

Efectos de la Exposición a Vacío y Aire de Películas de SnO₂ con Distinto Espesor

Miguel Adolfo Ponce, Miriam Susana Castro, Osvaldo Julio Moncada,
Maria Dolores Echeverría, Celso Manuel Aldao*

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata)
Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina*

Received: February 3, 2003; Revised: July 1, 2003

Gas sensors based in semiconductor oxides show a change in the resistance when they are exposed to certain gaseous atmospheres. In this paper, the influence on the sensor electrical resistance with the film thickness in vacuum and air are studied. The conduction process is analyzed considering the existence of Schottky potential barriers at the grain boundaries. These barriers are affected by the intergranular gas diffusion. This process increases the barrier height and width, altering the electrical resistance. Also, the influence of the diffusion process on the stabilization time is analyzed.

Keywords: SnO₂, conduction mechanisms, air

1. Introducción

Los sensores de gases basados en óxidos semiconductores presentan un cambio en la resistencia cuando son expuestos a ciertas atmósferas gaseosas. Uno de los materiales más utilizados comercialmente en la producción de sensores de gases es el óxido de estaño (SnO₂)^{1,2}. El óxido de estaño es un material semiconductor que sufre cambios en su resistividad cuando se altera la superficie de los granos.

Es generalmente aceptado que la quimisorción de oxígeno produce la transferencia de un electrón desde el interior de los granos de SnO₂ a la superficie del grano produciéndose, de este modo, la modificación de las barreras de Schottky formadas en los bordes de grano. Las características de estas barreras dependen del contenido de oxígeno intergranular el cual es sentido a través de la resistividad del elemento sensor³.

Al presente existen tres modelos teóricos que permiten explicar el comportamiento de estos dispositivos⁴: el modelo de barreras dobles de Schottky, el modelo de cuellos y el modelo de partículas ultrafinas. Al respecto, se ha determinado que el tamaño de grano de los sensores afecta el mecanismo de sentido. Se ha propuesto que cuando el tamaño de grano es mayor que el ancho de la zona de agotamiento de las barreras intergranulares, los bordes de grano

controlan la conducción. Cuando el tamaño de grano es comparable al ancho de las dos zonas de agotamiento, la conducción es controlada por la presencia de cuellos. En cambio, cuando los tamaños de las partículas son menores que el ancho de las dos zonas de agotamiento, la conducción es controlada por el grano.

A pesar de las numerosas contribuciones en el campo de los sensores quedan diversas cuestiones sobre el mecanismo de conducción de estos dispositivos sin resolver. Con el fin de dilucidar ciertos detalles al respecto, en este trabajo estudiamos el comportamiento en aire de películas gruesas de SnO₂ de distintos espesores.

2. Parte Experimental

Las muestras fueron preparadas con óxido de estaño de alta pureza (Aldrich). El SnO₂ fue molido en un mortero de ágata hasta lograr un tamaño medio de partícula de 0,42 μm. El polvo obtenido se mezcló con glicerol como ligante orgánico en una relación sólido/orgánico de 1/2. Luego, se pintaron con estas pastas substratos de alúmina a los que previamente se les depositó electrodos de oro con la forma de caminos interdigitales mediante la técnica de sputtering. Finalmente las muestras fueron calcinadas durante 2 h a 500 °C en aire⁵.

*e-mail: mponce@fi.mdp.edu.ar

Trabalho apresentado no XV CBECIMAT, Natal - RN, Novembro de 2002.

El espesor de las películas se determinó mediante la utilización de una máquina computarizada Mitutoyo BH506 cuya exactitud es de $2,5+4L/1000$. La digitalización y procesamiento de los datos se llevó a cabo automáticamente con el uso del programa específico del equipo.

La microestructura de las muestras fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Philips 505 y microscopía de efecto túnel (STM) utilizando un microscopio Nanoscope II de Digital Instruments. Las imágenes de STM se registraron en presencia de una atmósfera de nitrógeno empleando una tensión de 8 V y una corriente de 0,5 nA. Las imágenes fueron procesadas empleando el programa SPIP 1.9⁶.

Finalmente, se realizaron medidas de resistencia vs. tiempo. En estas mediciones se introdujeron los substratos de alúmina que soportan las películas de SnO_2 en la celda de medición y se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado (en el rango de 190-450 °C). Se realizó vacío (10^{-4} mmHg) en la muestra por el término de 2 h a fin de permitir la desorción de gases. Posteriormente, se permitió la entrada de aire (40 mmHg) y se registró ese instante como tiempo inicial ($t = 0$). Las mediciones se llevaron a cabo hasta que las variaciones de resistencia alcanzaron un estado estacionario. Luego se realizó vacío nuevamente continuándose con otra serie de mediciones.

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 1a se presenta la microestructura de la película obtenida por SEM. En ella se observa que el tamaño de los granos de la muestra varía entre 100 y 250 nm. Sin embargo, mediante STM se determinó que la muestra posee un tamaño medio de los granos de 50 nm (Fig. 1b). Los espesores medios de las películas determinados con la máquina computarizada de medición de coordenadas fueron de 15 μm para la muestra S1 y 280 μm para la muestra S2.

En las Fig. 2 y 3 se observan las curvas de resistencia vs. tiempo de exposición a una atmósfera de aire correspondiente a las muestras S1 y S2. En ellas vemos que la resistencia aumenta cuando se adiciona aire luego de realizar vacío.

De las curvas de las Fig. 2 y 3 se observa que la muestra con menor espesor, S1, presenta una resistencia estable a menores tiempos que para la muestra S2. Esta variación en los tiempos está asociada a la difusión del oxígeno dentro de la película. Este cambio se vincula con la variación de la concentración con el tiempo, la cual puede extraerse de la siguiente expresión:

$$\partial C_A / \partial t = D_e (\partial^2 C_A / \partial x^2) \quad (1)$$

donde, D_e es el coeficiente de difusión efectivo, x es la distancia desde la superficie de la película, t es el tiempo y C_A

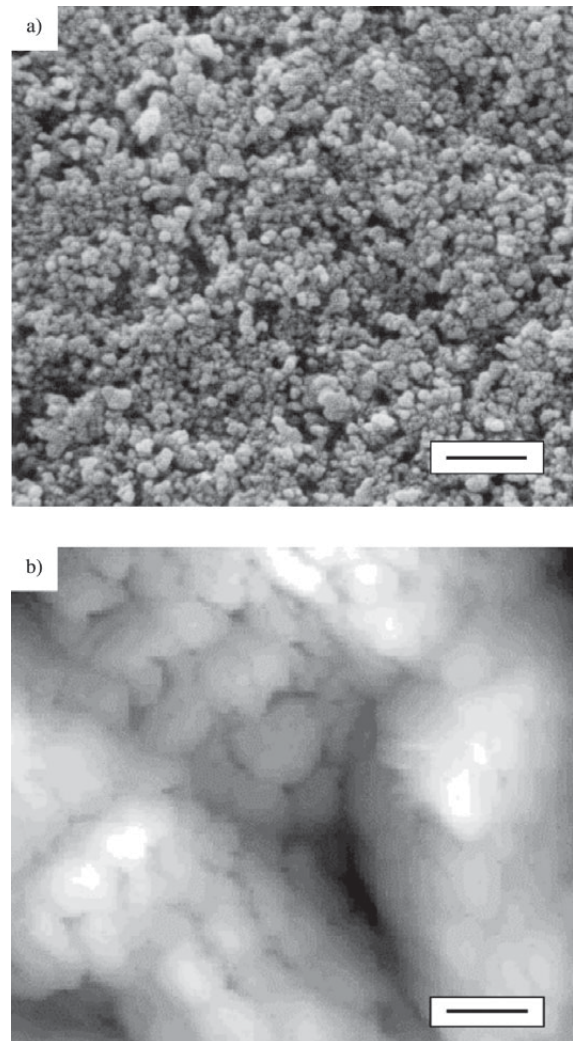


Figura 1. Microestructuras de las películas. a) Observada por SEM barra = 2 μm ; b) observada por STM, barra = 100 nm.

es la concentración del gas en x, t . Las condiciones de borde necesarias para obtener la solución de la ecuación 1 son: $C_A = C_{A,s}$ en $x = L$, donde $C_{A,s}$ es la concentración de A en la atmósfera, $\partial C_A / \partial x = 0$ en $x = 0$ y $C_{A,0} = 0$ en $t = 0$. Luego, empleando el método de separación de variables, la Ec. 1 resulta:

$$\begin{aligned} (C_A - C_{A,0}) / (C_{A,s} - C_{A,0}) &= 1 - 4 / \pi \\ &\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n / (2n + 1)^2 \cdot \cos[(2n + 1)\pi x / 2L] \\ &\exp\left[-(2n + 1)^2 \pi^2 D_e t / (4L^2)\right] \end{aligned} \quad (2)$$

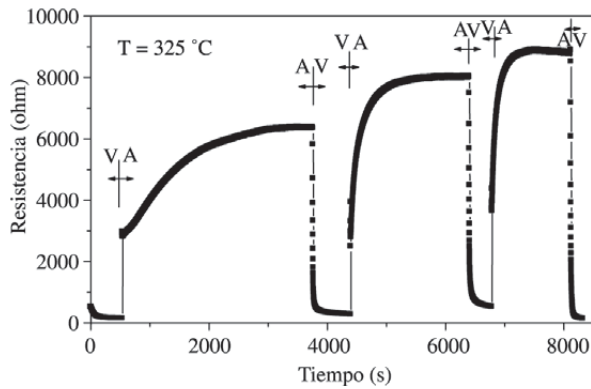


Figura 2. Curvas de resistencia vs. tiempo correspondientes a la muestra S1. V: vacío, A: aire (40 mmHg).

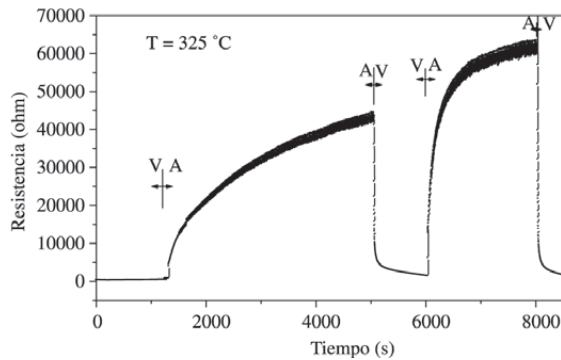


Figura 3. Curvas de resistencia vs. tiempo correspondiente a la muestra S2. V: vacío, A: aire (40 mmHg).

Luego, el contenido de oxígeno transferido dentro de la película a un tiempo t puede ser determinado integrando la concentración en todo el espesor. Entonces, la masa transferida a cada tiempo es:

$$M_t = 2(C_{A,s} - C_{A,0})L \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_e t / (4L^2)\right] \right\} \quad (3)$$

La máxima capacidad de oxígeno tomado por la película puede ser expresado por:

$$M_{\infty} = 2L(C_{A,s} - C_{A,0}) \quad (4)$$

Luego, el contenido relativo al máximo es:

$$M_t / M_{\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_e t / (4L^2)\right] \quad (5)$$

A partir de esta ecuación es posible determinar en qué medida el tiempo necesario para llegar a la estabilización es mayor en la película que posee un mayor espesor.

En la Tabla 1 se resumen los valores de sensibilidad de la muestra cuando se cambia la atmósfera de vacío a aire, donde la sensibilidad se ha tomado como el cociente entre la resistencia estable en aire y la resistencia estable en vacío^{7,8}.

De los datos experimentales se observa que la sensibilidad disminuye con la cantidad de experiencias consecutivas que se realizan. Esta observación se encuentra ligada a que durante los procesos en los que se realizan vacío, no se extrae completamente el oxígeno adsorbido sobre la superficie de los granos y, en consecuencia, el cambio en la resistencia cuando se introduce aire nuevamente es menor. Por otro lado, se observa que en la muestra que posee menor espesor (S1) la sensibilidad es menor que en el caso de la muestra con mayor espesor (S2). A fin de comparar estos valores analizaremos en primer término qué debería suceder si se considera la difusión de oxígeno dentro de la película en estado estacionario, cuando

$$0 = D_e (\partial^2 C_A / \partial x^2) \quad (6)$$

Con las condiciones de borde vistas anteriormente: $C_A = C_{A,s}$ en $x=L$ y $\partial C_A / \partial x = 0$ en $x=0$, se llega a que la concentración una vez alcanzado el estado estacionario es $C_A = C_{A,s}$. Si se relaciona la conductividad de la muestra con la concentración de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - aC_A), \quad (7)$$

donde, σ_0 es la conductividad en el vacío y a es una cons-

Tabla 1. Valores de sensibilidad de las muestras S1 y S2.

Ensayo	Sensibilidad S1	Sensibilidad S2
Primera entrada de aire (40 mmHg)	45	59,6
Segunda entrada de aire (40 mmHg)	30	48,3
Tercera entrada de aire (40 mmHg)	16,5	—

tante que depende de las características de la película y la resistencia como:

$$1/R = \int_0^L C_A dx \quad (8)$$

La sensibilidad $S = R_{\text{aire}}/R_{\text{vacío}}$ puede verse que no es dependiente del espesor de la película en este caso.

En la Tabla 1 se vemos que la sensibilidad es menor en la muestra con menor espesor. La explicación de esta diferencia en el comportamiento se debe a que estas películas cuando el oxígeno logra difundir a través de la película comienza a producirse la difusión de oxígeno dentro de los granos. Este proceso aniquila vacantes de oxígeno y en películas que poseen granos de pequeño tamaño, en los cuales las zonas de agotamiento de las barreras de potencial se hallan solapadas, se favorece la conducción termoiónica y por ello la resistencia disminuye. Esta disminución en la resistencia hace que los valores de sensibilidad observados sean menores que los que se deberían observar en el caso de las películas con menor espesor.

4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente.

- a) Las películas con menor espesor poseen un tiempo de estabilización en el valor de resistencia mucho menor que en películas con mayor espesor.

- b) La sensibilidad de las películas cuando se adsorbe oxígeno sobre una muestra que previamente ha sido expuesta a vacío no debería presentar variaciones con el espesor de la película. Las variaciones observadas se relacionan con el proceso de difusión del oxígeno hacia el interior de los granos. Este proceso aniquila vacantes de oxígeno y favorece la conducción termoiónica por tratarse de barreras cuyas zonas de agotamiento se hallan solapadas.

Referencias

1. Madou, M.J.; Morrison, R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, CA, p. 6, 1989.
2. Shimizu, Y.; Egashira, M. *M.R.S. Bulletin* v. 24, p. 18-24, 1999.
3. Gaggiotti, G.; Galdikas, A.; Kaciulis, S.; Mattogno, G.; Setkus, A. *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 9, p. 4467-4471, 1994.
4. Xu, C.; Tawaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Sensors and Actuators B*, v. 3, p. 147-155, 1991.
5. Cirera, A.; Diéguez, A.; Diaz, R.; Cornet, A.; Morante, J.R. *Sensors and Actuators B*, v. 58, p. 360-364, 1999.
6. Arbiol, J.; Gorostiza, P.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J.R. *Sensors and Actuators B*, v. 78, p. 57-63, 2001.
7. Sakai, G.; Matsunaga, N.; Shimanoe, K.; Yamazoe, N. *Sensors and Actuators B*, v. 80, p. 125-131, 2001.
8. Maekawa, T.; Suzuki, K.; Takada, T.; Kobayashi, T.; Egashira, M. *Sensors and Actuators B* v. 80, p. 51-58, 2002.