

Películas de ZnO para sensado de gas CO₂

ZnO films for CO₂ gas sensing

Steven A. Hernández-Sánchez^a, Venkata K.K Tangirala^a, Angélica G. Hernández-Zanabria^a,
Lizeth Martínez-Ayala^{a*}

Abstract:

In present work is reported the zinc oxide (ZnO) deposit on corning glass substrates at 400°C by sol-gel spin coating technique. The optical effect of ZnO films was analyzed by transmittance measurements taken with help of UV-vis spectrophotometer. All the films showed transmittance >85% in visible range. Gas sensing measurements were taken in presence of CO₂ at 300°C with a concentration of 1000ppm. Results revealed sensitivities above 50% in presence of CO₂.

Keywords:

Zinc oxide, sol-gel, spin coating.

Resumen:

En el presente trabajo se reporta el depósito de óxido de zinc (ZnO) sobre sustratos de vidrio a 400°C mediante la técnica centrifugación de sol-gel. El efecto óptico de las películas de ZnO fue analizado mediante mediciones de transmitancia tomadas con ayuda de UV-vis. Todas las películas de ZnO mostraron transmitancia >85% en el rango visible. Se realizaron mediciones de sensado de gas CO₂ a 300°C a una concentración de 1000ppm. Resultados revelaron sensibilidades por arriba del 50% en las películas de ZnO en presencia de CO₂.

Palabras Clave:

Óxido de zinc, sol-gel, centrifugación.

1. Introducción

En la actualidad la actividad industrial afecta principalmente al ecosistema a través de emisiones a la atmósfera de sustancias nocivas como el monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), dióxido de carbono (CO₂) y sulfuro de hidrógeno (H₂S). Estos gases no permiten el ingreso de luz solar o radiación ultravioleta en la corteza terrestre, además producen envenenamiento y enfermedades cardio-respiratorias por la exposición humana en zonas industriales [1].

Para detectar y controlar la emisión de estos contaminantes atmosféricos se utilizan los sensores de gases, siendo importante que posean alta sensibilidad, selectividad y estabilidad.

De entre los óxidos metálicos, el óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico, abundante, químicamente estable el cual tiene la característica de presentar polimorfismo, es decir puede presentar diferentes morfologías. El ZnO es un material semiconductor tipo II-VI, con un ancho de banda directa de 3.37eV [2].

El ZnO ha sido ampliamente usado como sensor químico, debido a que posee propiedades únicas tales como transparencia a la reflectividad infrarroja, alta estabilidad electroquímica y excelente propiedades electrónicas [3].

Sus propiedades ópticas y eléctricas han sido investigadas ampliamente, llegando a ser considerado en la actualidad un material optoelectrónico con cualidades muy prometedoras para utilizarse en numerosas aplicaciones tecnológicas: sensores de gas en forma de películas delgadas, varistores, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares [4-6]. Para la preparación de películas de ZnO se utilizan una diversidad de técnicas, tales como: pulverización [7], deposición química de vapor [8], rociado pirolítico [9] y procesos sol-gel [10]. No obstante, se debe elegir la técnica más económica, considerando las propiedades de interés y su fácil reproducibilidad para su aplicación a gran escala como sensores de gas de manera eficiente [11].

^a Escuela Superior del Tepeji del Río, Ingeniería Industrial, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Av. del Maestro No.41, Col. Noxtongo 2ª Sección, Tepeji del Río, Hidalgo, México, C.P. 42855 Email: *lizeth_martinez@uaeh.edu.mx
curry30goldenstate@gmail.com, enkata_tangirala@uaeh.edu.mx, angelica_hernandez@uaeh.edu.mx.

En éste trabajo se reporta el depósito de películas de ZnO en sustratos de vidrio mediante la técnica centrifugación como una alternativa para sensado de gas CO₂. El efecto óptico de las películas de ZnO fue mediante mediciones de transmitancia tomadas en un rango de 350-850nm con ayuda de un espectrofotómetro UV-vis (VELAB, VE-5100UV). Mientras que las mediciones de sensado fueron tomadas usando un sistema de sensado previamente reportado [12].

2.- Desarrollo experimental

2.1.- Síntesis se óxido de zinc (ZnO)

El ZnO utilizado en este trabajo fue sintetizado por la técnica sol-gel. La síntesis se preparó disolviendo 0.2 M. de Acetato de Zinc dihidratado (Zn(OOCC₂H₃)₂·2H₂O) en polvo en 50 ml de etanol (C₂H₅OH, 99.9%). La mezcla fue agitada magnéticamente durante 60 minutos a temperatura ambiente (±25°C). Posteriormente, se agregó Monoetanolamina (HOCH₂CH₂NH₂, 99.43%) para contrarrestar el carácter ácido de la disolución previamente realizada. Después, la mezcla de se agitó vigorosamente durante 60 min hasta obtener una solución transparente. La preparación (etanol, acetato de zinc dihidratado y Monoetanolamina) se colocó en baño ultrasónico durante 60 minutos a una temperatura de 50°C. La mezcla previamente preparada se mantuvo a temperatura ambiente durante 48 h para la hidrólisis [13]. A continuación se muestra el diagrama esquemático de síntesis de ZnO mediante la técnica sol-gel.



Figura 1. Proceso esquemático de síntesis de ZnO mediante la técnica sol-gel. .

2.2 Depósitos de películas de ZnO

Se realizaron depósitos de ZnO en sustratos de vidrio previamente limpiados. Los sustratos fueron cortados en medida de 1.8 x 1.8 cm y lavados con abundante agua, etanol y acetona en baño ultrasónico.

Para el depósito de las películas, la solución previamente preparada (~27°C), es depositada sobre los sustratos de vidrio mediante la técnica centrifugación

(spin coating) a 3000 rpm durante 30 segundos. Finalizada la centrifugación, se retira el sustrato del porta-muestras del equipo y se coloca en una parrilla eléctrica a 110°C durante 5 min. Lo anterior, es para evaporar los solventes orgánicos de la suspensión coloidal de ZnO. Tres muestras fueron obtenidas utilizando el mismo proceso: primer sustrato con un depósito de ZnO (M1), segundo sustrato con dos depósitos (M2) y tercer sustrato con tres depósitos (M3). Posteriormente, las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 400°C durante 30 minutos. Se procedió, a colocar contactos de plata sobre la superficie de las muestras (M1, M2 y M3). Finalmente, la caracterización de sensado de gas CO₂ fue monitoreada a 300°C a una concentración de 1000 ppm.

La respuesta de sensado fue expresada como $S = ((R_g - R_o) / R_o) \%$, donde R_o es la resistencia mínima antes de la exposición de las películas de ZnO en CO₂ y R_g es la resistencia máxima obtenida después de 3 minutos de exposición CO₂.

3. Resultados y discusión

La Figura 2 muestra la variación experimental de transmitancia en función de la longitud de onda de la radiación incidente de las muestras (M1, M2, M3). Puede observarse que todas las películas de ZnO muestran una transmitancia >85% en el rango visible. Así mismo, es notorio un decrecimiento de la transmitancia ~380nm para las tres muestras. Lo anterior ha sido atribuido a la energía de banda intrínseca del ZnO [14].

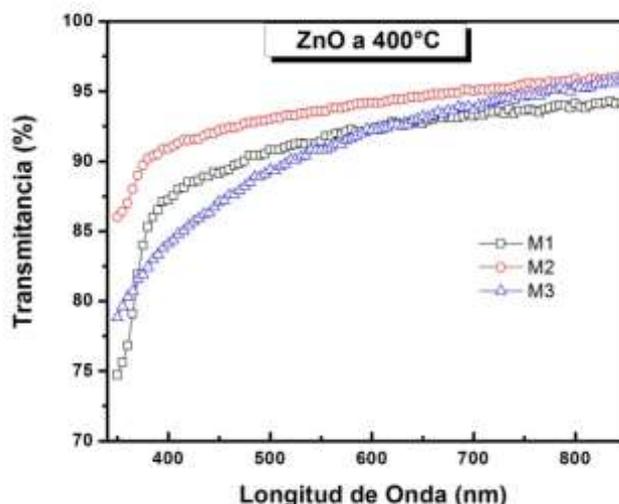


Figura 2. Transmitancia de películas de ZnO depositadas en vidrio a 400°C

En la Figura 3 se presentan las respuestas de sensado de gas CO₂ (1000 ppm) de las muestras (M1, M2 y M3) monitoreadas a 300°C. Todas las muestras indican cambio en la respuesta de sensado cuando son expuestas a gas CO₂. Puede observarse que las muestras en presencia de gas CO₂ inducen al incremento de la resistencia. Así mismo, se observa que la señal vuelve al valor inicial de resistencia para las muestras M1 y M2. Lo anterior indica que la absorción del CO₂ en la superficie de la película de ZnO es reversible.

En la Figura 4 se observa la sensibilidad de las películas de ZnO. Donde se puede apreciar que la muestra M1 presenta mayor sensibilidad (75.2%) en comparación con las muestras M2 y M3.

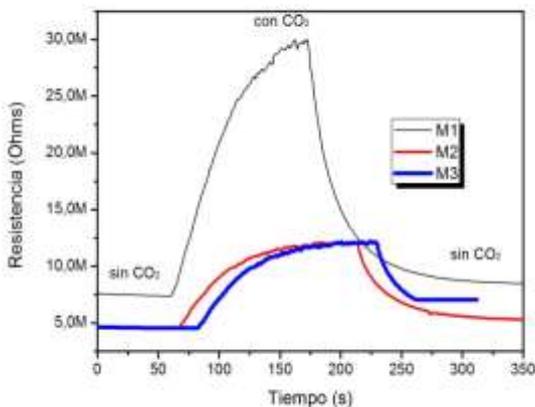


Figura 3. Respuesta de sensado de gas CO₂

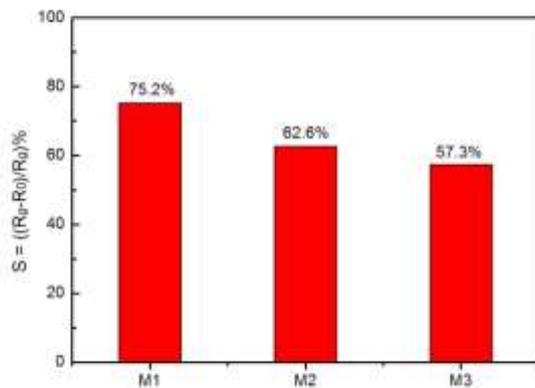


Figura 4. Sensibilidad de M1, M2 y M3.

Conclusión

El depósito de películas de ZnO mediante la técnica sol-gel centrifugación pudo ser posible. Mediciones de UV-visible revelaron el depósito de películas transparentes con valores de >85% de transmitancia. La detección de gas CO₂ en las muestras reveló una sensibilidad de 75.2% para la muestra M1.

Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo de los fondos brindados por PRODEP con número de convenio 511-6/19-8268 y al laboratorio de Nanoingeniería aplicada en tecnología de semiconductores de la Escuela Superior Tepeji del Río de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (ESTe-UAEH) por las facilidades del uso de equipos

Referencias

- [1] Umeokwonna, N.; Ekpunobi, A. Effect of cobalt doping on the optical properties of nickel cobalt oxide nanofilms deposited by electrodeposition method. *International Journal of Technical and Applications*; 4 (2015): 347-351.
- [2] Ishihara J., Nakamura A., Shigemori S., Aoki T., and Temmyo J. Zn1-xCdxO systems with visible band gaps. *Applied Physics Letters*; 89 (2006): 091914.
- [3] Sriram, S., Thayumanavan, A. Structural, Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Low Cost Spray Pyrolysis Technique. *International Journal of Materials Science and Engineering*; 1 (2013): 118-121.
- [4] Brankovic Z., Brankovic G., Poleti D., Varela J. A., Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases. *Ceramics International*; 27 (2001); 115-122.
- [5] Jomadi O., Revert F., Disseix P., Medras F., Leymarie J., Moreau A., Solnyshkov D., Deparis C., Lerous M., Cambril E., Bouchoule S., Zuniga-Perez J., Malpuech G., Edge-emitting polariton laser and amplifier based on a ZnO waveguide. *Light: Science & Application*; (2018)7:82.
- [6] Thierry Pauportè., Chapter 1- Synthesis of ZnO Nanostructures for Solar Cells-A Focus on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. *Metal Oxides* (2018) 3-43.
- [7] Farfán, A., Determinación teórica de la banda prohibida Band gap del Bi(OH)CrO4 en su estructura mínima, celda unitaria y sistema periódico. Tesis de doctorado. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Bogotá. (2015): 160.
- [8] Zayer, N.; Greerf, R.; Rogers, K.; and Grellier, A. 2009. In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers. *Thin Solid Films* 352 (2): 179.
- [9] Jlassi, M.; Sta, I.; and Hajji M., Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin Coating. *Material science in Semiconductor Processing* 21(2014): 7-13.
- [10] Capper, K., Handbook of Electronic and Photonic Materials. Optical & Electronic Materials. Springer, USA (2006).
- [11] Verónica, H., Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Colombia. (2010): 230.

- [12] T.V.K. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal. Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection. *Journal of Alloys and Compounds*. 731 (2018): 853-863.
- [13] L. Martínez, O. Ocampo, Y. Kumar, V. Agarwal, ZnO-porous silicon nanocomposite for memristive device fabrication; *Nanoscale Research Letters*; 9-1(2014) 437.
- [14] Young-Sung Kim, Weon-Pil Tai, Su-Jeong Shu, *Thin solid films*. 491 (2005) 153-160.