

Evolución de la morfología y facetaje de nanoestructuras de SnO₂ crecidas por pirólisis en fase aerosol sobre sustratos de vidrio

E. ROSSINYOL¹, J. ARBIOL¹, F. PEIRÓ¹, A. CORNET¹, J. R. MORANTE¹, V. BRINZARI², G. KOROTCENKOV², V. GOLOVANOV³

¹Enginyeria i Materials Electrònics, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Barcelona, E-08028 (Spain).

²Technical University, Chisinau (Moldova).

³South-Ukrainian University, Odessa (Ukraine).

Las características nanoestructurales de las capas finas policristalinas de SnO₂ determinan sus propiedades físicas y químicas como material sensor de gas. Se han analizado un conjunto de muestras (35nm - 300nm) crecidas por pirólisis en fase aerosol sobre sustratos de vidrio, estudiando la influencia de la temperatura de pirólisis (375°C - 530°C) en la estructura cristalina de las capas. Estas muestras han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Se han propuesto modelos atómicos de crecimiento, de estructura doble piramidal truncada y base rómbica, para las diferentes temperaturas de depósito.

Palabras clave: SnO₂ capas finas, HRTEM, pirólisis en fase aerosol, estructura cristalina, sensor de gas semiconductor.

Evolution of the morphology and faceting of SnO₂ nanostructures deposited by spray pyrolysis on glass substrate.

Nanostructural characteristics of polycrystalline SnO₂ thin films determine their physical and chemical properties as semiconductor gas sensor. Tin oxide thin films obtained by spray pyrolysis deposition on glass substrates have been studied (35nm - 300nm). We have studied the influence of the pyrolysis temperature (300°C - 530°C) on the crystallographic structure of the films. These samples have been characterised by X-ray diffraction, and high-resolution transmission electron microscopy. Some atomic models of growing have been proposed, with a double pyramidal structure and rhombic base.

Key words: SnO₂ thin films, HRTEM, spray pyrolysis, crystalline structure, and semiconductor gas sensor.

1. INTRODUCCIÓN

Algunos óxidos metálicos, al ser depositados en forma de nanopartícula como capas finas, tienen la propiedad de variar su resistencia en función de la concentración de gas, oxidante o reductor, presente en su superficie. El óxido de estaño es un material ampliamente estudiado debido a su gran capacidad como sensor de gas [1, 2]. Para conseguir una mayor superficie activa, aumentando así su sensibilidad, los sensores de gas basados en semiconductores están formados por nanopartículas. Cuando la capa activa está compuesta por partículas de polvo, el tamaño de las nanopartículas determina la sensibilidad de la respuesta sensora [1, 2]. Para conseguir un máximo en la sensibilidad, debemos minimizar el tamaño de grano. En el caso de capas finas, además del tamaño, la orientación cristalográfica de los granos, la configuración de las fronteras intergranulares y el facetaje de los nanocristales juegan un papel esencial sobre los mecanismos de detección [3]. El control sobre el crecimiento facetado en función de las condiciones tecnológicas del depósito adquiere, pues, una especial relevancia a la hora de controlar la sensibilidad del material.

Existen diferentes métodos de depósito de capas finas de SnO₂, tales como: CVD, MOCVD, sputtering de alta frecuencia, evaporación al vacío, etc. [2, 4]. Sin embargo, éstas son técnicas de alto coste y complejidad. El uso de una fase aerosol simplifica el proceso de depósito y reduce los costes. El control de los parámetros tecnológicos de depósito permite variar las características morfológicas de las capas, pudiéndose realizar así un estudio sistemático de los modos de crecimiento.

En este trabajo se estudia la evolución de las orientaciones cristalográficas de las capas crecidas por pirólisis en fase aerosol en función de la variación de la temperatura de depósito (375°C - 530°C) [5, 6]. En concreto, se estudiará la influencia de la temperatura de pirólisis en la

morfología y estructura cristalográfica. A partir de la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se proponen modelos atómicos de crecimiento.

2. EXPERIMENTAL

Las capas han sido depositadas mediante pirólisis en fase aerosol a partir de soluciones acuosas de SnCl₄·5H₂O [5, 6, 7]. La utilización de este método, permite variar fácilmente las características morfológicas de las capas controlando los distintos parámetros de depósito. Las capas de óxido de estaño fueron depositadas sobre sustratos de vidrio calentados a tres temperaturas diferentes: 375°C, 435°C y 530 °C. El grosor de las capas se controló por elipsometría láser, obteniéndose espesores de 35 nm, 300 nm y 75 nm respectivamente. Su estructura cristalográfica se analizó mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los análisis de XRD se llevaron a cabo en un difractómetro Siemens D5000, trabajando con la K_α del Cu. La caracterización por TEM fue realizada usando un microscopio electrónico Philips CM30 SuperTwin operando a 300 keV.

3. RESULTADOS

La caracterización mediante XRD revela una orientación preferencial de los cristales en la capa más gruesa, correspondiente a una temperatura de 435°C. En esta capa (figura 1) el pico correspondiente

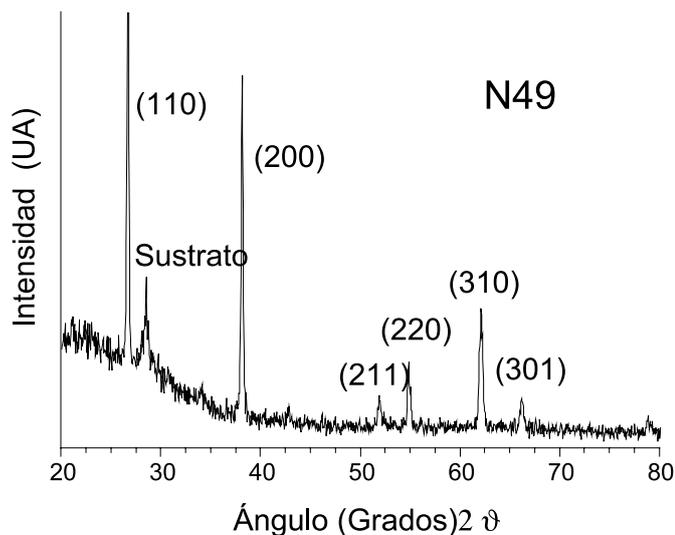


Figura 1. Espectro de XRD de la capa crecida a 435°C. La intensidad del pico (200) respecto del (211) muestra una clara dirección preferencial de crecimiento.

al plano (200) presenta una intensidad muy superior a la del plano (211), indicando una dirección preferencial de crecimiento. Estos resultados coinciden con los obtenidos en [3], donde se obtuvieron las mismas direcciones preferenciales de crecimiento en capas de SnO_2 depositadas por spray pirólisis entre 350 y 500°C. En las otras dos muestras ese efecto no aparece tan destacado debido al poco grosor de las capas, que provoca un aumento importante del nivel de ruido en las medidas de XRD.

Se tomaron imágenes de TEM de campo oscuro en sección planar para aumentar el contraste de los cristales y se observó una estructura regular de los mismos, con una proyección de base rómbica para las muestras a baja y media temperatura, mientras que en las capas crecidas a alta temperatura se pierde esa regularidad (figuras 2, 3b y 4a). Los análisis de difracción electrónica con selección de área (SAED) realizados en estas muestras presentan una acumulación de puntos discretos en determinadas direcciones, indicando la existencia de una capa con estructura policristalina compuesta por cristales orientados preferencialmente en ciertas direcciones (figura 2a y 2b). Estas direcciones aparecen más destacadas en la capa crecida a 435°C, mientras que a más alta temperatura se observan los anillos de difracción, perdiéndose la orientación preferencial de los cristales. En las micrografías en sección transversal de TEM puede apreciarse como el crecimiento de los cristales es básicamente columnar (figura 3a, 4b). En la figura se observa también una capa amorfa, de unos pocos nanómetros, que recubre la superficie del sustrato. Se ha verificado que esta capa está presente en todas las muestras.

Para estudiar más a fondo el crecimiento y estructura de las capas, éstas se caracterizaron mediante HRTEM (figura 4b). Las imágenes en alta resolución muestran los planos atómicos de los cristales. A partir de las micrografías de HRTEM, podemos indexar las familias de planos que forman los cristales analizando la transformada de Fourier de la imagen. El estudio de las familias de planos que forman las distintas facetas de las partículas junto con los planos de crecimiento, nos permite determinar los modelos atómicos para las capas crecidas a temperatura baja y media. Con el programa Rhodius [8] se construyó una celda para su posterior introducción en el programa de simulación de imágenes de alta resolución EMS [9].

La estructura de los cristales de la muestra crecida a baja temperatura de pirólisis (figura 4c y 4d), es doble piramidal, con la pirámide inferior truncada. La pirámide superior está compuesta por los planos (111), (11-1), (200) y (020), mientras que la inferior la forman los (-1-12),

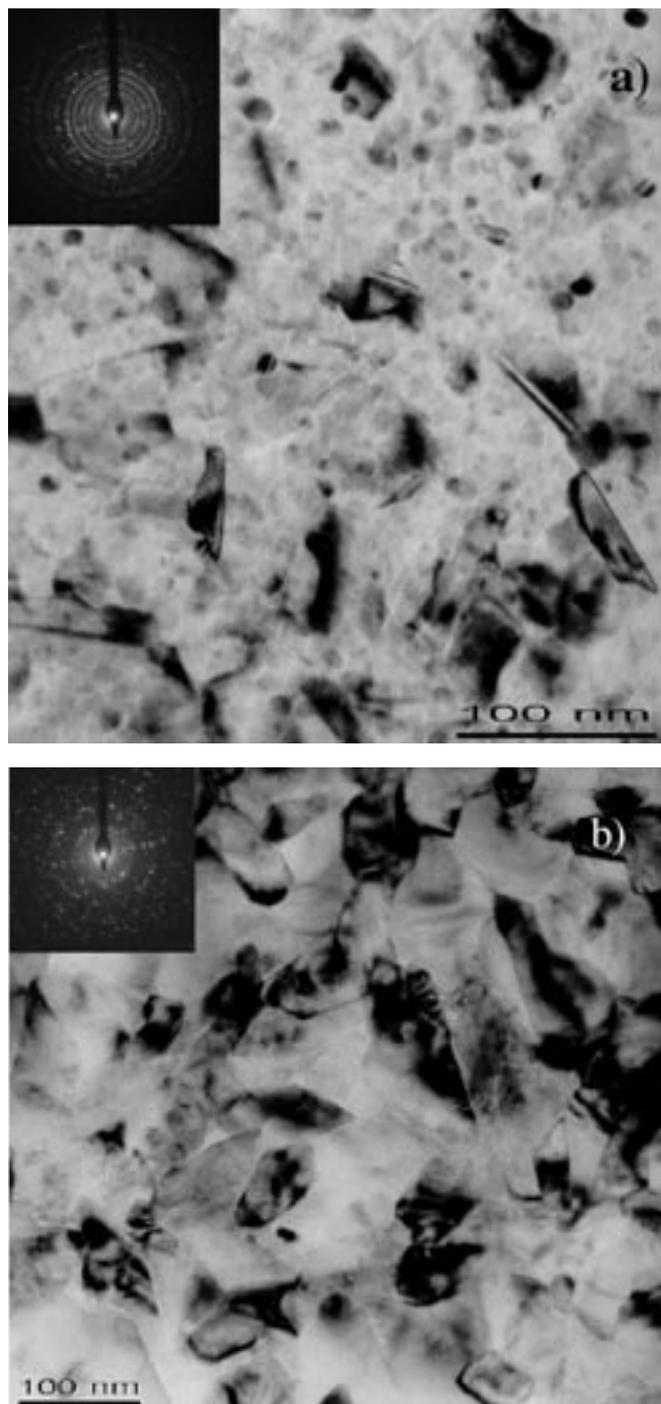


Figura 2. Imagen TEM de la muestra a alta temperatura (530°C) (a) y a temperatura media (435°C) (b). Las imágenes insertadas en el margen izquierdo superior de cada micrografía TEM corresponden al espectro de SAED de la estructura policristalina.

(-1-1-2), (1-20) y (-210). El plano de crecimiento es el [110]. La muestra tiene unos 35nm de grosor, y la capa amorfa situada entre el sustrato y la capa activa es de unos 6nm.

La muestra crecida a 435°C presenta un grosor de 310 - 380 nm. En este caso la estructura es columnar, con la parte superior piramidal y una base también rómbica (figuras 3c y 3d). La pirámide superior está formada por los planos (1,0,1), (10-1), (110) y (1-10); y la inferior está compuesta por los (01-1), (0-11), (011) y (0-1-1). La dirección de crecimiento es la [100].

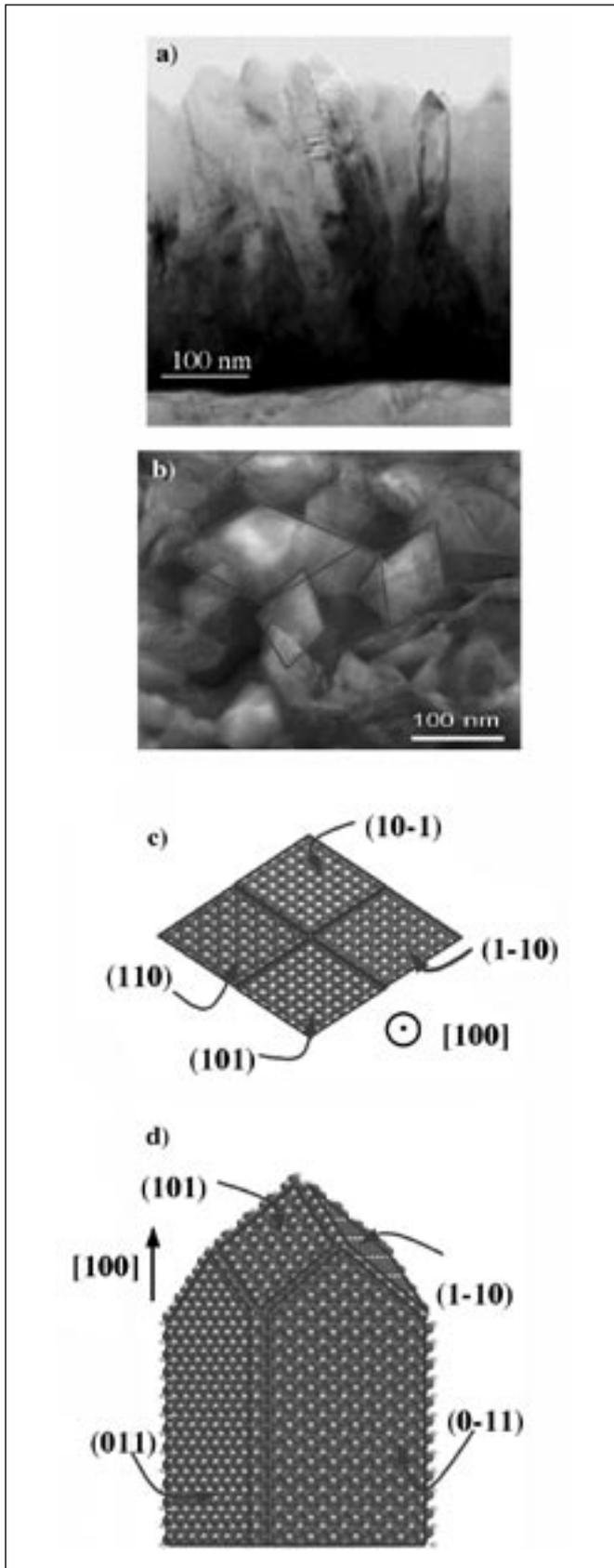


Figura 3 a). Imagen TEM en sección transversal de la muestra crecida a temperatura media (435°C). En esta imagen se observan las estructuras columnares. b). Imagen TEM en sección planar de la misma. c y d). Modelo cristalográfico de la muestra crecida a esta temperatura.

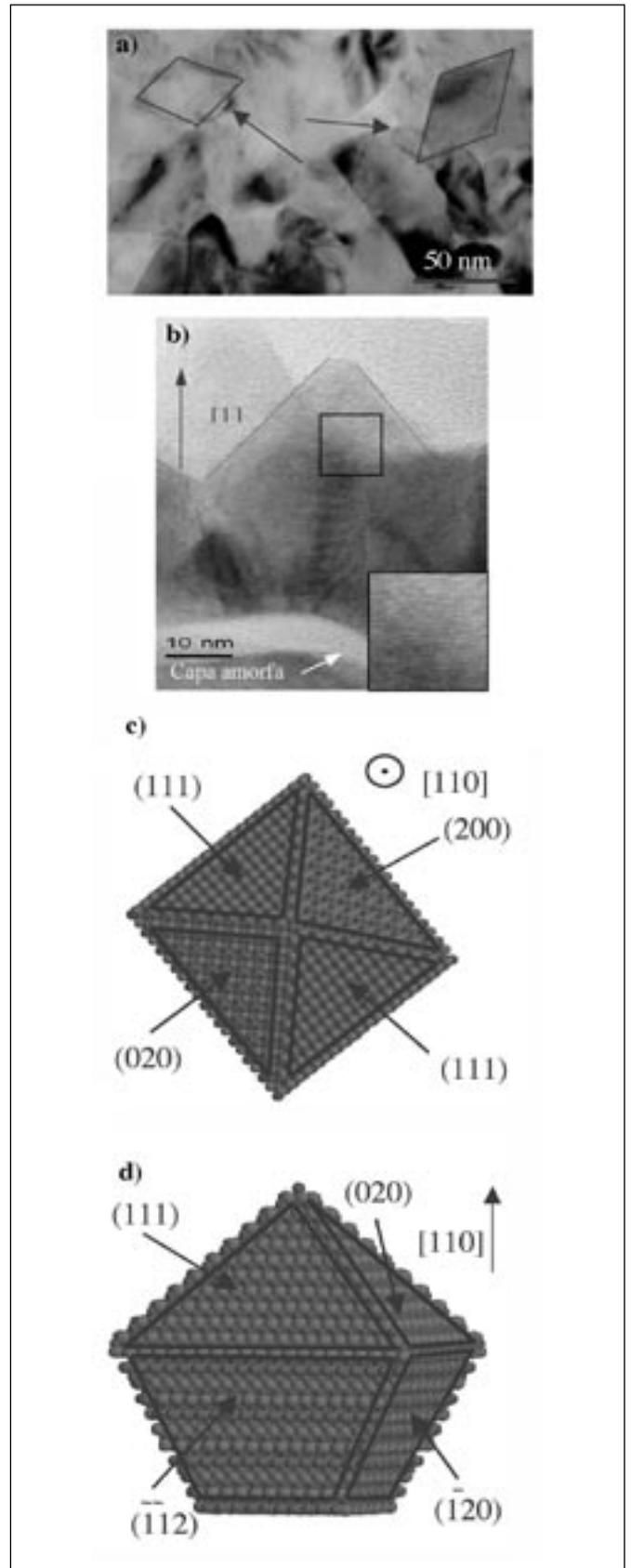


Figura 4. Imagen TEM en sección planar (a) y HRTEM en sección transversal (b) de la capa crecida a baja temperatura (375°C) En la parte inferior derecha se muestra el detalle ampliado del recuadro, donde pueden apreciarse los planos atómicos del cristal. Sección planar (c) y transversal (d) del modelo cristalográfico propuesto para la muestra crecida a esta temperatura.

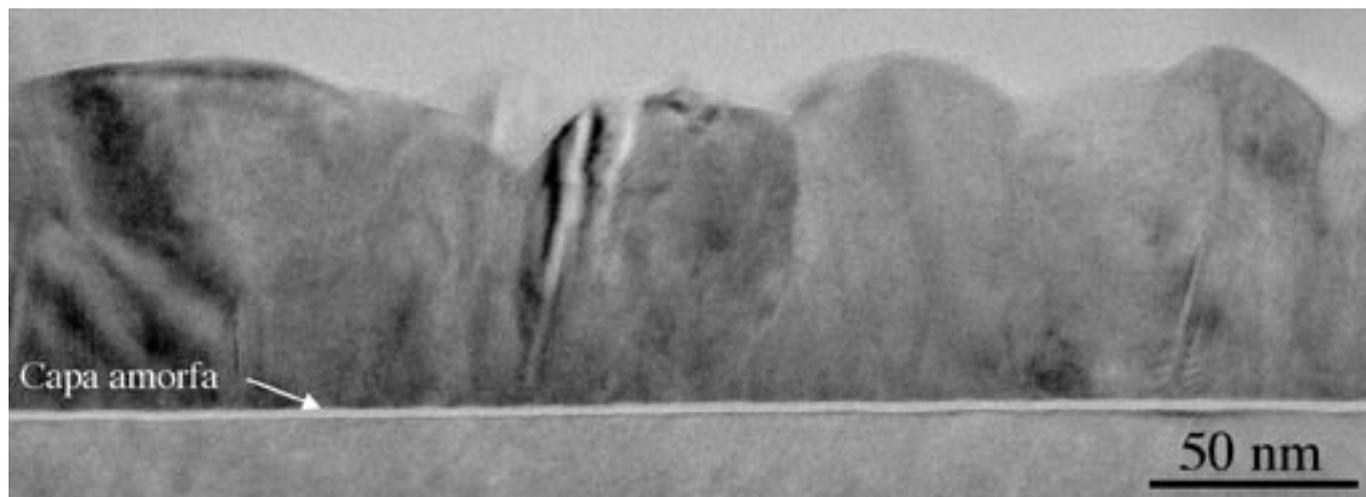


Figura 5. Imagen TEM en sección transversal de la capa crecida a alta temperatura (530°C).

La muestra crecida a altas temperaturas, presenta una menor rugosidad superficial y un mayor tamaño de grano de los cristales que el resto de las capas analizadas (figura 5). El grosor de la muestra es de 55-85nm, mientras que la capa amorfa tiene unos 3-4 nm. La superficie es más redondeada que en las muestras anteriores. En este caso los cristales no presentan una estructura regular ni una dirección clara de crecimiento, como puede observarse en las imágenes de SAED (figura 2), donde aparecen anillos en la difracción.

De los resultados experimentales se deduce que el aumento de la temperatura produce tres efectos a las muestras: un incremento del tamaño de grano, un aumento del ángulo de la pirámide superior para temperatura alta, provocando así una superficie mucho más redondeada y una pérdida de la orientación preferencial de crecimiento. Por otro lado, al comparar los ángulos de la pirámide superior de los cristales (tabla I), puede observarse que aquellas capas crecidas a una temperatura intermedia (435 °C) son las que tienen un ángulo más pronunciado, mientras que a altas temperaturas (530 °C) este pico se suaviza, y las muestras presentan una superficie más lisa.

TABLA I. RELACIÓN ENTRE EL TAMAÑO Y LA ALTURA DE LAS PIRÁMIDE SUPERIORES DE LOS CRISTALES. LA MUESTRA MAS PLANA SE CORRESPONDE CON LA CRECIDA A ALTA TEMPERATURA, PERO LAS DIMENSIONES DE LA BASE DE LOS CRISTALES SE MANTIENE.

Muestra	b (nm)	h (nm)	α (nm)
N5 (375°C)	20	20	90
N49 (435°C)	21	30	75
N68 (530°C)	24	18	120

Los planos propuestos para estos modelos dan lugar a una morfología similar a la presentada en el trabajo de Brinzari. Las estructuras propuestas en [10], dónde se hace una clasificación de la forma de los cristales en función de la temperatura de pirólisis y el ritmo de cristalización, coinciden morfológicamente con las obtenidas, si bien los planos que conforman las facetas no son iguales. El modelo presentado en el trabajo de V. Brinzari et al. propone las familias de planos {110}, {010}, {011} y {111} para las facetas superiores, sin embargo en este trabajo se obtienen también facetas formadas por las familias {200}. De esta forma, en la actualidad se está estudiando la influencia de la

concentración de solución en la morfología de los cristales, así como el ritmo de depósito.

4. CONCLUSIONES

Se han estudiado un conjunto de muestras de capas finas policristalinas de SnO_2 crecidas mediante spray pirólisis. Se analizó el efecto de la temperatura de pirólisis en su estructura y morfología. A partir de las imágenes TEM y HRTEM y de los espectros de XRD, se han propuesto modelos atómicos de crecimiento. Su estructura, para las diferentes temperaturas de depósito, es doble piramidal truncada y base rómbica.

BIBLIOGRAFÍA

- N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*. 5 (1991) 7 - 19.
- W. Goepel, V. D. Schierbaum, SnO_2 sensors: current status and future prospects, *Sensors and Actuators B*. 26 - 27 (1995) 1 - 12.
- G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank, V. Brinzari. Structural characterization of SnO_2 gas sensing films deposited by spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B77* (2000) 33-39
- G. Sberveglieri, Recent development in semiconducting thin film gas sensors, *Sensors and Actuators B*. 23 (1995) 103 - 109.
- G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vaisliev. Peculiarities of SnO_2 thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sensors and Actuators B 77* (2001) 244-252.
- V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov. Factors influencing the gas sensing characteristics of thin dioxide films deposited by spray pyrolysis: understanding and possibilities of control. *Thin Solid Films 391* (2001) 167-175
- G. Korotcenkov, V. Brinzari, S. Dimitriev. Processes development for low cost and low power consuming SnO_2 thin film gas sensors (TFGS) *Sensors and Actuators B*. 54 (1999) 202-209.
- S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, C. López-Cartes, J. A. Pérez-Omil, and J. M. Rodríguez-Izquierdo, *Ultramicroscopy* 72, 135 (1998)
- Thirteenth International Conference on Microscopy of Semiconducting Materials, Cambridge (2003).
- V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, J. Schwank, V. Lantto, S. Saukko. Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ water solution. *Thin Solid Films 408* (2002) 51-58.

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03