

Películas delgadas de SnO₂:Ga utilizadas como sensores de oxígeno

M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.
 Av. I.P.N. 2508, Apdo. Postal 14-740, 07000, México, D.F. FAX: (525) 747-71-14
 E-mail: molvera@mail.cinvestav.mx

ABSTRACT. A common application of the gas sensors oxygen is to predict explosions. Tin oxide is the semiconductor more used to fabricate chemical sensors for several gases due to its high reactivity of the surface with the oxygen contained in the atmosphere. The function of Ga is catalyse the superficial adsorption of oxygen. In this paper are reported the results about the characterisation of oxygen sensors based on SnO₂ thin films doped with Ga, deposited by chemical spray. The sensitivity obtained was 2.1 to 1 torr. of O₂ in air.

Keywords: thin films, tin oxide, gas sensors.

RESUMEN. Sensor sobrepresiones de oxígeno en una atmósfera es por demás relevante, ya que estas condiciones pueden ser utilizadas como una medida de predicción de incendios en ambientes que contienen gases explosivos. El SnO₂ ha sido ampliamente utilizado en la fabricación de sensores químicos debido a la alta reactividad de su superficie con el oxígeno. La impurificación del SnO₂ con ciertos elementos ayuda a catalizar las reacciones de adsorción de oxígeno en la superficie de las películas. En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización de un sensor de oxígeno a base de películas de SnO₂:Ga, obtenidas por la técnica de rocío químico. La sensibilidad, fue del orden de 2.1 para 1 torr. de O₂ en aire.

Palabras claves: películas delgadas, óxido de estaño, sensores de gases.

PACS: 68.55.-a, 81.15.-z, 81.15.Rs, 82.65.Jv.

INTRODUCCION

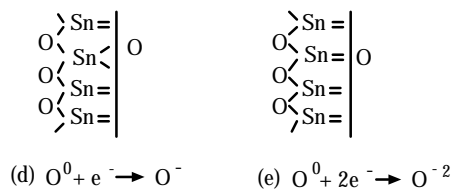
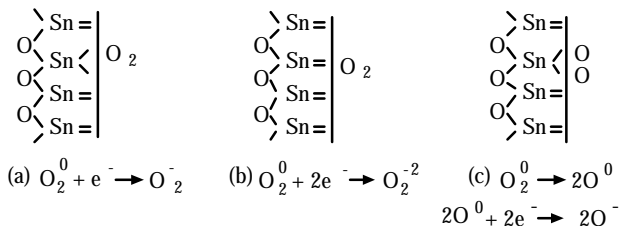
Los sensores de gases a base de semiconductores son invariablemente utilizados en atmósferas de aire para monitorear o alertar la presencia de pequeñas cantidades de gases tóxicos o flamables, por consiguiente la superficie siempre está expuesta a una presión parcial de oxígeno constante, con una magnitud del orden de 0.2 atm. Algunos estudios realizados sobre los mecanismos de respuesta del semiconductor indican que los gases son detectados debido a su interacción con el oxígeno que se halla fisisorbido en la superficie, y se reportan algunas de las reacciones que se llevan a cabo [1, 2]. La mayoría de éstos trabajos, se han realizado a base de SnO₂ y óxido de zinc, ZnO.

Si una superficie ideal de SnO₂ es expuesta a una atmósfera conteniendo oxígeno, como es el aire, la superficie es químicamente y electrónicamente modificada al reaccionar con las diferentes especies de oxígeno contenidas en la atmósfera, (O⁰ y/o O⁰₂). El oxígeno es ionizado, (O₂⁻, O⁻ y O⁻²), y permanece estable en procesos isotérmicos, y el tipo de especie dominante es función de la temperatura de exposición del SnO₂ al oxígeno. El recubrimiento de la superficie por estas especies de oxígeno esta limitada a 10¹²-10¹³ cm⁻² (límite

de Weisz) [3, 4]. Las diferentes reacciones son mostradas en la Fig. 1.

Debe entenderse que los electrones utilizados para la ionización del oxígeno provienen del SnO₂ y como resultado, en y cerca de la superficie, se forma una región desértica de carga, llamada región de carga espacial o de deserción.

La altura de la barrera de potencial, eV_s, está dada por la ecuación de Schottky,



$$eV_s = e^2 N_t^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_d \tag{1}$$

Figura 1. Reacciones desarrolladas en la interfase de una superficie de SnO₂ y una atmósfera conteniendo oxígeno.

En ésta se desarrolla una barrera de potencial, lo mismo ocurre en las regiones de contacto intergranulares, ver la Fig. 2.

Donde: $N_i = [O_2^-] + [O^-] + [O^{-2}]$, es la densidad superficial de especies de oxígeno adsorbidas, $\epsilon\epsilon_0$ es la permitividad del SnO₂ y N_d es la densidad volumétrica de portadores donadores. Una primera aproximación para la conductancia a una temperatura T, está dada por la siguiente relación [5],

$$G = G_0 \exp(-eV_s/kT) \tag{2}$$

Donde G₀ es un factor que incluye la conductancia en el volumen de los granos y efectos geométricos. En condiciones reales la magnitud de eV_s es función de la temperatura, de la concentración de otras especies oxidantes y reductoras en la atmósfera, P_O y P_R, respectivamente, y del tiempo de exposición, t, esto es,

$$eV_s = eV_s(T, P_O, P_R, t) \tag{3}$$

Sin embargo, en un proceso isotérmico y en atmósfera controlada la ec. (2) es aplicable. La altura de la barrera se incrementa con la temperatura debido a que la concentración de especies de oxígeno también se incrementa con ésta. Algunos valores reportados para eV_s son de 0.55 y 0.62 eV, para 125 y 380°C, respectivamente [6].

En el caso de películas delgadas, el espesor y diámetro de sus granos no permite la colocación de una región de carga espacial, por lo que ésta se extiende a través de toda la profundidad de la película.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas que hemos utilizado en este trabajo para sensar oxígeno, fueron depositadas mediante la técnica de rocío químico e impurificadas durante su crecimiento con Ga.

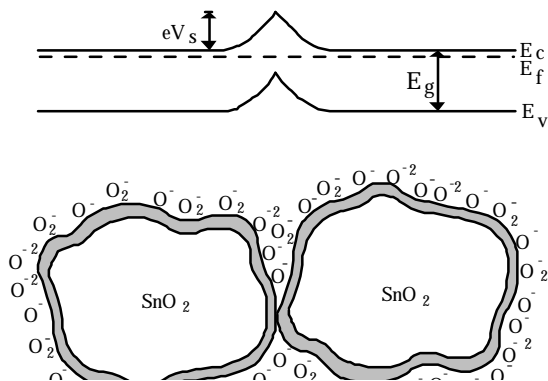


Figura 2. Contacto intergranular y barrera de potencial generada en una superficie oxidada de SnO₂.

Las variables de depósito manejadas en la técnica de rocío químico y sus valores son reportadas en la Tabla 1.

Los valores utilizados para cada una de parámetros de depósito fue seleccionado después de un proceso de análisis del efecto de su magnitud sobre las propiedades sensoras de las películas al oxígeno. En este trabajo se reporta el efecto del espesor y de la temperatura de medición sobre la sensibilidad. Los espesores fueron medidos mediante elipsometría sobre sustratos de silicio monocristalino, y el principio de selección de las películas utilizadas consistió en mantener error no mayor a ±5% para el espesor.

La sensibilidad, s, es definida como la diferencia de la resistencia medida en presencia de gas (R_{gas}), en este caso aire con un exceso de oxígeno, y la de referencia (R₀), medida en aire, y esta diferencia normalizada respecto al valor de referencia, esto es,

$$s = (R_{gas} - R_0) / R_0 \tag{4}$$

Las mediciones de resistencia se realizaron en una cámara de vacío, en la cual se puede introducir cualquier tipo de gas de manera controlada, además de contar con un sistema de calentamiento.

RESULTADOS Y DISCUSION

Antes de presentar los resultados de la caracterización de los sensores de O₂ volvemos al principio de funcionamiento de éstos. Si partimos del hecho que las películas se encuentran inicialmente oxidadas de manera natural, para sensar al oxígeno se requiere ahora de activar nuevos estados electrónicos superficiales para lograr que un proceso de sobre-oxidación ocurra, el cual va a modificar la resistencia eléctrica de la superficie de las películas. Esto se puede lograr de dos maneras, una es mediante el incremento de la temperatura y otra mediante la adición de impurezas catalizadoras de los procesos de adsorción de oxígeno. Estas opciones son reforzadas si se combinan.

TABLA 1. Condiciones de depósito utilizadas.

Fuente de Sn:	SnCl ₄ ·5H ₂ O.
Solvente:	Alcohol etílico
Temperatura de sustrato:	T _s = 350 °C.

Flujos de solución:	$F_s = 2.43$ ml/min.
Flujos de gas portador:	$F_g = 4.8$ l/min.
Concentración molar de Sn:	0.2 M.
Concentración de Ga:	1, 3, 5, 8 y 10 % atómico.
Tipo de sustrato:	Corning 7059

- Efecto de la presión parcial de O_2 , P_{pO_2} , y de la temperatura de medición, T_m .

La figura 3 muestra el comportamiento de la resistencia de una película de $SnO_2:Ga$ en función de la presión parcial de oxígeno (en exceso) para diferentes temperaturas de medición, 150, 350 y 450°C y un espesor de 50nm. El término “Presión parcial de oxígeno, P_{pO_2} ” se refiere al exceso de oxígeno introducido de manera controlada, sin considerar el contenido en el aire artificial utilizado para obtener la atmósfera de trabajo. En esta figura se puede ver que la temperatura es un factor que cataliza la adsorción de oxígeno, lo cual se manifiesta en la región inicial de las curvas, con el aumento en la magnitud de la pendiente conforme se incrementa la temperatura, pasando por un máximo.

De las tres curvas presentadas, es la que corresponde a 350 °C la que presenta el mayor cambio de resistencia.

Para determinar la temperatura de operación óptima se realizaron mediciones similares en un intervalo de temperatura más cerrado, entre 300 y 450 °C, confirmando una respuesta óptima a 350°C. La máxima temperatura de medición utilizada fue 450 °C, ya que el empleo de temperaturas superiores favorece la presencia de otros fenómenos (formación de óxidos estables en la superficie y participación activa de las vacancias del volumen) que hacen que la respuesta eléctrica, en presencia de oxígeno, sea altamente irreversible con la temperatura.

De la misma figura, también se puede notar que el comportamiento de la resistencia con la presión parcial de O_2 no es lineal, y se observan dos regiones con distintos comportamientos, ambas con una tendencia casi lineal, pero con pendientes muy diferentes. La primera de ellas prevalece hasta una presión del orden de 1 torr., y presenta una pendiente mucho mayor a la de la segunda región, lo cual significa que la sensibilidad es mayor.

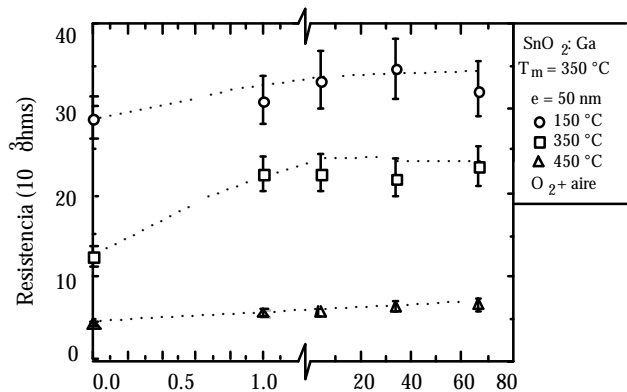


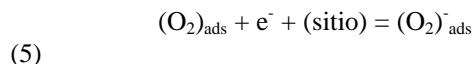
Figura 3. Resistencia eléctrica en función de la presión parcial de oxígeno, P_{pO_2} , para diferentes temperaturas de medición, 150, 350 y 450 °C, en una película de $SnO_2:Ga$ con 50 nm de espesor. La segunda región se puede apreciar a partir de 1 torr. La baja pendiente que presenta ésta, nos indica el inicio de un estado de saturación de las condiciones de la superficie.

En la figura 4 se grafica la sensibilidad en función de la temperatura de medición. La sensibilidad fue calculada para una presión de 1 torr. de O_2 . En esta figura se han identificado cuatro regiones con diferentes comportamientos.

La existencia de cada una de ellas puede relacionarse con el tipo y cantidad de oxígeno adsorbido, los cuales son función de T_m .

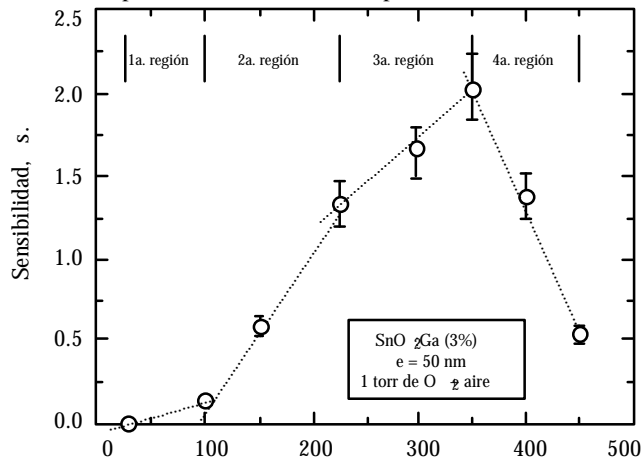
Región 1. Esta región se inicia a los 25°C (temperatura ambiente) y finaliza en 100°C. En ésta la variación de la sensibilidad es pequeña, debido a que en este intervalo de temperatura la única especie de oxígeno que puede ser adsorbida es la O_2^- , de la cual sabemos que es la que requiere menor energía para su formación, pero se presenta en pequeñas concentraciones, ya que a 100°C se inicia la formación de las especies O^- , y lo hacen de manera dominante sobre las O_2^- [7].

La reacción que se lleva a cabo en este intervalo de temperatura es la siguiente:



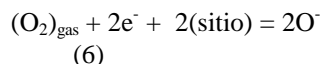
Región 2. Presentada en el intervalo de temperatura de 100 a 225°C. Como se mencionó en el párrafo anterior, a partir de los 100°C la especie O^- se presenta de manera dominante a partir de los 100°C y en mayor concentración. Esto hace que haya un incremento en la variación de la sensibilidad, y como se puede ver de la Fig. 4 es esta región en la que se presenta mayor aumento de la sensibilidad.

Figura 4. Sensibilidad al O_2 en función de la temperatura de medición, para 1 torr. de O_2 , en una película de $SnO_2:Ga$ con 50 nm

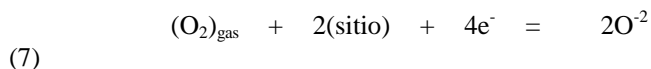


nm de espesor.

La reacción de adsorción de oxígeno dominante se describe a continuación,



Región 3. Esta región se identifica entre los 225 y 350°C. La variación de la sensibilidad con la temperatura de medición se ve disminuida nuevamente, aún cuando la energía térmica es suficiente para ionizar a los tres tipos de especies posibles (O_2^- , O^- y O^{2-}) y la siguiente reacción también ocurre:



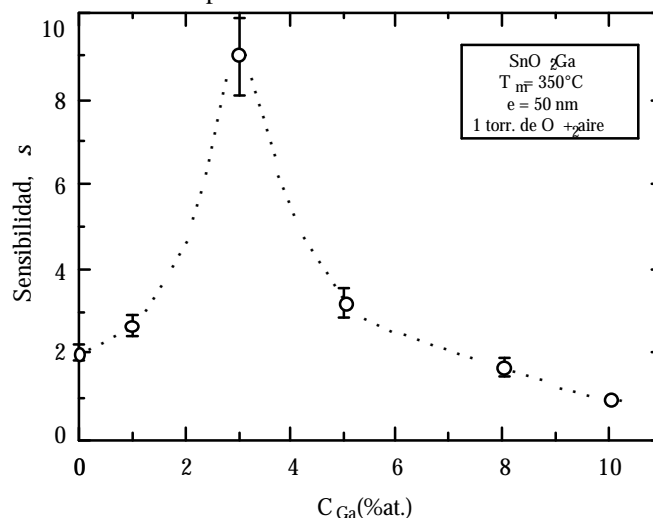
sin embargo, el número de sitios disponibles en la superficie para la adsorción cada vez es menor, por tanto el cambio en la resistencia empieza a decaer, llegando a su valor de máxima variación en 350°C, temperatura que llamamos como “temperatura de operación óptima”.

Región 4. Esta última región se presenta desde los 350°C en adelante. Se debe entender que a las condiciones en las que se obtiene el valor máximo para la sensibilidad también se tiene el valor máximo para la resistencia de la película, lo cual es consecuencia de lo ocurrido en las regiones anteriores y significa que las reacciones de oxidación descritas en las ecuaciones anteriores ya no pueden suceder más, debido al agotamiento de sitios disponibles en la superficie. Sin embargo esto no justifica que después de los 350°C se inicie un decrecimiento de la sensibilidad, por lo que este tipo de comportamiento lo relacionamos con la difusión, hacia el volumen, de las vacancias que se encuentran en la región cercana a la superficie, donde, dejan de actuar como adsorbedoras de oxígeno para adquirir un carácter de impurezas donadoras, disminuyendo así la resistencia del material y consecuentemente la sensibilidad.

- Efecto de la concentración de Ga, C_{Ga}

La figura 5 muestra el comportamiento de la sensibilidad de las películas con la concentración de Ga. En esta figura se puede ver que la concentración de 3% at. es la óptima. La sensibilidad fue calculada a 1 torr. de oxígeno. El comportamiento de la sensibilidad con la concentración de Ga está asociada con su límite de solubilidad en el SnO_2 y a la formación consecuente de “clusters” los cuales dejan eléctricamente inactivas a las impurezas localizadas en su interior, donde no tienen efecto alguno sobre las propiedades eléctricas de la superficie.

Estos resultados presentaron un error del orden de $\pm 10\%$.



Sin embargo, mientras mayores son los espesores empleados la reproducibilidad se incrementa, aunque se sufre pérdida en la sensibilidad.

Figura 5. Sensibilidad a 1 torr. de O_2 puro, en función de la concentración de Ga en la solución de partida, C_{Ga} , en películas de 50 nm de espesor medidas a 350°C.

CONCLUSIONES

Se caracterizaron películas delgadas de $SnO_2:Ga$ con un espesor de 50 nm en una atmósfera de aire seco artificial conteniendo un exceso de O_2 variable, hasta de 66 torr. La temperatura de operación óptima para estos sensores fue de 350°C. La magnitud promedio de las sensibilidades obtenidas para 1 torr de oxígeno en exceso fue en promedio del orden de 2.1.

Agradecimientos.

Este trabajo fue apoyado por CONACYT bajo el proyecto: 211085-5-1332PA. Se agradece el apoyo técnico ofrecido al Sr. Miguel Angel Luna Arias.

REFERENCIAS

- [1] W. H. Brattain and J. Bardeen, Bell Syst. Tech. J., **32** (1953) 1-9.
- [2] G. Heiland, Z. Phys., **138** (1954) 343-347.
- [3] P. B. Weisz, J. Chem. Phys., **21** (1953) 1531.
- [4] A. Bielanski and J. Haber, Catal. Rev. Sci. Eng., **19** (1979) 1-41.
- [5] Clifford P. K. and Tuma D. T., Sensors and Actuators, **3** (1982/1983) 255-281.
- [6] V. Lantto, P. Romppainen, Surface Science **192** (1987) 243-267.
- [7] N. Yamazoe, J. Fuchigami J., M. Kishikawa and T. Seiyama, Surface Sci., **86** (1979) 335-344.

