

Sensores de propano usando películas delgadas de SnO₂.

G. Carbajal-Franco, A. Tiburcio-Silver

H. Inst. Tec. de Toluca, Apdo. postal 890, 50000 Toluca, México.

J. M. Domínguez,

Inst. Mex. del Petróleo, Apdo. postal 14-805, 07730 México, D. F.

A. Sánchez-Juárez,

CIE-UNAM, Apdo. postal 34, 62580 Temixco, Mor.

En este trabajo se reporta la elaboración de películas delgadas de SnO₂ y SnO₂:Ag (espesor aproximado de 200 nm) obtenidas por tratamiento térmico de películas de Sn y Sn:Ag depositadas por evaporación al vacío en sustratos de alúmina. Para la impurificación con plata se utilizó un procedimiento sencillo y muy barato. Se muestran resultados preliminares de las propiedades de sensado. Las películas detectan selectivamente la presencia de C₃H₈ en la mezcla de gas LP doméstico. La impurificación con Ag reduce aproximadamente 100 °C el punto óptimo de temperatura de operación de las películas de SnO₂. Este resultado es muy importante al detectar gases explosivos.

Palabras clave: Sensor de Gas, SnO₂, Ag, Histéresis,

In this work, we report on the elaboration of SnO₂ and SnO₂:Ag thin films (~200 nm in thickness) obtained by heat-treatment in air of Sn and Sn:Ag thin films deposited by vacuum evaporation on alumina substrates. A simple and very cheap procedure was used to dope the SnO₂ films with Ag. Preliminary results on the sensing properties of these films are presented. Films are able to detect selectively the presence of C₃H₈ in the LP-gas domestic mixture. Doping with Ag allows to reduce the optimal operation temperature of the SnO₂ sensors by 100°C. This a very important result when detecting such a highly explosive gas.

Keywords: Gas Sensor, SnO₂, Ag, Hysteresis,

1. Introducción

Actualmente en la Ciudad de México se utiliza como combustible una mezcla de gases hidrocarburos conocida como LP; es de uso tanto doméstico como industrial. Esta mezcla está compuesta por gas propano (49%), gas n-butano (28%), gas iso-butano (15%) y diversos alquenos (8%) [1]. El gas LP es de fácil transportación en fase líquida, barato y abundante, pero presenta dos desventajas: es altamente explosivo al ponerse en contacto con una llama y en grandes concentraciones provoca asfixia. Aunado a esto, en los últimos años, la contaminación por hidrocarburos en la Ciudad de México ha alcanzado valores superiores a los establecidos por las normas internacionales [1,2] debido a fugas no detectadas y al mal manejo en su uso y transportación.

En numerosos artículos [3-8] se ponen de relieve las características del SnO₂ como detector de gases. Por otra parte, Yamazoe [9] ha mostrado que la presencia de diversos aditivos en las películas de SnO₂ permite mejorar su respuesta eléctrica a diferentes gases. Uno de los materiales que se mencionan en ese trabajo como aditivo capaz de mejorar la respuesta a los hidrocarburos simples, es la plata.

El presente trabajo se desarrolla precisamente como respuesta a la necesidad de detectar el gas LP antes de llegar a concentraciones peligrosas. Se elaboraron para ello

películas delgadas de SnO₂, tanto sin impurificación intencional, como impurificadas con plata.

2. Procedimiento Experimental

En este trabajo se utilizaron sustratos de alúmina (Coors Ceramic Company, Golden, Colorado) para aplicaciones en microelectrónica. Estos están elaborados en alúmina (Al₂O₃) y tienen dimensiones de 1.27x12.7 mm con un espesor menor a 254 µm. Se eligieron debido a que presentan una alta resistividad y un bajo coeficiente térmico de dilatación.

Primeramente se prepararon películas evaporando al vacío 73.4 mgm de Sn metálico, el cual, al evaporarse por completo produce una capa de Sn metálico de aprox. 200

Tabla 1. Datos de espesor de diferentes películas. t_1 : Espesor de la película de Sn antes de la oxidación. t_2 : Espesor medido de la película oxidada. t_{Sn} : Espesor calculado de la película de Sn remanente después de la oxidación (ver texto)

CTGS	t_1 [Å]		t_2 [Å]	t_{Sn} [Å]
	Calculado	Medido		
18	100	103	119.67	67.2
20	200	207	230.65	95.34
21	300	311	340.67	119.61
22	500	519	801.98	-

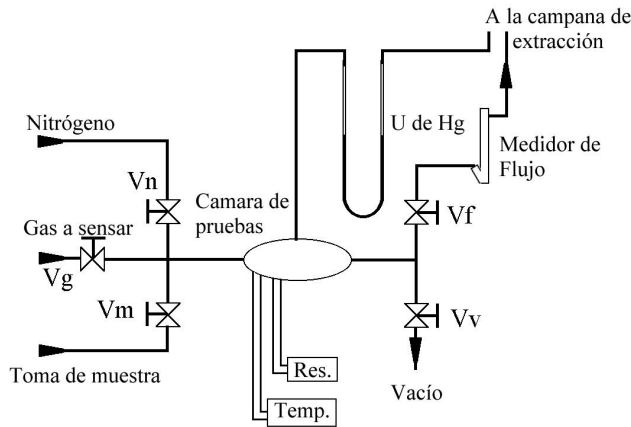


Fig. 1. Sistema de caracterización eléctrica.

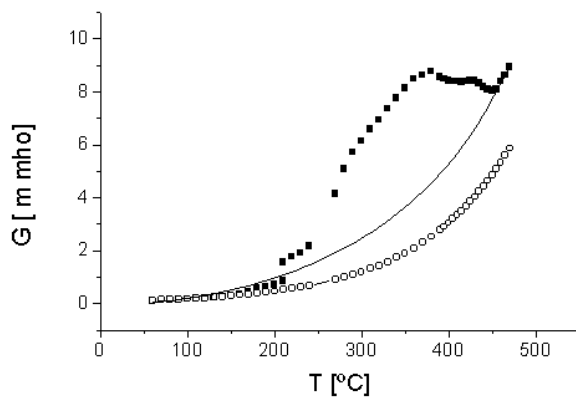


Fig. 2. Curva de respuesta de conductancia de una muestra con impurificación intencional: ○ Línea de base (N₂). ■ Datos de conductancia en C₃H₈ al 1%. — Línea de ajuste.

nm de espesor a 10 cm de la fuente de evaporación. Con la información así obtenida, se elaboraron películas de diferentes espesores. Posteriormente se oxidaron las muestras en un flujo de oxígeno seco dentro de un horno tubular a 900 °C durante 6 hrs. Las películas impurificadas se obtuvieron evaporando pintura de plata sobre la película de Sn metálico, previo a la oxidación de las mismas.

Los contactos fueron “pintados” en forma interdigitada sobre las películas oxidadas.

3. Resultados y Discusión

Se crecieron diversas películas buscando obtener distintos espesores. El espesor de las películas fue medido con un perfilómetro *alpha-step 100*, de la marca *TENCOR INSTRUMENTS*. Las películas presentan una desviación del 4% en el espesor. Esto se debe a que para el cálculo del mismo se supuso que la radiación del Sn metálico cubriría el 40% de una semiesfera de radio igual a 10 cm.

Las mediciones de espesor de las películas oxidadas muestran que el Sn no se oxidó completamente (Tabla 1).

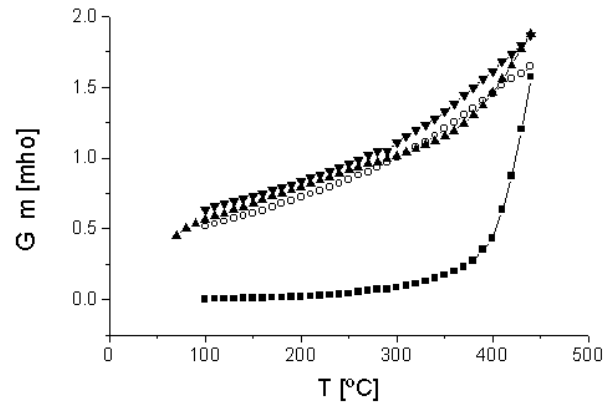


Fig. 3. Curva de conductancia de una película impurificada expuesta a 1% de C₃H₈ diluido en N₂. ■ 1ª rampa de subida en temperatura. ○ 1ª rampa de bajada en temperatura. ▲ 2ª rampa de subida en temperatura. ▼ 2ª rampa de bajada en temperatura.

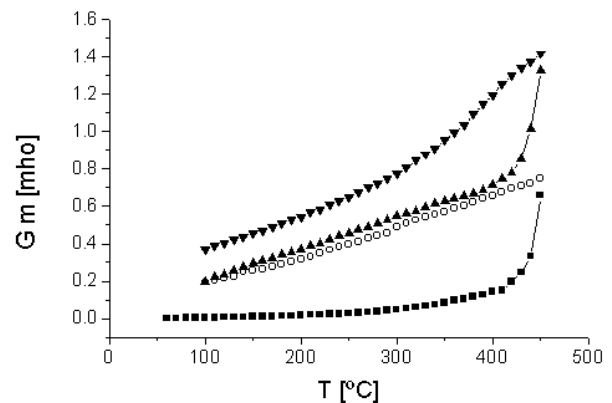


Fig. 4. Curva de conductancia de una película impurificada expuesta a 1% de C₄H₁₀ diluido en N₂. ■ 1ª rampa de subida en temperatura. ○ 1ª rampa de bajada en temperatura. ▲ 2ª rampa de subida en temperatura. ▼ 2ª rampa de bajada en temperatura.

Se puede calcular el valor del espesor esperado si la película se oxidara completamente, suponiendo una reacción estequiométrica. Esta variación nos lleva a suponer que no hubo la inclusión de oxígeno suficiente para producir la oxidación completa del Sn. Dado que la oxidación sigue las leyes de Fick [10], se debe esperar que la concentración de oxígeno se reduzca de manera gradual a partir de la superficie de la película y, por tanto, que en la vecindad de la superficie de la película se tenga el SnO₂ de mayor estequiometría.

Para comprobar la presencia de plata en las películas impurificadas se utilizó la técnica de microanálisis de rayos X, empleando un MEB marca JEOL modelo 100 CX, equipado con un equipo de microanálisis TRACOR

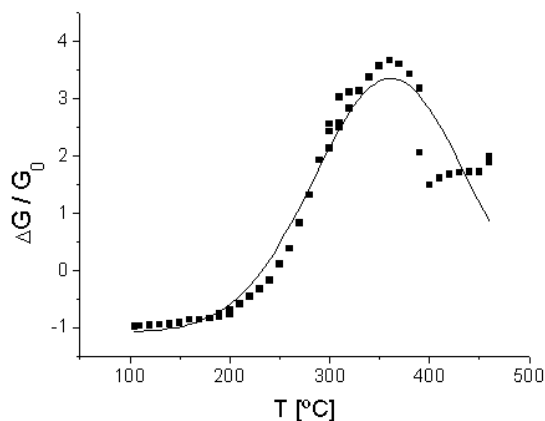


Fig. 5. Sensibilidad de una película sin impurificación intencional expuesta a C_3H_8 al 1% en N_2 .

NORTHERN, integrado a una computadora TN-5500. En el espectro de la película con impurificación se encontró el pico de baja energía de la plata, lo que hace suponer que existe plata presente en la superficie de la película.

Para la caracterización eléctrica de las películas se montó un sistema de atmósfera y temperatura controladas (Fig. 1).

El concepto de sensibilidad empleado fue el propuesto por Morrison [11] que se define como:

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{G - G_0}{G_0} = \frac{\Delta n_s}{nt} \quad (1)$$

donde G es la conductancia eléctrica de la película expuesta al gas a sensor, G_0 es la conductancia eléctrica de la película en una atmósfera sin la presencia del gas a sensor (N_2 en este trabajo), ΔG es igual a $G - G_0$, Δn_s es el cambio superficial de portadores de carga, n es la cantidad de portadores de carga en la película y t es el espesor de la misma. Se empleó esta definición ya que las cantidades involucradas son de fácil medición, además de que nos proporciona datos directos sobre los cambios de concentración de portadores a nivel superficial.

En la Fig. 2 se muestra una curva de la conductancia en función de la temperatura de la muestra, en una atmósfera de C_3H_8 disuelto al 1% en N_2 . Se observa una alteración considerable en su comportamiento para un rango de temperaturas. Esto lo atribuimos a la desorción de agua de las películas [12].

Se realizaron mediciones para conocer el efecto de los cambios de temperatura sobre la conductancia. En la Fig. 3 se presentan los datos de una película impurificada intencionalmente expuesta a C_3H_8 diluido al 1% en N_2 , y en la Fig. 4 se muestran los datos de la misma película pero expuesta a C_4H_{10} al 1% en N_2 . Comparando los datos de conductividad contra temperatura de ambas

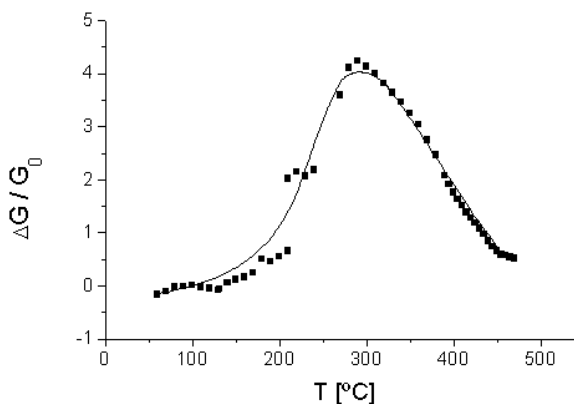


Fig. 6. Sensibilidad de una película con impurificación intencional expuesta a C_3H_8 al 1% en N_2 .

figuras, podemos apreciar que la conductancia de la película expuesta a C_4H_{10} presenta valores menores, respectivamente, que los valores de la conductancia de la película expuesta a C_3H_8 . Con esto se puede suponer que la combustión del gas propano sobre la muestra es más eficiente que la del gas butano.

Por último se presentan los datos de sensibilidad de una película sin impurificación y una impurificada intencionalmente. La Fig. 5 se refiere a una película sin impurificación intencional. Podemos observar que el punto de máxima sensibilidad se presenta a aprox. 380 °C. En la Fig. 6 se aprecia que el punto de máxima sensibilidad al gas propano de la película impurificada intencionalmente se sitúa cerca de los 290 °C.

4. Conclusiones

Se elaboraron películas de SnO_2 y $SnO_2:Ag$ por evaporación al vacío y posterior oxidación. De acuerdo a mediciones de espesor y cálculos estequiométricos se encontró que probablemente las películas no se hayan

oxidado completamente. Se midió la conductancia de las películas en atmósfera inerte (N_2) y en mezclas de n-propano- N_2 . Se definió la sensibilidad como $\Delta G/G_0$ y se encontró que la película impurificada presentó una reducción en su punto óptimo de temperatura de operación. Esto puede ser favorable para el sensor debido a que el gas propano es el gas de ignición de la mezcla LP.

Referencias

- [1]. G. Riveros. Ciencia y Desarrollo. XXI, 1995 (125).
- [2]. D.R. Blake, F.S. Rowland. Science. 269, 953 (1995).
- [3]. R. Huck., U. Böttger, D. Kohl, G. Heiland. Sensors and Actuators. **17**, 355 (1989).
- [4]. M. Egashira, T. Matsumoto, Y. Shimizu, H. Iwanaga. Sensors and Actuators. **14**, 205 (1988).

- [5]. F. Boyle, K. A. Jones. *Sensor J. of Electron. Mat.* **6**, 717 (1977).
- [6]. T. W. Capehart, S. C. Chang. *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 393 (1981).
- [7]. N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama. *Surface Science.* **86**, 335 (1979).
- [8]. P. Van Geloven, J. Moons, M. Honore, J. Roggen. *Sensors and Actuators.* **17**, 361 (1989).
- [9]. N. Yamazoe, Y. Korokawa, T. Seiyama. *Sensors and Actuators.* **4**, 283 (1983).
- [10]. Gay A. G. *Fundamentos de Ciencia de Materiales.* (McGraw Hill, México, 1980).
- [11]. S. R. Morrison. *Sensors and Actuators.* **2**, 329 (1982).
- [12]. P. T. Moseley, B. C. Tofield *Solid State Gas Sensors,* (AdamHilger, Bristol, 1987).