

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS DE ESTAÑO COMO SENSORES DE GASES

PREPARATION OF TIN OXIDES FILMS AS GAS SENSORS

Manuel Chacón¹, Ildeman Abrego², Amanda Watson² e Eleicer Ching²

¹ Escuela de Física, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología.

Universidad de Panamá. ildeman.abrego@utp.ac.pa

² Departamento de Ciencias Naturales, Facultad de Ciencias y Tecnología.

Universidad Tecnológica de Panamá

RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas de Óxido de Estaño (SnO_2) por el método de química líquida a partir de una solución precursora de Cloruro de Estaño IV (SnCl_4). Las muestras fueron depositadas sobre sustrato de vidrio utilizando un porcentaje de dilución de 60 % de la solución precursora sinterizadas a diferentes temperaturas. Las superficies de las películas fueron caracterizadas morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y se describen los tamaños de granos, la presencia de fisuras (cracking) y homogeneidades entre otras cosas. Además, se estudió la capacidad sensora de las muestras a través de las medidas de resistencia eléctrica en función del tiempo para diferentes volúmenes de vapor de agua.

Palabras claves: óxido de estaño, películas, sensores de gas.

ABSTRACT

Thin films of tin oxides (SnO_2) were obtained by using the liquid chemical method from a precursor solution of tin IV chloride (SnCl_4). The samples were deposited on a glass substrate using the precursor solution (60% dilution) and sinterized at different temperatures. The surface of the films were characterized morphologically by scanning electron microscopy (SEM), from which the grain sizes distribution, the presence of cracks (cracking) and homogeneity, among other aspects, were evaluated. In addition, the sensor capability of the samples was investigated through the measuring of electrical resistance as a function of time for different volumes of water vapor.

Keywords: films, tin oxide, gas sensor

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la tecnología crece con extremada rapidez, debido, en gran parte, a los avances en la Ciencia de los Materiales; ya que esta ha dado lugar a un gran número de aplicaciones y al desarrollo de nuevas técnicas que permiten mejorar los procesos de fabricación de materiales y de dispositivos que dan solución a los requerimientos de la sociedad que cada vez son más complejos. Unos de estos dispositivos tecnológicos de sumo interés son los sensores de gases basados en óxidos semiconductores los cuales presentan un cambio en la resistencia eléctrica cuando son expuestos a ciertas atmósferas gaseosas. Unos de los materiales de mayor importancia en la actualidad es el óxido de estaño, motivo de esta investigación (Ponce, 2003; Olvera, 1999). El óxido de estaño puro es un semiconductor tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que actúan como donantes de

electrones. Por lo que se refiere a su sensibilidad química, ésta puede considerarse debida a dos partes: la función receptora, que reconoce o identifica una sustancia química y la función transductora, que traduce la señal química en una señal de salida. Mientras la primera parte se da en la superficie de cada partícula semiconductor, la microestructura total del elemento sensor influye en la segunda.

Este trabajo consiste en estudiar películas de óxido de estaño preparadas a partir de precursores inorgánicos. La caracterización de las muestras se realizó a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y medidas de resistencia eléctrica. El objetivo fue de fabricar películas de Óxido de Estaño a través de un proceso de química líquida (Montenegro, 2007; Hernandez, 2008) y observamos su respuesta eléctrica cuando se ponía en contacto su superficie con vapor de agua.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las Películas de Óxido de Estaño (SnO_2) fueron elaboradas por el método de química líquida a partir de una solución precursora de Cloruro de Estaño IV (SnCl_4) hidrolizada utilizando la siguiente relación molar:



Las muestras fueron depositadas sobre sustratos de vidrio usando el porcentaje de dilución de 60% de la solución precursora. Luego fueron calentadas al aire en un plato caliente por una hora y luego llevadas al horno a temperaturas controladas de 300, 400 y 500 °C para su cocción y sinterización durante dos horas. Posteriormente se observó la superficie de las películas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y se estudió su capacidad como material sensor a través de su respuesta eléctrica utilizando una cámara especialmente diseñada para este fin en donde se introducía vapor de agua como gas a sensor. Las variables estudiadas fueron el volumen de gas y la resistencia eléctrica. Los parámetros controlados en la cámara fueron: la temperatura de 27,5 °C, el flujo de aire seco que se utilizó como medio de arrastre del vapor de prueba fue de 2 LPM y la distancia entre los contactos eléctricos de 1 cm.

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta la micrografía para una película con temperatura de cocción de 300° C.

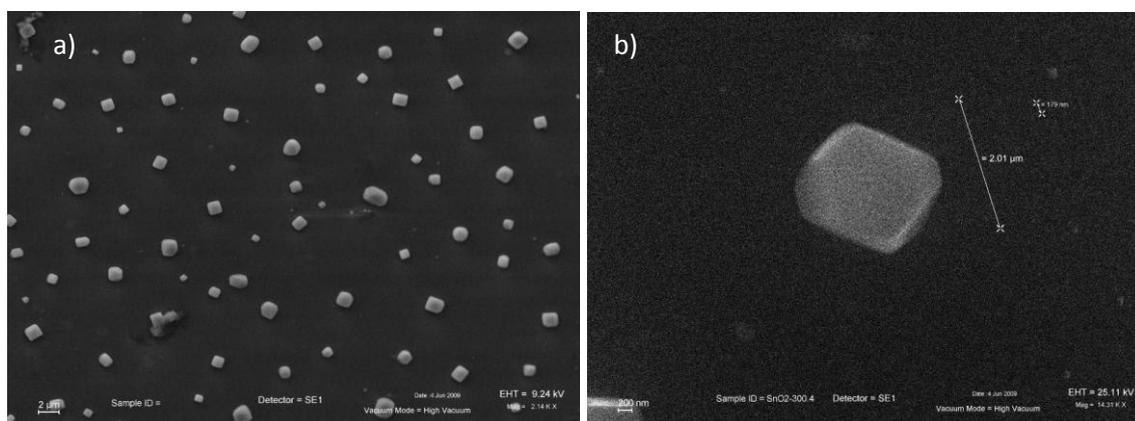


Figura 1. a) Micrografía de la película de óxido de estaño sintetizada a 300 °C, b) Ampliación para un microcristal con tamaño de 2µm de la película.

En la Figura 2 se presenta una micrografía para una película con temperatura de cocción de 400°C.

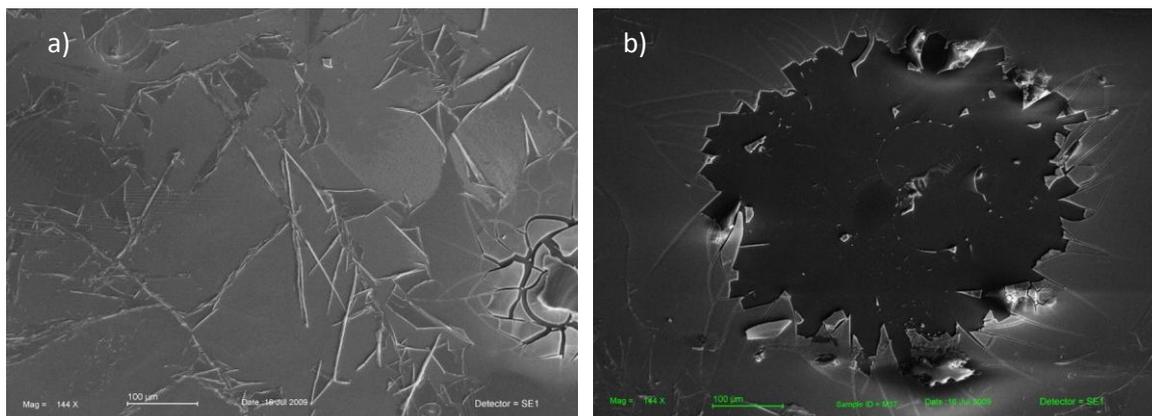


Figura 2. a) Micrografía de películas de óxido de estaño sintetizada a 400 °C, b) Presencia de fisuras (cracking) en la película.

En la Figura 3 se presenta la micrografía para una película con temperatura de cocción de 500°C.

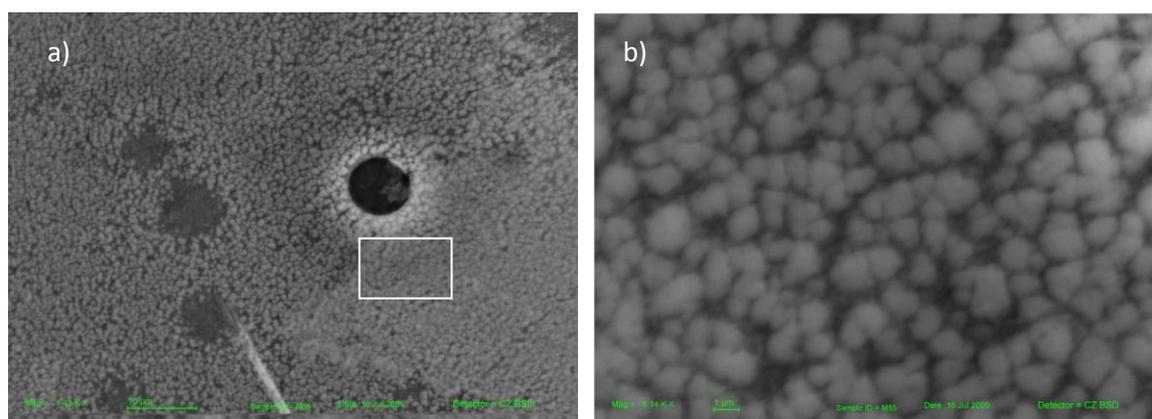


Figura 3. a) Micrografía de película de óxido de estaño sintetizada a 500 °C, b) Ampliación del recuadro de la figura 3 a).

Se determinó la respuesta eléctrica para películas de óxido de estaño diluida al 60% en propanol; con un tiempo de cocción de 2 horas a temperaturas de 300, 400 y 500 °C y se hicieron comparaciones para volúmenes de 25 μL, 50 μL, 75 μL y 100 μL.

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos para una película cocida a una temperatura de 300 °C.

La figura 5 muestra el área de las curvas (Figura 4) en función del volumen de vapor suministrado.

En la figura 6 se muestra los resultados obtenidos para un volumen de 50 μL para las películas diluidas al 60 % haciendo una comparación entre las temperaturas de cocción de 300, 400 y 500°C.

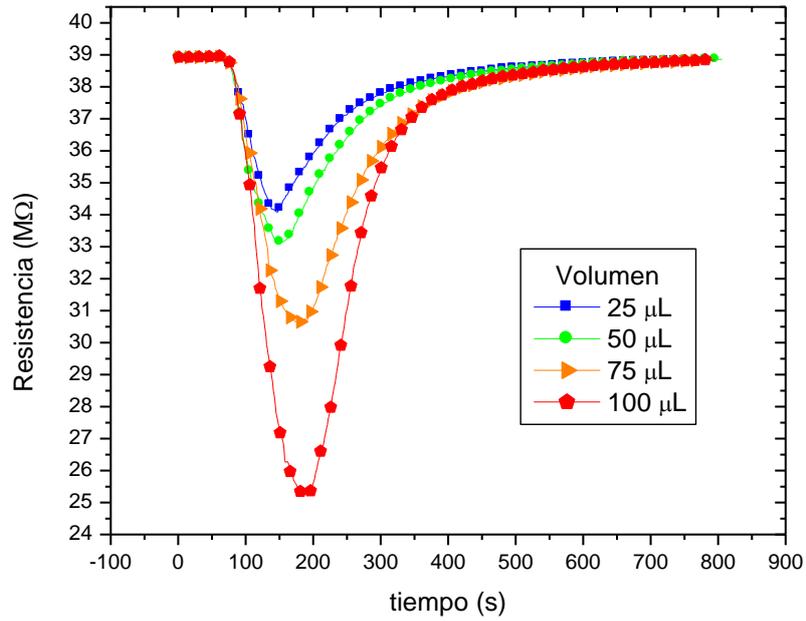


Figura 4. Medición de resistencia en función del tiempo para una película de óxido de estaño diluida al 60% para una película cocida a 300 °C.

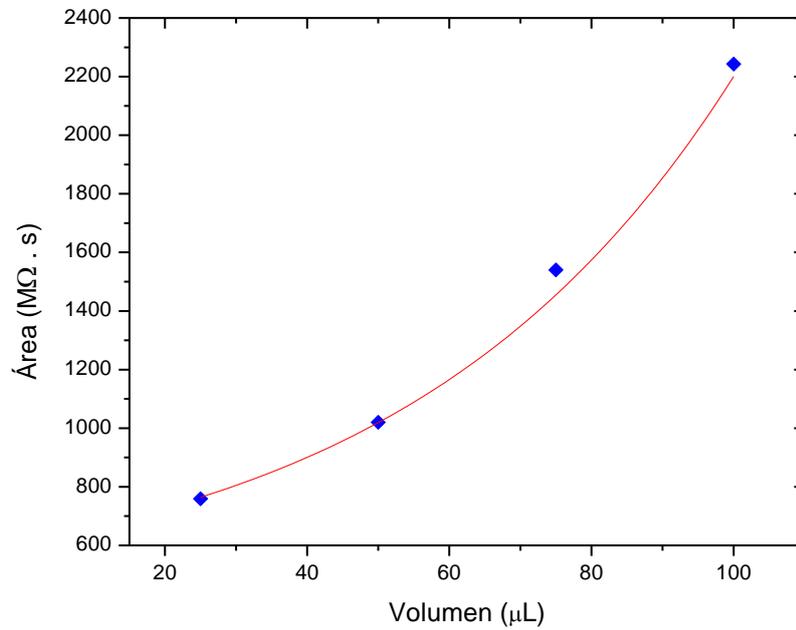


Figura 5. Relación de Área en función del volumen para una película con porcentaje de dilución de 60% y temperatura de cocción de 300 °C.

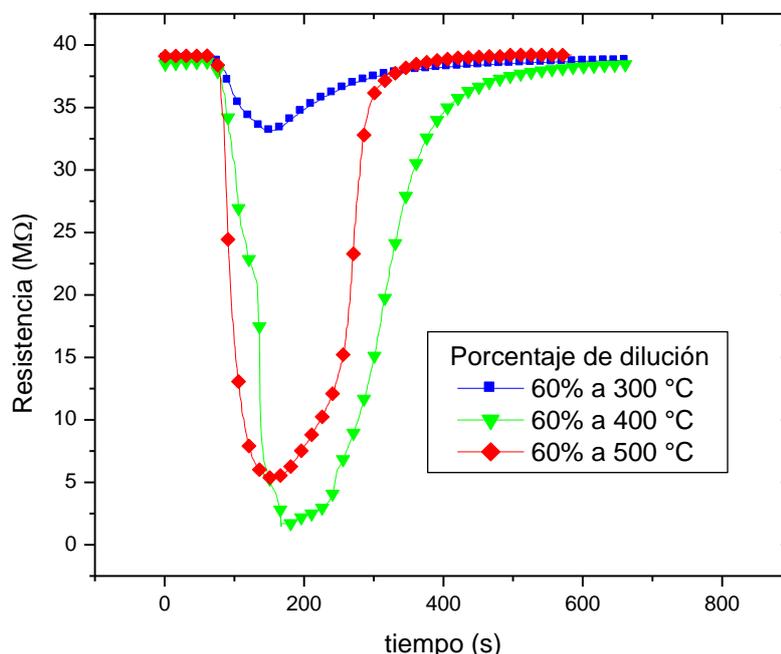


Figura 6. Comparación de la resistencia en función del tiempo para diferentes porcentajes de dilución de películas de óxido de estaño a volumen constante de 50 μ L de agua destilada.

4. DISCUSIÓN

La película con temperatura de cocción de 300 °C muestra una capa homogénea de óxido metálico con microcristales dispersos sobre su superficie, que se encuentran en el orden de 2 μ m (Figura 1). En el caso de la película con temperatura de cocción de 400 °C se observa una superficie lisa con fisuras (cracking) y regiones en donde aparecen material en forma de filamento (Figura 2). Por último para la película con temperatura de cocción de 500 °C se observa una superficie no homogénea con granos de forma irregular cuyas dimensiones están entre 0,5 μ m y 1,5 μ m en la cual no se observa fisura (Figura 3).

En cuanto a la respuesta eléctrica se puede observar que la resistencia disminuye producto de la adsorción de las moléculas de agua en la superficie de la película modificándola al aumentar su conductividad lo que se traduce en una disminución de su resistencia (Figura 4). La primera parte de la banda que va desde la línea base hasta el mínimo, corresponde a la adsorción de las moléculas de agua en la superficie y la segunda parte que va desde el mínimo hasta la línea base nuevamente, se debe a la desorción de las moléculas de agua de la superficie. Esta banda es asimétrica siendo la de mayor pendiente la adsorción de las moléculas de agua indicando que la desorción es más lenta que la adsorción lo que debe estar relacionado con las energías de adsorción y desorción de cada proceso.

Observamos que la banda crece al aumentar el volumen de vapor de agua, este cambio se da en la profundidad y en el ancho de banda. Por tal motivo se estudio el área de las gráficas en función de volumen de vapor de agua adicionado, observándose una función exponencial creciente que relaciona el fenómeno, la cual puede utilizarse como curva de calibración en un dispositivo sensor. Este comportamiento es similar para las otras películas preparadas a las diferentes temperaturas.

Además se hizo una comparación entre las diferentes temperaturas de cocción para un volumen dado (50 μL) observando que para las películas de 400 y 500 $^{\circ}\text{C}$ se obtiene una mejor respuesta sensora al vapor de agua que la de 300 $^{\circ}\text{C}$. A pesar que la de 400 $^{\circ}\text{C}$ tiene una mayor profundidad en la banda es decir un menor mínimo en comparación con la de 500 $^{\circ}\text{C}$ podemos observar que el ancho de la banda es menor y las pendientes en cada uno de los puntos, tanto en el proceso de adsorción como en el de desorción, son mayores en la de 500 $^{\circ}\text{C}$ que en la de 400 $^{\circ}\text{C}$ indicando una ligera sensibilidad a los cambios de humedad en la superficie de las muestras sensoras. Esto puede deberse a una mejor formación de la estructura cristalina para la muestra de 500 $^{\circ}\text{C}$ en comparación con la de 400 $^{\circ}\text{C}$.

A diferencia de la respuesta sensora presentada por las películas preparadas a 300 $^{\circ}\text{C}$ en comparación con la de 500 $^{\circ}\text{C}$ para un volumen de vapor de agua de 100 μL en esta última se presenta aparentemente un proceso de saturación lo que indica que las muestras de 500 $^{\circ}\text{C}$ por su mejor cristalización presenta un número de menor de sitios donde puede adherirse las moléculas de agua en relación a la de 300 $^{\circ}\text{C}$.

5. CONCLUSIÓN

- Se fabricaron películas de óxido de estaño a distintas temperaturas de cocción 300, 400 y 500 $^{\circ}\text{C}$, todas tienen respuesta sensora a la presencia de vapor de agua.
- La película preparada a 500 $^{\circ}\text{C}$ es la de mayor sensibilidad al vapor de agua.
- Algunas de las películas presentan fisuras (cracking), la de 300 y 400 $^{\circ}\text{C}$; no así la película de 500 $^{\circ}\text{C}$.
- Es necesario hacer nuevas preparaciones teniendo un mayor control en la sinterización y cocción para eliminar la presencia de fisuras.
- Se necesita hacer un estudio con la dilución del material precursor.

6. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica de Panamá que facilitó las instalaciones del laboratorio Pierre Marie Curie donde se realizaron las mediciones.

A la Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología (SENACYT) por el financiamiento de este proyecto.

Al Instituto de Investigaciones Tropicales Smithsonian por permitirnos utilizar el Microscopio Electrónico de Barrido para la caracterización morfológica de las películas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MISHRA, S; GHANSHYAM, C; RAM,N; SINGH, S; BAJPAI, R. P. and Bedi, R. K. Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol–gel process. Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 3, p. 231–234, June, 2002.

PONCE, M. A.; CASTRO, M. S.; MONCADA, O. J.; ECHEVERRÍA, M. D.; ALDAO, C.M. Efectos de la Exposición a Vacío y Aire de Películas de SnO_2 con Distinto Espesor. Materials Research, Vol. 6, No. 4, 515-518, Julio, 2003.

OLVERA, M. de la L.; MALDONADO, A.; ASOMOZA, R. Películas delgadas de SnO₂: Ga utilizadas como sensores de oxígeno. *Superficies y Vacío* 8, 33-36, 1999.

MONTENEGRO, A.; PONCE, M.; CASTRO, M.; RODRIGUEZ, J. Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema SN-SB. *Dyna*, Medellín, Año 74, No. 151, p. 97-105. Marzo de 2007.

HERNÁNDEZ, A. M.; CERÓN, N. M.; PÁEZ, J. E. R. Uso de métodos químicos para sintetizar Nanopartículas de SnO₂-TiO₂. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, N.º 44. pp. 43-51, Junio, 2008