

Síntesis y caracterización de un compuesto semiconductor NiO-ZnO dopado con nanopartículas de Au por el método sol-gel para aplicación como sensores de gas

Alex Díaz¹, Dionicio Otiniano¹, E. Della Gaspera², Alessandro Martucci²

¹ Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo-Perú

² Dipartimento d'Ingegneria Meccanica – Settore Materiali, Università di Padova, 35131 Padova-Italia

RESUMEN

Láminas porosas de un compuesto semiconductor formado por NiO-ZnO (%mol) dopado con nanopartículas de Au (3% mol) fueron preparados por el método sol-gel usando acetato de níquel tetrahidratado ($\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y acetato de zinc dihidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursores, metanol (CH_3OH) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) como solventes, monoetanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) y dietanolamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) como ligandos funcionales, y ácido cloroáurico HAuCl_4 como precursor. Las muestras se caracterizaron por espectroscopias Infrarrojo (IR), ultravioleta (UV-VIS), microscopía SEM, difracción de rayos X (XRD), y ensayos de sensores gaseosos. Las muestras semiconductoras fueron depositadas sobre sustratos de silicio por el método de spin-coating a 2000 rpm, posteriormente fueron tratadas a 500 y 600 °C. Los efectos de las composiciones de NiO-ZnO y el porcentaje de dopaje también se discuten en este argumento. El espesor de la capa fue determinado por elipsometría aproximado a 75 nm. Estos compuestos fueron ensayados para sensores gaseosos de H_2 y CO (1% V/V) a 300°C, demostrando óptimos resultados para el H_2 , pero no así para el CO.

Descriptor: NiO, ZnO, semiconductores, sensor gaseoso.

ABSTRACT

Porous films formed by a semiconductor ZnO-NiO (% mol) doped with Au nanoparticles (3% mol) were prepared by sol-gel method using nickel acetate tetrahydrate ($\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and zinc acetate dihydrate ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as precursors, methanol (CH_3OH) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) as solvents, monoethanolamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) and diethanolamine ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) as functional chelants, and chloroauric acid (HAuCl_4) as gold precursor. The samples were characterized by infrared (IR) and ultraviolet (UV-VIS) spectroscopy, microscopy SEM, X-ray diffraction (XRD) and gas sensing tests. The semiconductor samples were deposited on silicon substrates by spin-coating method at 2000 rpm, subsequently annealing at 500 and 600 °C. The effects of the compositions of NiO-ZnO and the percentage of doping are also discussed. The layer thickness was determined by ellipsometry in approximately 75 nm. These compounds were tested for gas sensors for H_2 and CO (1% V/V) at 300 °C, showing excellent results for H_2 , but not for the CO.

Keywords: NiO, ZnO, semiconductors, gas sensor.

INTRODUCCION

La capacidad humana de diferenciar entre cientos de olores está bien desarrollada; pero falla si se deben detectar concentraciones absolutas de gas o gases inodoros [1]. Los sensores gaseosos se utilizan en aplicaciones de seguridad donde hay gases tóxicos o combustibles, y también en las denominadas aplicaciones de confort, tales como en el control de climas de edificios y vehículos donde se requiere una buena calidad del aire [2]. El control de procesos industriales es otra aplicación de los sensores gaseosos junto con los análisis de laboratorio. Es por ello, que es necesario diseñar sensores gaseosos pequeños y baratos que posean alta sensibilidad, selectividad y estabilidad respecto a la aplicación de uso [3]. En la actualidad existe una gran variedad de sensores basados en diferentes propiedades como por ejemplo; sensores gaseosos semiconductores, sensores ópticos, sensores de conductividad térmica, sensores catalíticos, sensores dieléctricos, sensores electroquímicos y sensores electrolíticos [4].

El ZnO es un semiconductor tipo n con propiedades únicas tales como transparencia a la reflectividad infrarrojo, características acústicas, alta estabilidad electroquímica y excelente propiedades electrónicas. Ha sido ampliamente usado como sensor químico [5], instrumento superficial de onda acústica [6], y películas foto anódicas para celdas solares [7]. Una diversa variedad de técnicas para de la preparación de películas de ZnO se utilizan como: sputtering [8], deposición por vapor químico (CVD) [9], pirolisis spray [10], y procesos sol-gel [11-13].

El NiO es uno de los pocos óxidos metálicos que es del tipo p, ha sido extensivamente estudiado debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas. Las nanopartículas de NiO son muy usadas en diferentes campos como catálisis [14], películas electrocrómicas [15], y electrodos de celdas para combustibles [16]. Varias técnicas se desarrollaron para la preparación del NiO, entre ellas destacan: electro spinning [17], procesos de solventes orgánicos [18], y procesos sol-gel [19].

METODOS

1.1. Síntesis

Para las muestras de ZnO, 200 mg de acetato de zinc dihidratado (ZnAc) se disolvieron en 1.8 mL de etanol, y subsecuentemente se agregaron 0.066 mL de monoetanolamina (MEA) en agitación continua durante 45 minutos. Para el NiO, 300 mg de acetato de níquel tetrahidratado (NiAc) se disolvieron en 2 mL de metanol y se agregó 0.18 mL de dietanolamina (DEA) en agitación durante 1 hora. Las nanopartículas de Au se sintetizaron disolviendo 18 mg de HAuCl_4 en 3 mL de metanol, se agregó a esta mezcla una solución metanólica de PVP-10K (75mg en 38 mL) bajo agitación constante. Después de 30 minutos una solución preparada de 8 mg de NaBH_4 disuelto en 3mL de metanol se agregó bajo fuerte agitación, y la solución resultante se dejó mezclar durante 30 minutos. Posteriormente el etanol es removido en un tambor de evaporación, y el sedimento es redispersado en agua. Las partículas son precipitadas con exceso de acetona, centrifugadas a 4000 rpm durante 5 min, y redispersado en etanol obteniendo una solución concentrada a 30 mM. Se determinaron las cantidades molares, y se hizo la mezcla correspondiente a 50NiO-50ZnO y 75NiO-25NiO. Los dopajes con las nanopartículas de Au se hicieron 10 minutos antes de efectuar la deposición sobre silicio.

1.2. Preparación del filme y procesamiento

Después del envejecimiento del sol, las muestras fueron depositadas sobre sustratos de silicio usando un spin coater KW-4A/Little (Chemat Scientific) a una velocidad de rotación de 2000 rpm en gas argón durante 40 segundos. Los sustratos recubiertos fueron transferidos a un horno (Carbolite GSM 11/8) donde se mantuvieron a una temperatura de 300°C. Después de 10 minutos el horno fue llevado a las temperaturas de 500 y 600 °C respectivamente a una velocidad aproximada de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La espectroscopia de absorción infrarrojo, en el rango de 400 a 2500 cm^{-1} , fue registrada en un espectroscopio Fourier Transform Infrared (FTIR)-JASCO serie 620. Para medir el espectro de absorción se uso un espectrofotómetro UV-VIS JASCO serie 570. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Philips PW1820 equipado con ángulo de incidencia óptica de rayos X, el análisis se desarrollo a 0.5° usando filtro de

radiación Cu K α Ni a 40 kV y 40 mA. La morfología de las películas se observaron usando un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 (ESEM). La respuesta eléctrica de las películas a los gases H₂ y CO fueron medidos en un sistema automatizado. La funcionalidad del sensor óptico se determino con mediciones de absorbancia óptica entre el rango de longitud de onda de 300 λ <math><900</math> con muestras montadas sobre un calentador en una celda de flujo

gaseoso especialmente diseñada. El tamaño de las muestras fue de aproximadamente de 1cm x 2cm, y el haz incidente del espectrofotómetro fue normal a la superficie de la muestra y cubre un área superficial de 6 mm x 1.5 mm.

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis FTIR de las películas 75NiO-25NiO-3%Au depositados sobre silicio y tratadas a diferentes temperaturas se reportan en la Fig. 1. En estos espectros es evidente los picos dominantes del enlace Si-O alrededor de 1050 y 1150 cm⁻¹, lo cual se relaciona con la porosidad total del filme. La posición de los picos Si-O aumentan con el incremento de la temperatura de tratamiento.

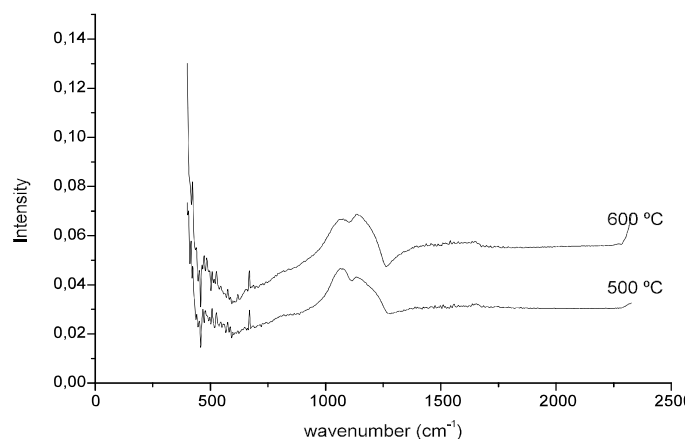


Figura 1: Espectro FTIR de un filme 75NiO-25ZnO-3Au tratados a diferentes temperaturas.

En la figura 2, la medición de absorción óptica en el rango UV muestra en el compuesto al 50%NiO el borde típico de absorción del ZnO cerca de 375 nm. Los compuestos también muestran la banda de resonancia superficial plasmónica (SPR) de las nanopartículas de Au entre 570-630 nm, siendo ligeramente superior y de mayor amplitud con el incremento del contenido de NiO. Esto se puede explicar

considerando los diferentes índices refractivos de los dos óxidos: para el ZnO de 2.01 [20], mientras que para el NiO de 2.33 [21], tal que si hay un incremento del NiO en el compuesto, resulta un incremento del promedio del índice refractivo y esto causa el aumento del pico observado.

La amplitud de la banda de Au puede deberse a la interacción del metal noble Au con el metal activo superficial NiO, de hecho se ha demostrado que Au y NiO tienen la misma estructura cristalina cubica y pueden formar estructuras dobles en el cual los cristales se acoplan a lo largo de los planos Au (111) y NiO (200).

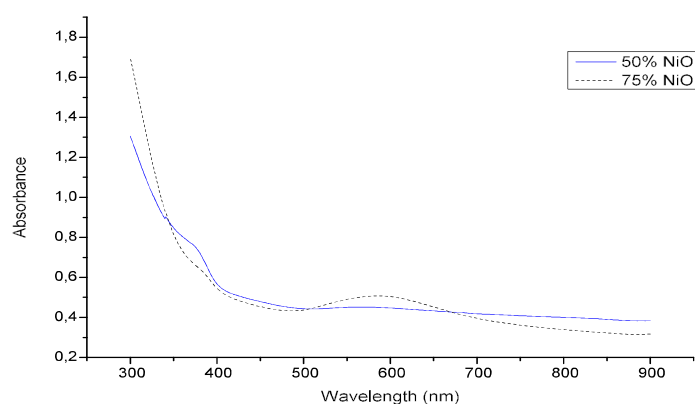


Figura 2. Espectro de absorción óptica para el compuesto ZnO-NiO dopado con nanopartículas de Au recocido a 600 °C.

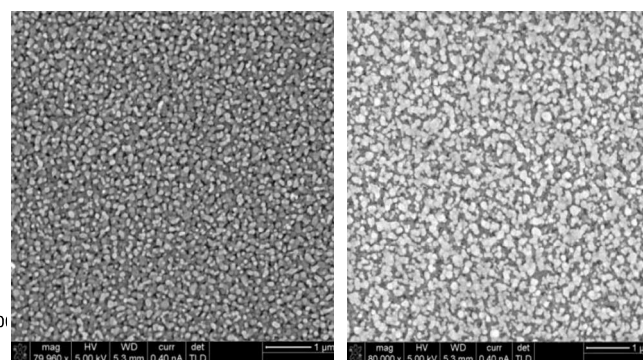


Figure 3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) a) ZnO y b) compuesto ZnO-Au recocido a 600 °C.

Las microfotografías SEM muestran la morfología de la película que presentan los nanocompuestos en la figura 3. Son fácilmente detectables los granos cristalinos del óxido de zinc, así como la presencia de una porosidad residual. La morfología observada es deseable para las películas delgadas de sensores de

gas, con el fin de obtener un sensor con alta área superficial específica, y tener un camino fácil para que los gases entren y salgan de los nano-compuestos. Además se observa un filme compacto y sin presencia de fisuras a pesar de la alta temperatura de tratamiento.

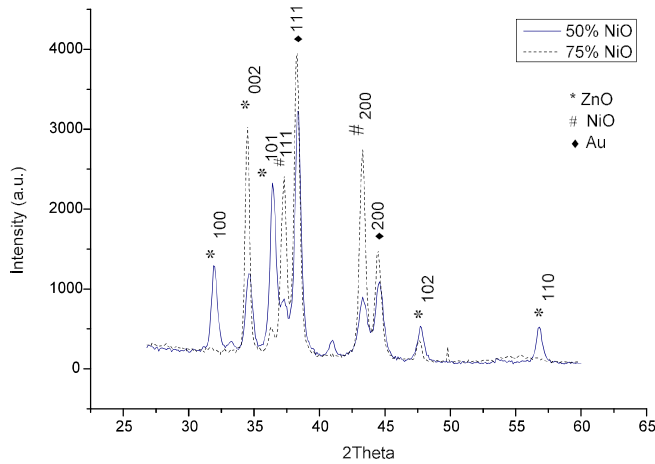


Figure 4. Difracción de rayos X (XRD) de láminas compuestas ZnO-NiO dopadas con nanopartículas de Au a 600 °C.

La difracción de rayos X muestra los compuestos conteniendo 3% molar de Au a diferentes concentraciones de ZnO recocidos a 600 °C en la figura 4. Todos los compuestos presentan fases cristalinas, debido a que la temperatura de 600 °C es suficientemente alta para la pirolisis de los orgánicos dentro de la película, promoviendo la reducción de iones Au disperso dentro de los óxidos, y también permite cristalizar ambos óxidos de Ni y Zn. Analizando las reflexiones del ZnO, el pico de difracción (002) es mucho más intenso que los demás, mientras que los otros picos son muy débiles, indicando una extensiva orientación a lo largo de los ejes c. Así también se nota claramente que los picos incrementan progresivamente en intensidad conforme aumenta el contenido del Ni, indicando claramente una alta cantidad de NiO en el compuesto como se esperaba. Los picos de difracción para cada fase son muy similares en intensidad y amplitud. Aparte del incremento en la intensidad de los picos del NiO, lo que confirma una estructura similar de los nanocompuestos. El tamaño promedio de los cristales pudo estimarse por la ecuación de Debye-Scherrer (ver ec. 1). En esta ecuación τ es el tamaño promedio del cristal, K es el factor forma de la ecuación (0.9 para esferas), λ es la

longitud de onda de los rayos X (1.54Å), β es la línea del ancho total a la mitad de las máxima reflexiones (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg. Siendo el tamaño de los cristales de ZnO, NiO y Au entre 23-30 nm, 12-16 nm y 14-19 nm respectivamente en todas las muestras.

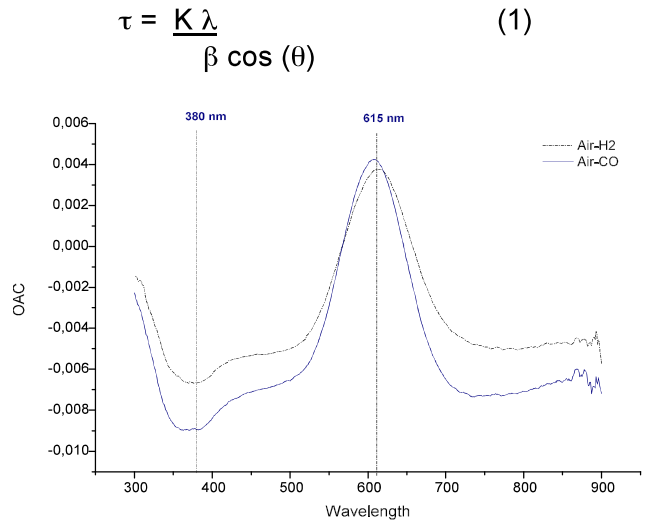


Figure 5. Curva OAC en función de la longitud de onda para el H₂ y CO a 300°C.

Los ensayos de sensores gaseosos se desarrollaron a la temperatura de 300°C, con una aceptable respuesta. Debajo de esta temperatura la respuesta de los sensores fue muy pequeña. La figura 5 reporta la curva de cambios de absorbancia óptica (OAC) ensayada para determinar la longitud optima para el ensayo, mostrando una respuesta simétrica con picos máximos positivos y de aproximadamente la misma intensidad. Los gases introducidos dentro de la cámara fueron H₂ y CO (1%V/V) respectivamente. La absorbancia de estas láminas disminuye cuando se expone a los gases ensayados, como se esperaba debido a interacción entre gases reductores como CO y semiconductores tipo p como NiO.

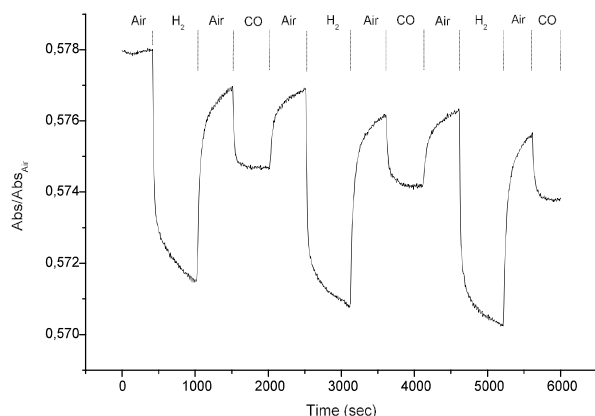


Figura 6. Ensayo de sensor gaseoso en función del tiempo para un compuesto de 75NiO-25ZnO-3%Au a 380 nm.

En la figura 6, se muestra el tiempo de respuesta del semiconductor ensayado a un mínimo OAC de 380 nm, se puede notar que el compuesto NiO-ZnO muestra una señal óptica detectable con la presencia de Au, confirmando la respuesta óptica del NiO a los gases reductores. Esta muestra presenta una alta sensibilidad al gas hidrogeno y una baja respuesta al CO, pero con una mejor respuesta respecto a las bajas temperatura ensayadas. Esto se puede deber a que los procesos cinéticos tales como adsorción son térmicamente activados, mejorando el rendimiento a altas temperaturas.

CONCLUSIONES

En resumen, se desarrollo un método simple y fácil para sintetizar un compuesto semiconductor con cristales homogéneos de NiO, ZnO y Au. El compuesto 75NiO-25ZnO dopado con 3% de nanopartículas de Au se ha caracterizado como un sensor óptico gaseoso para el H₂. La caracterización funcional ha demostrado que las capas son sensibles ópticamente a los gases ensayados CO y H₂, mostrando una excelente y rápida respuesta al gas H₂, pero no muy buena para el CO. La porosidad residual de la matriz del compuesto proporciona un camino para que las moléculas gaseosas lleguen hasta las nanopartículas finas incrustadas en el compuesto. Una simple comparación entre láminas dopados con nanopartículas de Au y láminas puras de NiO o ZnO permiten demostrar el efecto de mejoramiento a la sensibilidad de las nanopartículas de Au en el desempeño de estos materiales.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo es financiado por la Universidad de Padova a través del programa de intercambio académico BAPE Erasmus-Mundus.

REFERENCIAS

- [1] R. Cavicchi, J. Suehle, P. Chaparala, K. Kreider, M. Gaitan, S. Semancik, Proceedings of the 1994 Solid State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head. (1994) 53-56.
- [2] K.D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Gopel, H.H. Vlekert, N.F. Rooij, Sensors and Actuators B, 1 (1990) 171-175.
- [3] M.A. Butler, Sensors and Actuators B. 22 (1994) 155.
- [4] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Sensors and Actuators. 3 (1982) 7988.
- [5] A. Barkerm, S. Crowther, D. Ress, Surface room temperatura RF magnetron sputtered ZnO for electromechanical devices, Sensors Actuators. A58 (3) (1997) 229.
- [6] B. Wacogne, M. Roe, A. Pattinson, et al, Effective piezoelectric activity of zinc oxide films grown by radio frequency planar magnetron sputtering, Applied Physics Letters. 67 (12) (1995) 1674.
- [7] L. Stolt, J. Hesdtrom, J. Kessler, et al., ZnO/ CdS/ CuSnInSe₂ thin film solar cells with improved performance, Applied Physics Letters. 62 (3) (1993) 597.
- [8] N. Zayer, R. Greerf, K. Rogers, et al., In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers, Thin Solid Films. 352 (2) (1999) 179.
- [9] B. Ataev, A. Bagamadova, A. Djabrailov, et al., Highly conductive and transparent Ga doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD, Thin Solid Films. 260 (1) (1995) 19.
- [10] B. Josph, K. Gopchandran, P. Thomas, et al., A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, Material Chemistry and Physics. 58 (1) (1999) 71.
- [11] Z. Liu, Z. Jin, W. Li, et al., preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template, Material Letters. 59 (2005) 3620-3625.
- [12] D. Balk, S. Cho, Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells, Thin Solid Films. 354 (1999) 227.
- [13] D. Bao, A. Kuang, H. Gu, Sol-gel derived c-axis oriented ZnO thin films, Thin Solid Films. 312 (1998) 37.
- [14] S. Berchams, H. Gomathi, G. Rao, J. Electroanal. Chem. 394 (1995) 267.

- [15] Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, H. Xu, *Nanotechnology*. 458 (2003) 14 (2003) 58.
- [16] C. Makkus, K. Hemmes, D. Wir, J. *Electroanal. Chem.* 141 (1994) 3429.
- [17] H. Guam, C. Shao, S. Ben, et al., *Inorganic Chemical Commun.* 6 (2003) 1302.
- [18] E. Beach, K. Shqau, S. Brown, *Material Chemical and Physics*. 115 (2009) 371.
- [19] M. Alagari, S. Ponnusamy, C. Muthamizchelvan, *Synthehsis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method*, *Mater Sci: Mater Electron.* 6 (2011) 479
- [20] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 72nd Edition. (1991) 4-112.
- [21] R.J. Powell, W.E. Spicer, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 2182.

E-mail: didialfanet@hotmail.com