



## PROPIEDADES SENSORAS DE PELICULAS DELGADAS DE SnO<sub>2</sub> EN UNA ATMOSFERA DE PROPANO

H. Gómez<sup>1</sup>, J. L. González Vidal<sup>1</sup>, Otoniel Can<sup>1</sup>, Jessica Vera Monroy<sup>1</sup>, Dayanira Tapia Moreno<sup>1</sup> y M. De La L. Olvera<sup>2</sup>

<sup>a</sup>Research Center in Technologies of Information and Systems (CITIS), Autonomous University of Hidalgo State, Pachuca, Hidalgo, MÉXICO. Phone: 52(771)7172000, Ext. 6739, Fax. 6735, E-mail: [gpozos@uaeh.edu.mx](mailto:gpozos@uaeh.edu.mx)

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Eléctrica-SEES, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, CINVESTAV-IPN, Apartado postal 14740, México 07000, D. F., MÉXICO.

### RESUMEN

Las propiedades de sensado de las películas delgadas de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) sin impurificar en una atmósfera de propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) como función de la temperatura de depósito y del espesor de la película han sido estudiadas en el presente trabajo. Las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> con diferentes espesores fueron depositadas sobre vidrio a diferentes temperaturas de sustrato, la técnica de depósito fue la de rocío químico. Como solución de precursor se usó el cloruro de estaño SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, a una concentración de 0.2 M, y como solvente se usó el alcohol etílico. Las propiedades de sensado de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> fueron medidas a diferentes concentraciones de propano (0, 5, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm) y a diferentes temperaturas de operación, 22, 100, 200 y 300 °C.

El valor de sensibilidad máxima fue del alrededor de 5.5, y fue obtenida en películas depositadas a una temperatura de depósito de 475 °C y a un espesor de película de 50 nm.

De acuerdo a los espectros de rayos X las películas más delgadas y depositadas a bajas temperaturas de depósito muestran una pobre calidad cristalina, sin embargo estas películas presentan la más altas propiedades de sensado.

*Keywords* — Películas delgadas, sensores de gas; propano sensores; SnO<sub>2</sub>

### I. INTRODUCCIÓN

Los sensores de gas basados en óxidos semiconductores están jugando un papel muy importante en la detección de gases tóxicos como: monóxido de carbono (CO) [1], óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) [2], dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [3], sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) [4], dióxido de sulfuro (SO<sub>2</sub>) [5], y algunos gases inflamables como es el caso del hidrógeno (H<sub>2</sub>) [6], del metano (CH<sub>4</sub>) [7], y del propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) [8], entre otros. SnO<sub>2</sub> es un material ampliamente utilizado en los dispositivos de detección de gas [9]. Diversas técnicas físicas y químicas se han utilizado para depositar las películas delgadas de SnO<sub>2</sub>. Entre las técnicas físicas están la de sputtering [10], depósito en vapor químico [11], y la evaporación [12], entre otros; mientras tanto el sol-gel [13], y el rocío químico [14] son de las técnicas de depósito más ampliamente usadas para depositar películas delgadas de SnO<sub>2</sub>. Este material es un óxido del semiconductor tipo-n debido a la no-estequiometría asociada a las vacancias del oxígeno y/o exceso de zinc intersticial, que actúan como estados que proporcionan electrones hacia la banda de conducción. La resistencia eléctrica superficial está influida por la atmósfera ya que ocurre una absorción química de oxígeno en la superficie y en la de



zona de inter-grano. Así, cuando la superficie está situada en una atmósfera oxidante, atrapa o absorbe electrones de la banda de conducción produciendo un vacío de carga eléctrica en estas regiones superficiales, que lleva a un aumento en la resistencia eléctrica superficial [15]. Por otra parte en presencia de un gas de reducción, los electrones atrapados por la especie del oxígeno son liberados debido a la reacción entre las moléculas reducidas y las especies fisicoadsorbidas de oxígeno, resultando en una disminución de la resistencia eléctrica superficial [16]. Nuestro interés es a las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> como sensores de gas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> el cual lo contiene muchos productos comerciales conteniendo este hidrocarburo. En el actual trabajo presentamos algunas características físicas de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> y de su influencia en las características de detección en una atmósfera conteniendo propano.

## II. EXPERIMENTAL

Las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> han sido depositadas por la técnica del rocío químico. Estas películas fueron preparadas usando la solución de inicio de 0.2 M de cloruro de zinc ZnCl<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O disuelto en alcohol etílico. La solución fue rociada sobre substratos de vidrio de sodio calcio usando un flujo de control del N<sub>2</sub>. Las películas reportadas en este trabajo fueron depositadas a una temperatura de depósito de 475 °C, con una exactitud del ± 1 °C. Para analizar el efecto del espesor de las películas sobre las propiedades de la sensibilidad, estas películas fueron depositadas a tres espesores 50, 100 y 200 nm. Estos valores de espesor fueron medidos usando los tiempos de deposición estas fueron 1, 2, y 5 Min. Para medir los espesores de las películas se utilizó un perfilómetro KLA Tencor P-15, con una resolución de 0.1 nm. El tipo de estructura y orientación preferencial de los cristales en las películas delgadas fueron determinados por la difracción de rayos X (XRD), usando unos rayos-X de Cu-Kα (λ= 0.15405 nm) con un equipo marca Siemens-Kristalloflex. La morfología superficial fue analizada por medio de la microscopía de fuerza atómica (AFM) por medio de un equipo marca de Veeco-Autoprobe CP usando el modo de contacto con una fuerza del nN 12 y una ganancia de 0.05 A.U. Las características de detección fueron determinadas por las medidas "in-situ" de la resistencia eléctrica realizadas en una cámara de vacío que contenía el gas propano por medio de un equipo marca Keithley 200. Dos contactos óhmicos fueron realizados en las películas por medio de un conductor llamado tintura de plata (Alfa-Aesar). Las películas fueron calentadas por medio de una barra de hierro que tiene una resistencia eléctrica del níquel cromo en la parte inferior. La temperatura de operación es controlada electrónicamente por un J-termopar. Se fijaron cuatro temperaturas de operación, a saber, 22, 100, 200, y 300 °C. La concentración de gas se controla electrónicamente usando un medidor de vacío marca Leybold-T20. La concentración del propano se varió desde 0 a 500 PPM (1, 5, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 PPM). Los valores de la sensibilidad, S, fueron calculados usando la expresión matemática siguiente [17]:

$$S = (G_g - G_o)/G_o \quad (1)$$



Donde,  $G_0$  es la conductancia eléctrica del sensor medido en aire como gas de referencia, y el  $G_g$  es la conductancia eléctrica en presencia del gas propano medido en las condiciones específicas.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Propiedades estructurales

La fig. 1 presenta los patrones de difracción de rayos-X para las películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  depositadas a 400 y 475 °C a tres espesores de película: 50, 100 y 200. Las difracciones fueron detectadas en un intervalo  $2\theta$  desde 20 a 60°. Las líneas presentan ruido debido al espesor muy delgado utilizado. La existencia de picos delgados confirma el policristalinidad de las películas. Las películas depositadas en 400°C no muestran ningún pico significativo, a cualquier espesor. Esta poca intensidad registrada en las películas más delgadas son debidas a la pequeña cantidad que contienen con respecto a las películas más gruesas. Sin embargo, los cuatro picos principales aparecen levemente en estos tres espectros. En cambio en las películas depositadas a 475 °C claramente se identifican los picos según dictamina las tablas del ASTM, puesto que estos determinan la estructura cristalina hexagonal wurtzita [18]. El predominio de los picos en las direcciones (101), (200), (110) y (111) fueron observados en las películas mas gruesas depositadas a 475 °C [19]. De estos espectros es evidente la importancia de usar las altas temperaturas del sustrato para obtener mejores estructuras cristalinas, es decir, la cristalinidad de las películas  $\text{SnO}_2$  son mejoradas aumentando la temperatura de la deposición.

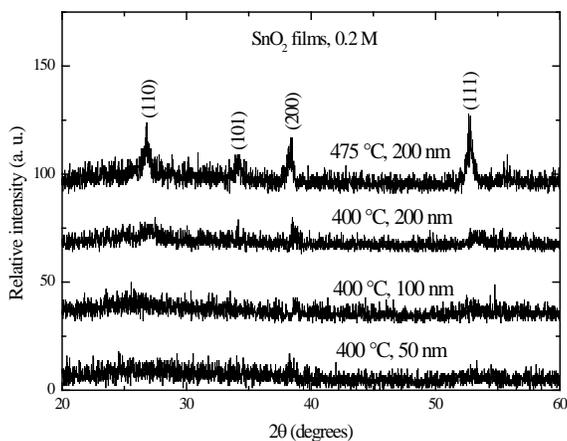


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos-X en películas de  $\text{SnO}_2$  depositadas a 400 y 475 °C a diferentes espesores de película.

#### B. Propiedades morfológicas



3er Encuentro de Investigación  
Cuerpo Académico de Materiales



Las micrográficas de fuerza atómica de las películas de SnO<sub>2</sub> depositadas en el °C 400 con espesores de película de 50, 100, y 200 nm son presentadas en la fig. 2. Las micrografías muestran en general una morfología superficial muy similar que consiste en granos con diverso tamaño, separados por espacios o fronteras de grano. Las magnitudes del tamaño de grano dependen ligeramente del espesor de la película. La fig. 2a muestra la morfología superficial de una película de espesor de 50 nm. De esta figura podemos observar una superficie irregular cubierta por granos redondos con un diámetro medio de 0.05 nm, y otros granos alargados de 0.25 × 0.1 nm. Los granos más grandes parecen ser compuestos por conglomerados de granos más pequeños. Las películas con espesores intermedios (100 nm) se muestran en la fig. 2b. Esta presenta una superficie cubierta por granos alargados de 0.3 × 0.1 nm, y por lo tanto la película es más compacta. Según lo mencionado anteriormente, las películas con un espesor de 50 nm y de 100 nm sus morfologías son muy similares, con granos en forma alargada, del orden de 0.25-0.3 × 0.1 nm, y rodeados de granos redondos más pequeños. Finalmente, en el caso de la película más gruesas (200 nm) (fig. 2c), la superficie se compone de granos alargados de 0.4 × 0.2 nm y de algunos granos redondos con un diámetro de 0.05 nm, que demuestran una tendencia clara a formar aglomeraciones.



3er Encuentro de Investigación  
Cuerpo Académico de Materiales

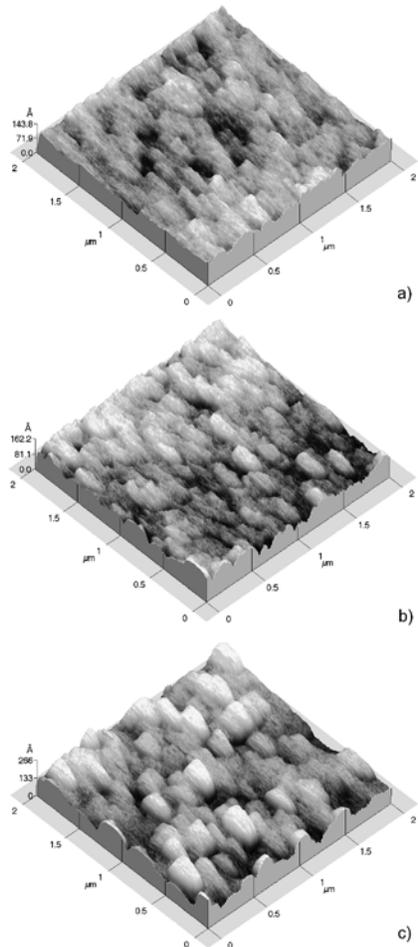


Fig. 2. Imágenes de AFM de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  depositadas a  $475^\circ\text{C}$  y a 3 diferentes valores de espesor: a) 50 nm, b) 100 nm, and c) 200 nm.

C. Propiedades de sensado del gas propano.

C.1. Caracterización de las películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  depositadas a  $475^\circ\text{C}$ .

Efecto del espesor

La sensibilidad de las películas fue estimada mediante la fórmula dada en la ec. 1. La resistencia eléctrica superficial fue realizada mediante una cámara hermética a diversas concentraciones de propano y temperaturas de operación. La fig. 3 muestra la variación de la sensibilidad de una película delgada de 200 nm. De esta figura podemos observar que los valores de la sensibilidad varían con la concentración del propano y la temperatura de operación. Las bajas magnitudes de sensibilidad ( $< 0.2$ ) se registran para estas películas, a todas las concentraciones de propano y



temperaturas de operación. Al aumentar la temperatura de operación hasta 200 °C, la magnitud de la sensibilidad aumenta; sin embargo esta tendencia cambia a temperaturas de operación más alta. La Fig. 2. Muestra imágenes de AFM de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> depositadas a 400 tres espesores de película: a) 50 nm, b) 100 nm, y c) 200 nm. Este comportamiento se explica por la interacción cada vez mayor de las moléculas de propano con las especies inicialmente fijadas por la adsorción de oxígeno conforme aumenta la temperatura de la operación. Según los resultados previamente divulgados sobre las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> [19], a las temperaturas de operación alrededor del 200 °C se presenta un cambio en el máximo de la resistencia eléctrica. A temperaturas más altas de operación los electrones liberados se agotan y por lo tanto decrece la sensibilidad decrece. Las medidas de sensibilidad fueron realizadas en la misma muestra; este hecho demuestra la alta reproducibilidad de las. La Fig. 3 muestra la sensibilidad en función de la concentración de propano y de la temperatura de operación para una película delgada de 200 nm de espesor y depositada en 475 °C. La fig. 4 muestra la variación de la sensibilidad para una película delgada de 100 nm. Estas películas tienen valores de la sensibilidad más bajos de 0.2 como el caso anterior (fig. 3). Sin embargo, en este caso la sensibilidad máxima fue obtenida en una temperatura de la operación de 300 °C.. La fig. 5 demuestra la variación de la sensibilidad de una película delgada con un de espesor 50 nm. Esta película presentó los valores más altos de sensibilidad. Existe una tendencia general que la sensibilidad aumenta conforme el espesor de la película decrece, lo cual demuestra el efecto de la superficie. Esto es, conforme decrece el espesor de la película, los enlaces atómicos, el desorden en la superficie y los estados superficiales aumentan, por lo tanto las interacciones entre la superficie del SnO<sub>2</sub> y las moléculas del propano aumentan. La sensibilidad aumenta conforme la concentración del propano aumenta, esto es de 50 a 500 ppm.

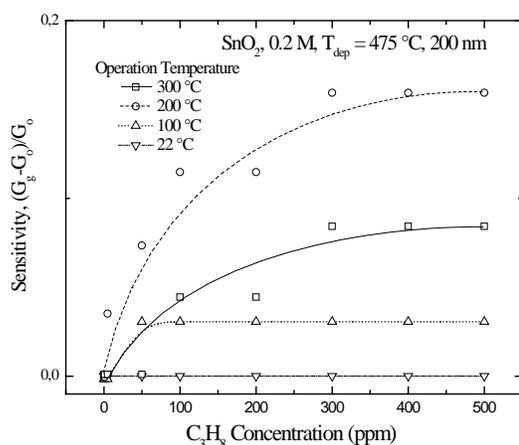


Fig. 3. Sensibilidad en función de la concentración del gas propano y temperatura de operación para películas de SnO<sub>2</sub> a un espesor de 200 nm y

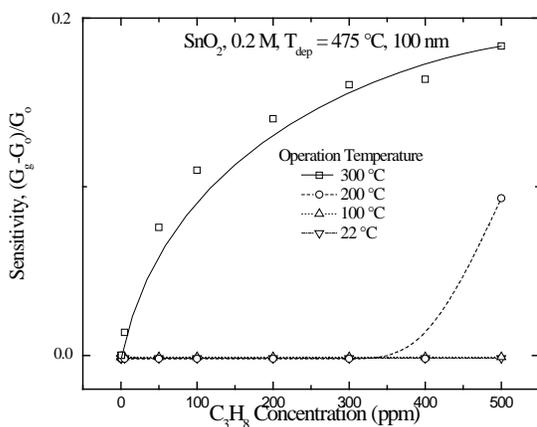


Fig. 4. Sensitivity in function of the concentration of propane gas and temperature of operation for films of SnO<sub>2</sub> at a thickness of 100 nm y

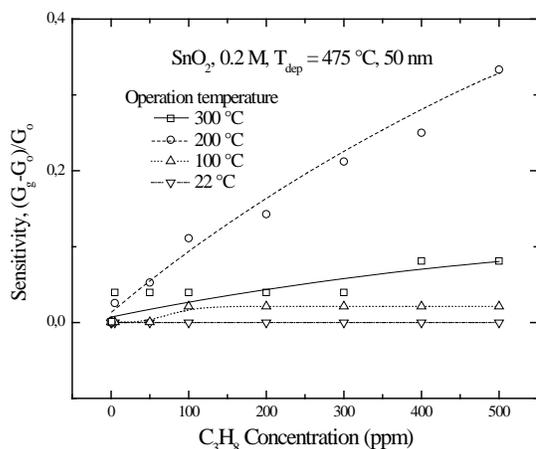


Fig. 5. Sensitivity in function of the concentration of propane gas and temperature of operation for films of SnO<sub>2</sub> at a thickness of 50 nm y

#### IV. CONCLUSIONES

Las propiedades estructurales, morfológicas, y de sensado de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> con diferentes espesores (50, 100 and 200 nm) fueron presentadas en este trabajo. Los rayos-X revelan que la cristalinidad de las películas mejora con el espesor y temperatura de depósito, sin embargo este hecho no es conveniente para las propiedades de sensado. Todas las fotos de micrografías confirman una superficie morfológica consistente de granos largos y redondos con diferentes tamaños de grano y separados por espacios vacíos. Los granos grandes parecen aglomerados de granos más pequeños. La sensibilidad mejoró incrementando la temperatura de operación y concentración de propano. La máxima sensibilidad fue de alrededor de 5 y esta fue obtenida a un espesor de 50 nm de espesor y medida a 300 °C en una atmósfera de propano conteniendo 500 ppm.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la asistencia técnica de M. A. Luna-Arias y M. De La L. Olvera.



## V.REFERENCIAS

- [1] V. V. Malyshev, A.V. Pislyakov, "Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 71- 81, 2007.
- [2] Dae-Sik Lee, Jun-Woo Lim, Sang-Mun Lee, Jeung-Soo Huh, Duk-Dong Lee, "Fabrication and characterization of micro-gas sensor for nitrogen oxides gas detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 64, no. 1-3, pp 31-36, 2000.
- [3] R. R. Desai, D. Lakshminarayana, P. B. Patel, C. J. Panchal, "Indium sesquiterelluride ( $\text{In}_2\text{Te}_3$ ) thin film gas sensor for detection of carbon dioxide," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, no. 2, pp. 523-527, 2005.
- [4] Mukta V. Vaishampayan, Rupali G. Deshmukh, Pravin Walke, I. S. Mulla, "Fe-doped  $\text{SnO}_2$  nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 109, no. 2-3, pp. 230-234, 2008.
- [5] S. Das, S. Chakraborty, O. Parkash, D. Kumar, S. Bandyopadhyay, S. K. Samudrala, A. Sen, H. S. Maiti, "Vanadium doped tin dioxide as a novel sulfur dioxide sensor," *Talanta*, vol. 75, no. 2, pp. 385-389, 2008.
- [6] Oleg Lupan, Guangyu Chai, Lee Chow, "Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, no. 11, pp. 2220-2225, 2008.
- [7] Lucio de Angelis, Roberto Riva, "Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 28, no. 1, pp. 25-29, 1995.
- [8] G. Carbajal-Franco, A. Tiburcio-Silver, J. M. Domínguez, A. Sánchez-Juárez, "Thin film tin oxide-based propane gas sensors," *Thin Solid Films*, vol. 373, no. 1-2, pp. 141-144, 2000.
- [9] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, " $\text{SnO}_2$  films for thin film gas sensor design," *Materials Science and Engineering B*, vol. 63, no. 3, pp. 195-204, 1999.
- [10] Yanbai Shen, Toshinari Yamazaki, Zhifu Liu, Chengji Jin, Toshio Kikuta, Noriyuki Nakatani, "Porous  $\text{SnO}_2$  sputtered films with high  $\text{H}_2$  sensitivity at low operation temperature," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 5111-5117, 2008.
- [11] A. Salehi, M. Gholizade, "Gas-sensing properties of indium-doped  $\text{SnO}_2$  thin films with variations in indium concentration," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, no. 1-2, pp. 173-179, 2003.
- [12] T. Brousse, D. M. Schleich, "Sprayed and thermally evaporated  $\text{SnO}_2$  thin films for ethanol sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 31, no. 1-2, pp. 77-79, 1996.
- [13] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, "CO sensing properties of  $\text{SnO}_2$  thin films prepared by the sol-gel process," *Thin Solid Films*, vol. 304, no. 1-2, pp. 339-343, 1997.
- [14] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, " $\text{SnO}_2$  films for thin film gas sensor design," *Materials Science and Engineering B*, vol. 63, no. 3, pp. 195-204, 1999.
- [15] A. Mandelis, C. Christofides, "Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices," *John Wiley & Sons, Inc.* New York, USA, p. 122, 1993.
- [16] S. M. Sze, "Semiconductor Sensors," *John Wiley & Sons, Inc.* New York, USA, p. 383, 1993.
- [17] Lalauze, R. Pijolat, C., Vincent, S., and Bruno, L., "High Sensitivity materials for gas detection," *Sensors and Actuators B*, vol. 8, no. 3, pp. 237-243, 1992.
- [18] JCPDS powder diffraction File card 5-0467.
- [19] J. Aguilar-Leyva, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, "Gas-sensing characteristics of undoped- $\text{SnO}_2$  thin films and  $\text{Ag}/\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2/\text{Ag}$  structures in a propane atmosphere," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 8-9, pp. 740-744, 2007.