribución se presentan en (b) S5-10Cu; porosidad y granos finos no uniformes en (c) definen la mejor morfología de S5-20Cu, con parámetros de rugosidad menores.

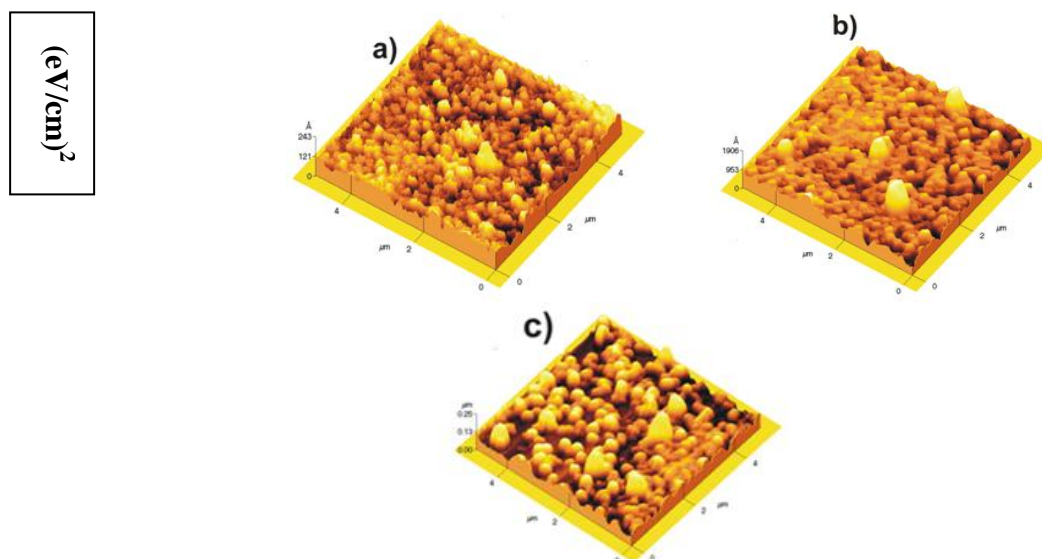


Fig. 5(a, b, c) MFA, morfología de las películas S3-nCu con 5, 10 y 20 Cu



(eV/cm)²

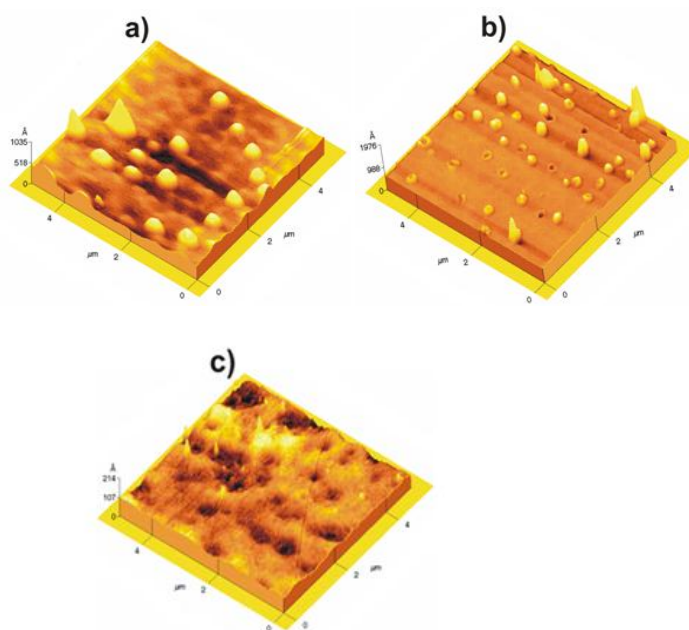


Fig. 6(a, b, c) MFA S5-nCu, ver texto.

Espectrofotometría UV-vis.

Los espectros UV-vis de muestras S3-nCu y S5-nCu se registraron en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu modelo UV-2401PC de 300 a 1100 nm en longitud de onda a temperatura ambiente y referencia el sustrato. Una T% entre 70 y 90% se registró y lenta caída del borde de absorción en 340 nm. Del gráfico $(h\nu\alpha)^2$ vs $h\nu$, al extrapolar al eje $h\nu$ (eV), se obtuvo para E_g 3.6 a 3.94 eV y para el índice de refracción n 3.04 y 3.93 a los 450 nm (Sánchez, 2011).

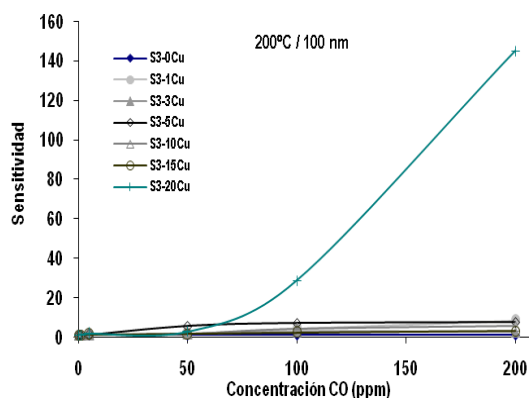
Propiedades eléctricas.

La resistencia superficial de las películas crecidas, 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 600 MΩ. Las pruebas de los sensores, en aire y en presencia del gas, la resistencia y sus cambios, se midieron por dos puntas con multímetro Keithley a temperatura de trabajo.

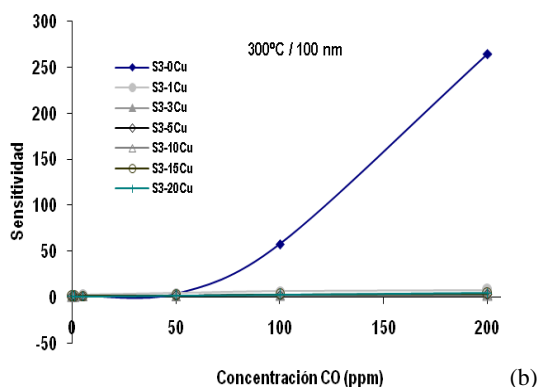


Pruebas de sensores.

La resistencia superficial de las películas y su cambio se midió por dos puntas, a concentración del gas CO y temperatura de operación. 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, la sensibilidad S_T respecto a la temperatura T , S_{Tij} , se evalúa: $S_{Tij} = R_{0j} / R_{ij}$. Similarmente, la sensibilidad S_C de las películas con la concentración C_n : $S_{Cij} = R_{i0} / R_{ij}$, 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 (Sánchez, 2011).

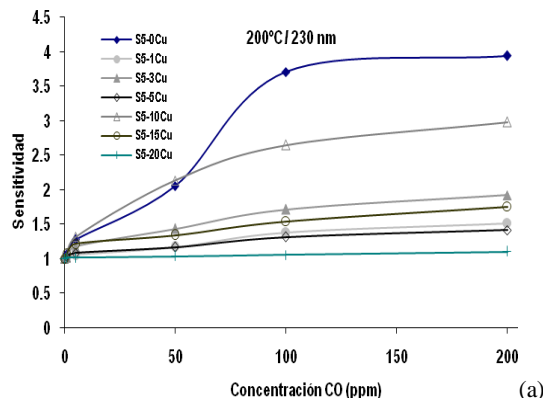


(a)

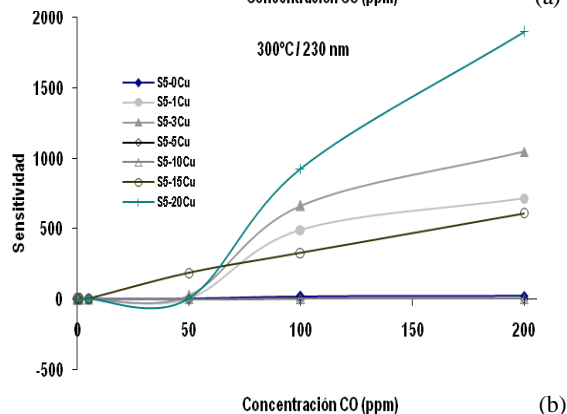


(b)

Fig. 7 (a,b) S_C vs C_n ; S3-nCu, ver texto.



(a)



(b)

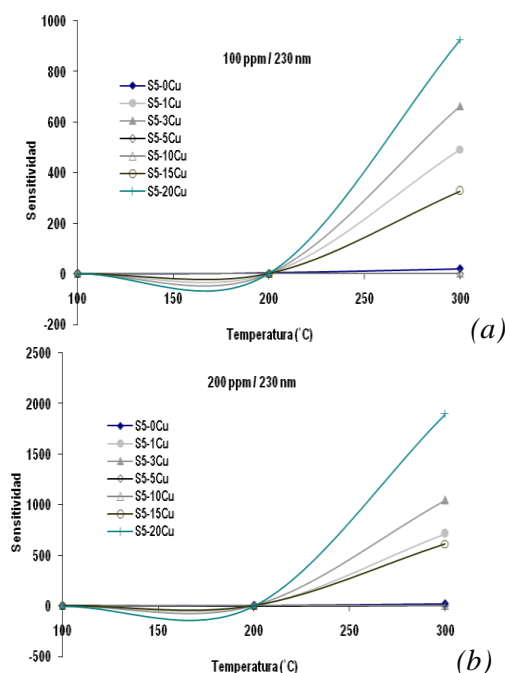
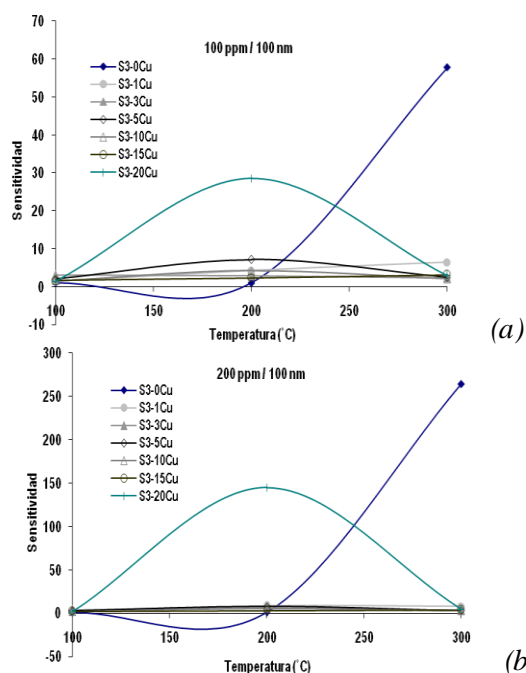
Fig. 8 (a,b) S_C vs C_n ; S5-nCu ver texto.

La respuesta S_C de los sensores S3-nCu operando a 200 y a 300°C se presenta en la Fig. 7(a, b). La señal de los sensores, Fig. 7(a), para 0-200 ppm en concentración del gas y operando a 200°C, para S3-20Cu la S_C fue 28.5 y 145 a 100 y 200 ppm y 6.4 y 8.0 en el sensor S3-1Cu. Para sensores a 300°C, Fig. 7(b), el S3-0Cu respondió con 57.8 y 264.5 para 100 y 200 ppm; la S_C del S3-20Cu fue baja. La Fig. 8(a, b) presenta señales de sensores S5-nCu a 200 y a 300°C. Para 200°C, Fig. 8(a), la S_C fue 3.7 y 4.3 de S5-0Cu a 100 y 200 ppm.



Para sensores a 300°C, Fig. 8(b), la S_C a 100 y 200 ppm: 492.9, 714.2; 665, 1047.2; 327, 612 y 926.8, 1900, para S5-1Cu, S5-3Cu, S5-15Cu y S5-20Cu, respectivamente.

La respuesta S_T de los sensores S3-nCu de 23 a 300°C, a 100 y 200 ppm de CO se muestra en la Fig. 9(a, b). En la Fig. 9(a) la S_T de los sensores S3-20Cu y S3-0Cu es diferente a 200°C y a 300°C; respuesta similar se tiene para 200 ppm, Fig. 9(b). Una S_T de 145 se tiene para S3-20Cu a 200°C, Fig. 9(b), pero no responde a 300°C; la S_T del sensor S3-0Cu se incrementa con tendencia logarítmica lineal a partir de los 200°C. La respuesta S_T de los sensores S5-nCu a 100 y a 200 ppm en la Fig. 10(a, b) es diferente al caso anterior. Una respuesta similar y mayor a partir de los 200°C y a 200 ppm, Fig. 10(a), se observa. Para los 300°C de operación se logran S_T de 926.8 y 1900 del sensor S5-20Cu y de 665 y 1047.2 para el S5-3Cu a 100 y 200 ppm, respectivamente, Fig. 10(b).



Discusión.

La detección de gases con películas delgadas de SnO₂, depende de la morfología superficial, del tamaño de cristalito, de defectos y vacancias de oxígeno (Li, 1999; Stamatakis, 2009; Sahn, 2006; Shuping, 2008; Shinde, 2007; More, 2003). La adsorción de oxígeno genera barreras de potencial y se modifica la banda de conducción en la superficie y fronteras de grano, incrementando la resistencia de las muestras. Pero al exponer la película al gas CO, el oxígeno y el gas reaccionan y liberan portadores de carga, y disminuye la resistencia en la película (Thomas, 2008; Shinde, 2007; More, 2003; Shuping, 2008).



El espesor de las películas SnO₂ y las capas de Cu se refleja en la respuesta al gas reductor CO. Las características del área superficial, defectos y porosidad de las películas S3-nCu y S5-nCu, marcan las diferencias en sus respuestas para el mismo mecanismo de reacción (Belmonte, 2006; Navale, 2007). Los mejores sensores del gas CO son los de 20 capas de Cu, en general; los sensores S3-3Cu y S5-3Cu dan buenos resultados y el S3-0Cu con mejor señal que el S5-0Cu. Los estados superficiales son diferentes. En general el efecto de la concentración del gas CO, aumenta la respuesta del sensor con el incremento de la misma. Pero es la temperatura T el parámetro que más influye en la respuesta de los sensores (Figs. 9(a, b) y 10(a, b)). Los mejores resultados se dan en S5-20Cu, S5-3Cu y S5-1Cu (Li, 1999; Stamataki, 2009; Sahm, 2006; Shuping, 2008; Shinde, 2007). Las películas S5-nCu resultaron mejores para detectar gas CO a diferentes concentraciones y temperaturas de operación (Shuping, 2008; More, 2003).

Conclusiones.

Películas delgadas SnO₂ con capas de Cu y espesores diferentes se estudiaron como sensores del gas CO. El número de capas del catalizador Cu incrementa la respuesta en los sensores. Con el incremento en la concentración del gas aumenta la sensibilidad de los sensores. La temperatura T = 300°C de operación de los sensores resultó la mejor en la respuesta S que presentaron. Los resultados que como sensores de CO presentaron los sistemas estudiados, justifican plenamente el método, técnica y materiales precursores utilizados.

Agradecimientos.

A. Maldonado, E. Luna, M. de la L. Olvera, M.A. Luna, R. Frago, J. Ibarra y N. Tirado.

Bibliografía.

[1] Belmonte C.J., Manzano, J., Arbiol, J., Cirera, A., Puigcorbó, J., Vilá, A., Sabaté N., Gracia I., Cané C. y Morante J. (2006). Micro machined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂. *Sensors and Actuators B Vol. 114*: 881-892.



- [2] Jie Z., Li-Hua H., Shan G., Hui Z. y Jing-Gui Z. (2006). Alcohols and acetone sensing properties of SnO₂ thin films deposited by dip-coating. *Sensors and Actuators B* Vol. 115: 460-464.
- [3] Kawahara A., Yoshihara K., Katsuki H., Shimizu Y. y Egashira M. (2000). Gas-sensing properties of semiconductor heterolayers fabricated by a slide-off transfer printing method. *Sensors and Actuators B* Vol. 65: 17-22.
- [4] Kennedy, M., Kruis, F., Fissan, H., Nienhaus, H., Lorke, A. y Metzger, T. (2005). Effect of in-flight annealing and deposition method on gas-sensitive SnO_x films made from size-selected nanoparticles. *Sensors and Actuators B*: Vol. 108: 62-69.
- [5] Lee Y.C., Huang H., Tan O.K. y Tse M.S. (2008). Semiconductor gas sensor based on Pd-doped SnO₂ nanorod thin films. *Sensors and Actuators B* Vol. 132: 239-242.
- [6] Li G.-J., Zhang X.-H. y Kawi S. (1999). Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B* Vol. 60: 64-70.
- [7] Maldonado A., Mallén-Hernández S.A., Vega-Pérez J., Olvera M. de la L. y Tirado-Guerra S. (2009). Chromium doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray used in photo-catalysis and gas sensing. *Rev. Mex. de Fís. S* Vol. 55 (1): 90-94.
- [8] Maldonado A., Tirado-Guerra S., Cázares J.M. y Olvera M. O. (2010). Physical and sensing properties of ZnO:F:Al thin films deposited by sol-gel. *Thin Solid Films* 1815-1820.
- [9] Matsushima Y., Nemoto Y., Yamazaki T., Maeda K. y Suzuki T. (2003). Fabrication of SnO₂ particle-layer on the glass substrate using electrospray pyrolysis method and the gas sensitivity for H₂. *Sensors and Actuators B* Vol. 96: 133-138.
- [10] More P.S., Kholam Y.B., Deshpande S.B., Date S.K., Karekar R.N. y Aiyer R.C. (2003). Effect of variation of sintering temperature on the gas sensing characteristics of SnO₂:Cu (Cu=9 wt.%) system. *Materials Letters* Vol. 58: 205-210.
- [11] Navale S.C., Ravi V., Mulla I.S., Gosavi S.W. y Hulkarni S.K. (2007). *Sensors and Actuators B* Vol. 126: 382-386.
- [12] Sahm T., Gurlo A., Bârsan N. y Weimar U. (2006). Basics of oxygen and SnO₂ interactions; work function change and conductivity measurements. *Sensors and Actuators B* Vol. 118: 78-83.
- [13] Sahner K., Schonauer D., Matam M., Post M. y Moos R. (2008). Selectivity enhancement of p-type semiconducting hydrocarbon sensors-the use of sol-precipitated nanopowders. *Sensors and Actuators B* Vol. 130: 470-476.



- [14] Sánchez Zacate, F.E. (2011). Películas Semiconductoras de SnO₂:Cu preparadas por sol-gel. Sensores del gas CO. Tesis Licenciatura, ESFM-IPN.
- [15] Schmid W., Bârsan N. y Weimar U. (2004). Sensing of hydrocarbons and CO in low oxygen conditions with tin dioxide sensors: possible conversion paths. *Sensors and Actuators B Vol. 103*: 362-368.
- [16] Shinde, V.R.; Gujar, T.P. y Lokhande; C.D. (2007). LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution. *Sensor and Actuators B Vol. 120*: 551-559.
- [17] Shoyama M. y Hashimoto N (2003). Effect of poly ethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristic of SnO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Sensors and Actuators B Vol.117*: 585-589.
- [18] Song S-K, Cho J-S, Choi W-K, Jung H-J, Choi D., Lee J-Y, Baik H-K y Hoh S-K. (1998). Structure and gas-sensing characteristics of undoped tin oxide thin films fabricated by ion-assisted deposition. *Sensors and Actuators B Vol. 46*: 42-49.
- [19] Srivastava, A.; Lakshmikumar, S.; Srivastava, A.; Rashmi y Jain, K. (2007). Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ prepared in solvent media using a microwave assisted technique. *Sensor and Actuators B Vol. 126*: 583-587.
- [20] Stamataki, M.; Fasaki, I.; Tsonos, G.; Tsamakis, D.; Kompitsas, M. (2009). Annealing effects on the structural, electrical and H₂ sensing properties of transparent ZnO thin films, grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films Vol. 518*: 1326-1331.
- [21] Sucheá, M.; Christoulakis, S.; Moschovis, K.; Katsarakis, N.; Kiriakidis, G. (2006). ZnO transparent thin films for gas sensors applications. *Thin Solid Films Vol. 515*: 551-554.
- [22] Tala-Ighil R., Boumaour M., Belkaid M.S., Maallemi A., Melhani K. y Iratni A (2006). High temperature annealing of sprayed SnO₂:F layers in a silicon solar cell process with screen-printed contacts. *Sol. Energy Mat. Sol Cells Vol. 90*:1797-1814.
- [23] Thomas, B.; Benoy, S. y Radha, K. (2008). Influence of Cs doping in spray deposited SnO₂ thin films for LPG sensors. *Sensor and Actuators B Vol. 133*: 404-413.
- [24] Wang H.C., Li Y. y Yang M.J. (2006). Fast response thin films SnO₂ gas sensors operating at room temperature. *Sensors and Actuators B Vol. 119*: 380-383.
- [25] Wang D., Chu X. y Gong M. (2006). Gas-sensing properties of sensors based on single-crystalline SnO₂ nanorods prepared by a simple molten-salt method. *Sensors and Actuators B Vol.117*: 183-187.