

## Estudio sobre la regeneración de películas de SnO<sub>2</sub> para su aplicación en sensores de gases

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.** In this paper we report the results obtained about the regeneration processes of tin oxide thin films previously exposed into an atmosphere containing carbon monoxide. These processes referred are thermal treatments carry out in different atmosphere and temperatures. The best values of regeneration of the films obtained were 95, 89 and 84% for a thermal treatment at 450°C in vacuum, nitrogen and argon, respectively. The Films used were deposited by chemical spray.

Keywords: chemical sensors, semiconductor oxides, tin oxide.

**Resúmen.** En este trabajo se reportan los resultados obtenidos, referentes a los procesos de regeneración de las películas de SnO<sub>2</sub> que han sido expuestas a una atmósfera conteniendo CO. Tales procesos consisten en tratamientos térmicos realizados en distintas atmósferas y temperaturas. Los mejores porcentajes de recuperación fueron de 95, 89 y 84 % para tratamientos térmicos realizados a una temperatura de 450°C en vacío, nitrógeno y argón, respectivamente. Las películas de SnO<sub>2</sub> utilizadas en este estudio fueron depositadas mediante la técnica de rocío químico.

Palabras clave: sensores químicos, óxidos semiconductores, dióxido de estaño.

PACS: 82.65.Jv, 82.65.My.

### Introducción.

Una de las aplicaciones más comunes del SnO<sub>2</sub>, en forma de película delgada, es en la fabricación de sensores de gases. Su funcionamiento se basa en el cambio de la resistencia eléctrica superficial, debida a la adsorción de gases desde la atmósfera que lo rodea. La magnitud del cambio en la resistencia eléctrica puede ser controlada a través de las condiciones de depósito, temperatura de medición y del tipo y concentración de gases en la atmósfera [1-4]. No obstante, la resistencia original de las películas, y consecuentemente la sensibilidad al gas, se degrada, conforme se incrementa el número de exposiciones y/o tiempo de exposición a los gases a detectar, esto debido a la formación de compuestos estables en la superficie de las películas [5-9]. Dichos compuestos se fijan de manera estable y actúan inhibiendo los sitios disponibles en la superficie, y con esto, disminuyendo la posibilidad de que se lleven a cabo las reacciones de adsorción y/o desorción de los gases.

La degradación de las películas se manifiesta mediante el cambio de las condiciones iniciales entre una medición y otra. Este comportamiento no es conveniente para ningún tipo de dispositivo. Al respecto, y para el caso particular del CO, encontramos que mediante diversos tratamientos térmicos, realizados posteriormente a la exposición en el CO, se puede lograr la recuperación parcial de las condiciones iniciales.

Los resultados obtenidos muestran que mediante estos procesos se tiene la recuperación de la resistencia y de la sensibilidad iniciales hasta en un 95%.

### Procedimiento experimental.

El estudio se realizó en películas depositadas a 350 °C sobre vidrio *Corning* 7050 con un espesor de 100 nm. Para obtener la regeneración de las películas utilizadas para sensor CO se realizaron algunos procesos térmicos en atmósferas, condiciones de tiempo y temperatura diversas. Las atmósferas fueron; (a) vacío de 0.23 torr., (b) Ar (1 atm.) y (c) N<sub>2</sub> (1 atm.). La temperatura de exposición de las películas en CO fue: 225°C, y los tratamientos térmicos se realizaron a temperaturas entre 225 y 400°C con una duración de 30 min.

El grado de regeneración o recuperación de las películas se determinó mediante la razón de las resistencias iniciales en dos ciclos de medición consecutivos.

### Resultados y discusión.

En la figura 1 se muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica con la presión parcial de CO para tres ciclos de medición, realizados de manera consecutiva a una temperatura constante de 225°C. El tiempo entre el fin de

un ciclo y el inicio del siguiente es de algunos minutos, suficiente para que la respuesta se estabilice.

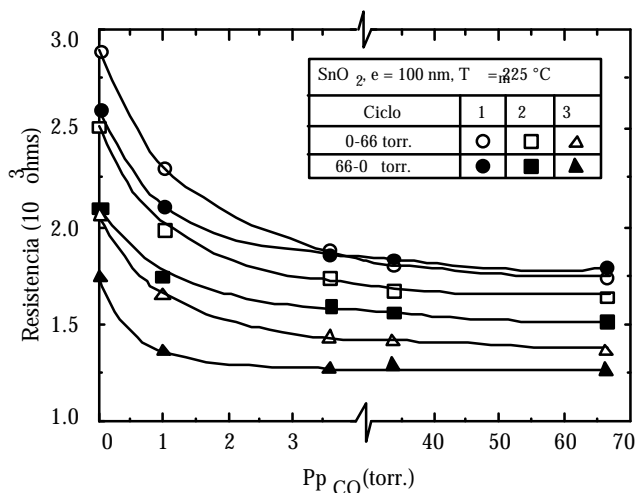


Figura 1. Resistencia en función de la presión parcial de CO para tres ciclos de medición, realizados a una temperatura de 225°C.

Se puede ver de esta gráfica que no existe reversibilidad en los diferentes ciclos de medición, ya que la resistencia inicial va decreciendo conforme se incrementa el número de exposiciones en CO. El porcentaje de recuperación calculado para el primer ciclo es de 86%, mientras que el porcentaje de recuperación global después de tres ciclos de medición es de 60%. Este resultado se debe a las reacciones continuas que existen entre los gases de la atmósfera y las especies superficiales adsorbidas, las cuales son activadas con la temperatura durante la medición.

La magnitud de la pendiente en la región inicial de las curvas disminuye conforme se incrementa el número de ciclos, esto implica una pérdida creciente de la sensibilidad.

La figura 2 muestra los valores de sensibilidad y de la resistencia inicial para cada uno de los tres ciclos de mediciones, presentados en la Fig. 1. El cálculo de la pérdida porcentual acumulada después de tres ciclos de medición, nos indica que se tiene para la sensibilidad una pérdida del orden del 10 % y para la resistencia del orden de 40 %.

La figura 3 muestra el comportamiento de la resistencia como función de la temperatura de medición en una atmósfera de CO con presión constante, 3.6 torr. De la misma manera que en la Fig. 1, se observa que a medida que se incrementa el número de exposiciones en CO, o equivalentemente el tiempo de exposición en CO, se pierden gradualmente las condiciones iniciales, siendo la recuperación del orden de 85%, después de un ciclo de medición.

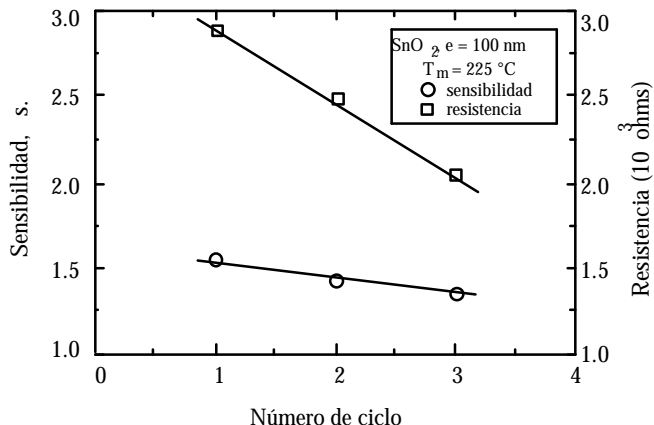


Figura 2. Sensibilidades y resistencias iniciales en función del número de ciclos de mediciones presentados en la Fig. 1.

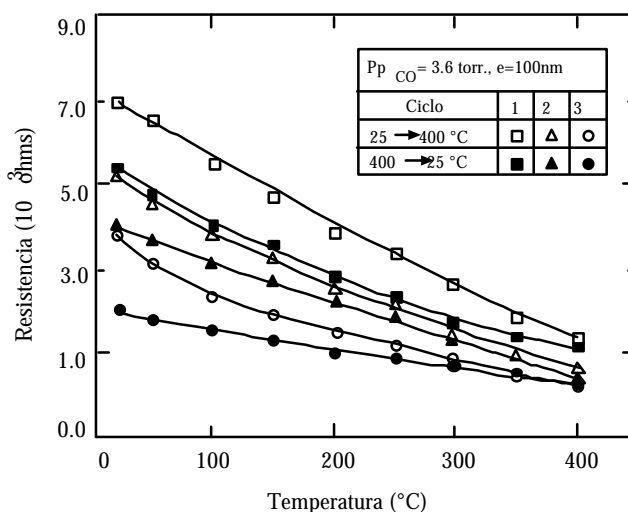


Figura 3. Resistencia en función de la temperatura para tres ciclos de medición, a una presión parcial de CO de 3.6 torr.

En la figura 4 se reportan 3 gráficas, que corresponden a mediciones de resistencia en función de la temperatura, realizadas en diferentes atmósferas: vacío, argón y nitrógeno. Todas ellas coinciden en presentar respuestas casi reversibles, y la ligera desviación que se observa es debida a la interacción que tienen las películas con el oxígeno residual que permanece en la cámara después de evacuarla. La pendiente que presentan las curvas se debe al incremento en la temperatura de medición. El objetivo de mostrar estos resultados es hacer notar que los distintos ambientes utilizados, en ausencia de CO, no cambian la resistencia eléctrica inicial. Por tanto la irreversibilidad evidenciada en las Figs. 1 y 3 no es efecto de la temperatura de medición sino del CO contenido en la atmósfera.

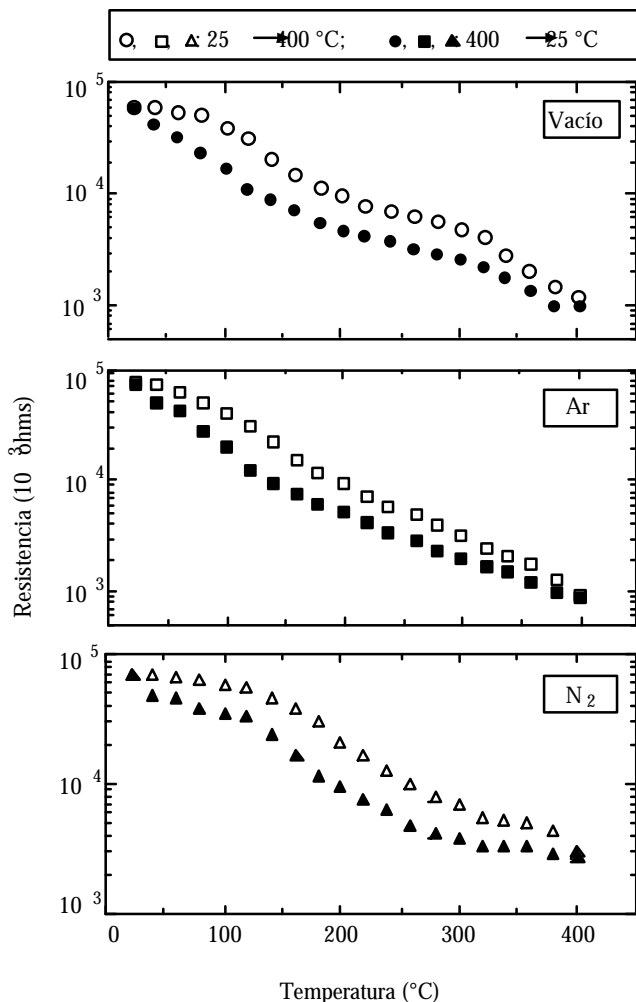


Figura 4. Resistencia en función de la temperatura de medición en una atmósfera: (a) vacío de 0.23 torr., (b) Ar y (c) N<sub>2</sub>.

En la figura 5 se reportan tres gráficas que muestran la variación de la resistencia eléctrica con la presión parcial de CO. Estas mediciones fueron realizadas a una temperatura de 225°C. Cada una de las tres gráficas corresponde a películas diferentes, pero con características físicas similares, ya que fueron depositadas en forma simultánea. En las distintas gráficas se presentan dos ciclos de medición, el primero corresponde a la medición de la película virgen, o bien, recién depositada, y el segundo de los ciclos corresponde a la medición realizada en la misma película pero con un tratamiento térmico posterior. Dicho tratamiento, se llevó a cabo inmediatamente después de haberse registrado el primer ciclo de medición. Los tratamientos térmicos se realizaron en una atmósfera con un vacío de 0.23 torr. durante 30 minutos a diferentes temperaturas, 225°C, 300 y 400°C.

Podemos apreciar en esta figura que el grado de recuperación de la respuesta es proporcional a la temperatura del tratamiento, obteniéndose a 400°C una recuperación máxima de 95%. Estos resultados muestran que es posible, mediante un proceso térmico adecuado, tener

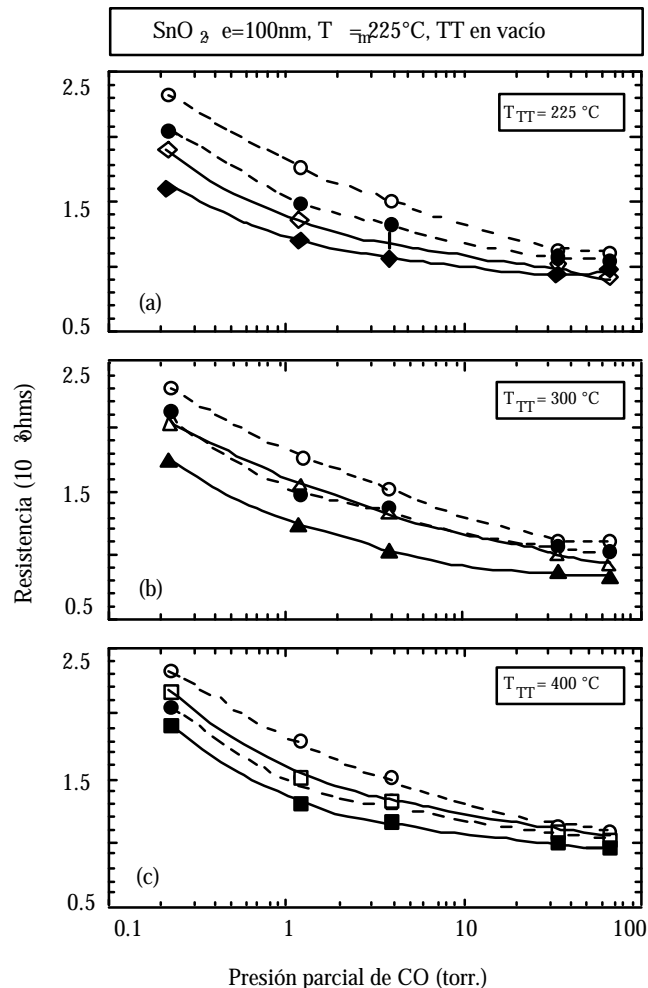


Figura 5. Resistencia en función de la presión parcial de CO a 225°C para una primera exposición en CO y posteriormente a haber sido sometidas a un tratamiento en vacío, a (a) 225°C, (b) 300°C y (c) 400°C, durante 30 min.

la desorción casi total de las especies adsorbidas y/o oxidar nuevamente la superficie, obteniéndose de esta manera una recuperación parcial de las condiciones iniciales de las películas.

Se realizaron tratamientos térmicos con mayor duración, sin embargo, no se superaron los resultados.

En la figura 6 se presentan los resultados de una caracterización similar a la reportada en la gráfica 5c, pero con tratamientos térmicos realizados en otras atmósferas, que fueron Ar y N<sub>2</sub>. Los porcentajes de recuperación medidos fueron de 89% para películas tratadas en N<sub>2</sub> y de 84% para Ar.

Un resultado común observado en las figuras reportadas donde hay presencia de CO, es que las segundas partes de los ciclos de medición terminan con valores de resistencia menores a los de inicio del ciclo, esto lo justificamos por la reducción electrónica sufrida por la superficie, debida a la interacción continua con el CO a temperaturas superiores a

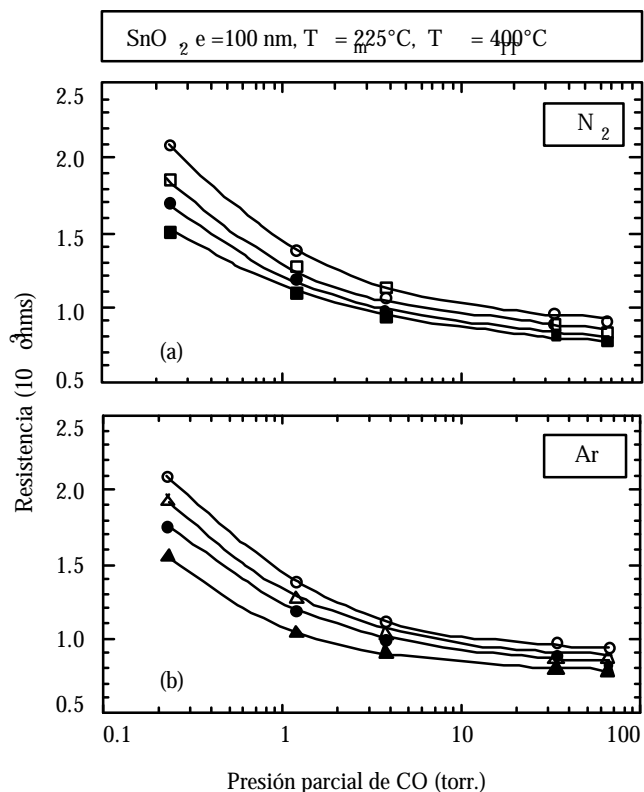


Figura 6. Resistencia en función de la presión parcial de CO en una primera exposición en CO, y después de haber sido expuestas en (a) Ar y (b) N<sub>2</sub>, durante 30 min., a 400°C.

la ambiental, además del agotamiento continuo de oxígeno en la atmósfera.

La temperatura máxima de los tratamientos térmicos fue de 400°C, sin embargo, es posible tener mejores resultados a temperaturas mayores. Nuestras limitantes para realizar esto, fueron: primero, que el tipo de sustrato empleado se empieza a reblandecer a temperaturas mayores, y segundo, que los tratamientos se efectuaron en la misma cámara donde se realizan las mediciones, y calentamientos prolongados a temperaturas superiores aceleran el desgaste de las resistencias. También en la práctica sería inconveniente realizar procesos a temperaturas elevadas, por motivos de tipo económico.

Cabe mencionar que las mediciones se realizaron a 225°C, por tratarse de la temperatura de trabajo óptima, sin embargo, si la temperatura de exposición al CO se eleva,

también se requiere aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos, para tener los mismos resultados.

### Conclusiones.

Mediante la realización de ciertos procesos térmicos en atmósfera controlada fue posible tener una reproducibilidad casi total de la respuesta de películas delgadas de SnO<sub>2</sub>, utilizadas para sensor O<sub>2</sub>. Para tener reproducibilidad de la respuesta del sensor se deben de recuperar las condiciones físicas originales de las películas, al inicio de cada medición. La reversibilidad de la respuesta eléctrica en un ambiente de CO se debe a que las especies que permanecen estables en la superficie de las películas, como resultado de su exposición en CO por un período a cierta temperatura, pueden ser desorbidas mediante los procesos realizados. La máxima recuperación obtenida, fue de 95% para un tratamiento térmico realizado en una atmósfera con un vacío de 0.23 torr. durante 30 min. En ambientes de Ar y N<sub>2</sub> se obtuvo una recuperación del orden de 89 y 84%, respectivamente.

### Agradecimientos.

Este trabajo fue apoyado por CONACYT bajo el proyecto: 211085-5-1332PA. Se agradece al Sr. Miguel Angel Luna Arias su colaboración en este trabajo.

### Referencias.

- [1] K. S. Lion, IEEE Trans. Industr. Electron. Contr. Instrum., **16** (1969) 2-5.
- [2] M. Gauthier and A. Chamberland, J. Electrochem. Soc., **124** (1977) 1579.
- [3] P. T. Moseley and B. C. Tofield, Solid State Gas Sensors, Adam Hilger, 1987. England p 17-31
- [4] McAller J.F., Moseley P.T., Bourke P., Norris JOW and Stephan R., Sensors and Actuators, **8(3)** (1985) 251-257.
- [5] R. G. Egdell, S. Eriksen and W R. Flavell, Surface Sci., **192** (1987) 2665-274.
- [6] W. Thoren, D. Kohl and G. Heiland, Surface Sci., **162** (1985) 402-410.
- [7] D. Kohl, Sensors and Actuators, **18** (1989) 71-113.
- [8] W. Gopel, J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 1229-1235.
- [9] P. G. Harrison and B.M. Maunders, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **80** (1983) 1341.