

## Efectos de la exposición de películas gruesas de SnO<sub>2</sub> a vacío, oxígeno y monóxido de carbono

M.A. PONCE, C.M. ALDAO, M.S. CASTRO

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata)  
7600 Mar del Plata, Argentina

En este trabajo se estudia la dependencia de la conductividad eléctrica en aire y en monóxido de carbono de películas de SnO<sub>2</sub>. El proceso de conducción, al cambiar la atmósfera de vacío a aire y de vacío a monóxido de carbono, puede ser explicado si consideramos cómo la adsorción de estos gases altera las barreras de potencial formadas en los bordes de grano. La exposición de las películas a estos gases a temperaturas mayores que 300°C favorece la difusión interna del oxígeno lo que provoca la aniquilación de vacantes de oxígeno.

*Palabras claves:* SnO<sub>2</sub>, mecanismos de conducción, monóxido de carbono, oxígeno.

### Oxygen and carbon monoxide adsorption in SnO<sub>2</sub> thick films gas sensors

In this work the dependence of the electrical conductivity in air and in carbon monoxide of SnO<sub>2</sub> films is studied. The conduction mechanism when the atmosphere is changed from vacuum to air and vacuum to carbon monoxide can be explained considering the modification of the intergranular potential barriers. The films exposure at temperatures higher than 300°C favors the oxygen indiffusion that causes the annihilation of oxygen vacancies.

*Keywords:* SnO<sub>2</sub>, conduction mechanisms, carbon monoxide, oxygen.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos semiconductores como SnO<sub>2</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son reconocidos como excelentes materiales para aplicaciones en la detección de gases. Poseen una velocidad de quimisorción extremadamente lenta a temperatura ambiente, razón por la cual son empleados a temperaturas entre 200-400°C (1). Los sensores basados en SnO<sub>2</sub> son ampliamente empleados para detectar concentraciones muy bajas de CO debido a su alta selectividad y sensibilidad comparada con otros sensores de gases cerámicos (2).

Generalmente se acepta que la quimisorción de oxígeno produce la transferencia de electrones desde el interior de los granos de SnO<sub>2</sub> a sus superficies lo que da lugar a la modificación de las barreras formadas en los bordes de grano. Las características de estas barreras dependen del contenido de oxígeno intergranular lo que se refleja en un cambio en la resistividad del sensor (3). En este sentido, diferentes factores, tales como química de defectos, propiedades morfológicas, influencia de aditivos y efectos catalíticos en las reacciones superficiales, contribuyen a modificar la respuesta eléctrica del sensor (4).

Actualmente, existen tres modelos teóricos que permiten explicar el comportamiento de estos dispositivos (5): 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 detección. Se ha propuesto que cuando el tamaño de grano es mayor que el ancho de la zona de deserción de las barreras intergranulares, los bordes de grano controlan la conducción. Cuando el tamaño de grano es comparable con el 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.

Un gran número de trabajos referentes a la sensibilidad y selectividad de estos sensores se ha publicado recientemente (6-8), pero muy pocos explican la estabilidad del sensor al ser expuesto a gases combustibles (2). En la abundante literatura en el tema se discute la capacidad del SnO<sub>2</sub> en detectar pequeñas cantidades de CO u otros gases reductores en aire. En este trabajo realizamos una serie de experimentos destinados a dilucidar aspectos básicos sobre los efectos de la exposición del material al vacío, oxígeno y monóxido de carbono. En particular, se analiza la respuesta de películas gruesas de SnO<sub>2</sub> ante atmósferas de aire y CO partiendo de vacío y frente a CO cuando previamente se ha adsorbido oxígeno en la superficie de las películas.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Dióxido de estaño de alta pureza (Aldrich) fue molido hasta alcanzar un tamaño medio de partícula de 0.1 µm. Luego, se mezcló el SnO<sub>2</sub> con glicerol como ligante orgánico en una relación sólido/orgánico de 1/2. Posteriormente, se pintaron con esta pasta 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 horas a

500°C en aire. El espesor de las películas se determinó mediante la utilización de un perfilómetro Surtronic 3+ (Taylor Hobson) equipado con punta de diamante de 1 µm de radio, la digitalización y procesamiento de los datos se llevó a cabo automáticamente con el uso del programa específico TALY PROF.

La resistencia fue estabilizada en vacío a una temperatura dada en el rango de 270-400°C. Las curvas de resistencia vs. tiempo fueron medidas cuando se cambió la atmósfera de vacío (10<sup>-4</sup> mmHg) a aire (2.5-50 mmHg) o monóxido de carbono (18-30 mmHg). Una vez alcanzada la cuasi-saturación, se volvió a realizar vacío sobre la muestra. También se realizaron ciclos comenzando con vacío para agregar aire y luego CO. Los ciclos fueron reiniciados haciendo vacío nuevamente.

La microestructura de las muestras fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) 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 1.9.

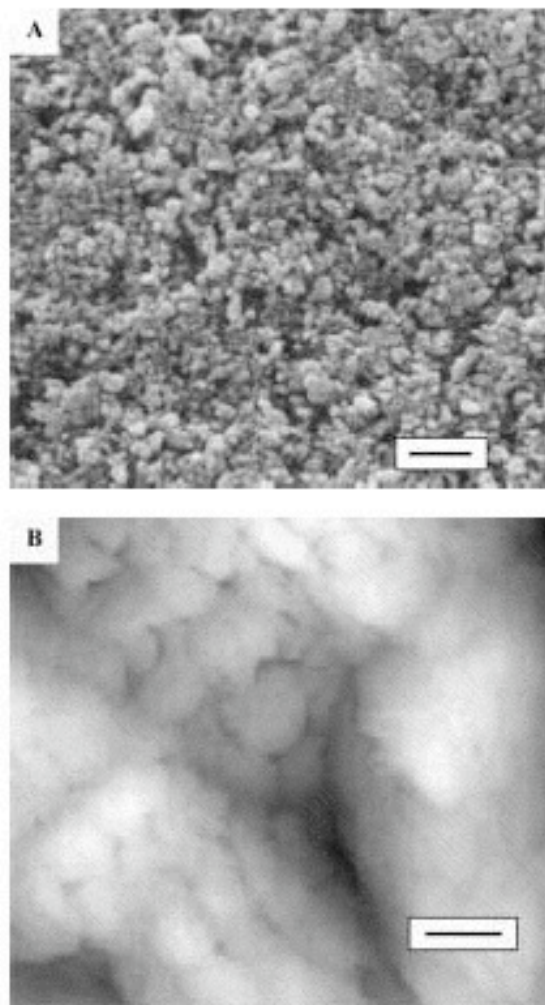


Figura 1. (A) Imagen obtenida por MEB de la microestructura del sensor. Barra: 2 µm. (B) Imagen obtenida por STM de la microestructura del sensor. Barra: 100 nm.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan las imágenes obtenidas mediante MEB y STM de la superficie del sensor. En la fotografía obtenida por MEB (Figura 1.A) se observa que la película es homogénea y que presenta partículas cuyos tamaños varían entre 200 y 400 nm aproximadamente. Mediante el empleo de una técnica más sofisticada como STM (Figura 1.B.) se puede observar que las partículas se hallan compuestas por aglomerados de granos que presentan un tamaño promedio menor que 100 nm. El espesor promedio de las películas fue de 100 µm.

En la Figura 2 se observa la respuesta de la película ante un cambio en la atmósfera de vacío a aire y de aire a vacío. En la Figura 2.A, curva realizada a 280°C, vemos que cuando se introduce aire en la cámara se produce un repentino aumento de la resistencia, acompañado de un proceso de estabilización posterior. Sin embargo, en la Figura 2.B, curva realizada a 320°C, se observa que luego del repentino incremento en la resistencia por la presencia de aire, la resistencia comienza a disminuir. En ambos casos cuando se quita la atmósfera de aire la resistencia disminuye.

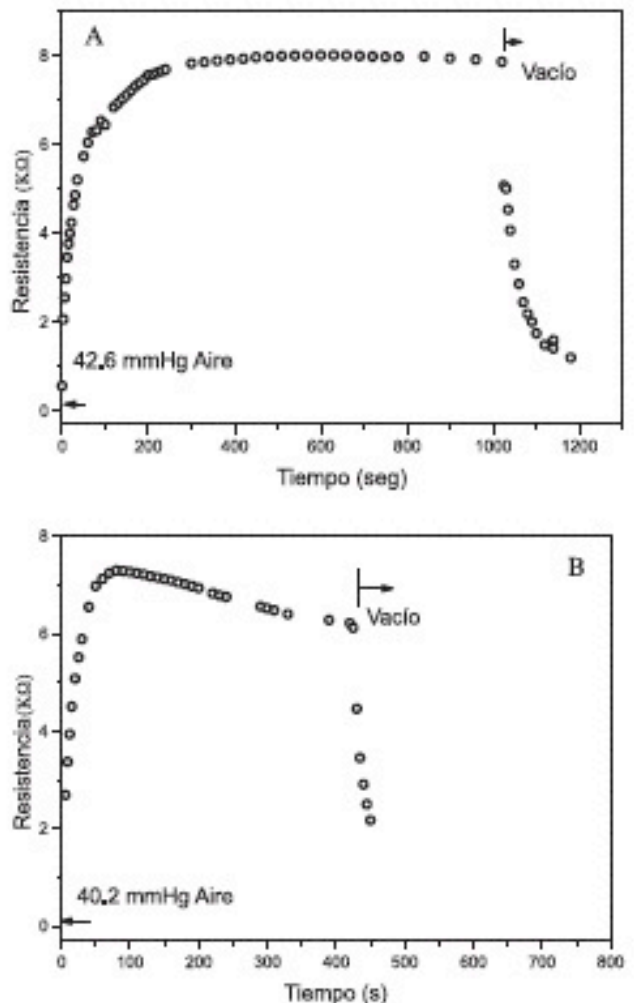
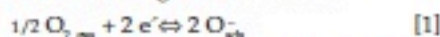


Figura 2. Curva de resistencia vs. tiempo cuando la atmósfera es cambiada de vacío-aire-vacío a una temperatura de 280°C (A) y de 320°C (B).

El incremento inicial en la resistencia ante la presencia de aire se debe a que el equilibrio en la superficie de la película es rápidamente alcanzado. El oxígeno presente en el aire es adsorbido en la superficie de la película lo que da lugar a la transferencia de electrones desde el interior de los granos a sus superficies, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Como consecuencia de este proceso, la altura de las barreras y el ancho de las zonas de deserción aumentan, dado que estamos tratando con un semiconductor tipo n. Este mecanismo provoca el inmediato incremento de la resistencia observado en los primeros tiempos de exposición. Sin embargo, la disminución en la resistencia que se verifica a mayores tiempos de exposición debe tener su origen en otro mecanismo. Para explicar este comportamiento debemos tener en cuenta que como los granos de la película son muy pequeños las barreras intergranular pueden encontrarse solapadas o muy próximas a ello. En este caso es posible que la difusión de oxígeno hacia el interior de los granos aniquile vacantes de oxígeno y genere un incremento en el ancho de las zonas de deserción que, al estar solapadas, facilita la conducción. De este modo, se observa que la resistencia disminuye con el tiempo de exposición en aire, como se observara previamente en el caso de pastillas de SnO<sub>2</sub> (9). Esta suposición se encuentra reforzada por observaciones realizadas por Wang y colaboradores (10) quienes reportaron que existe una estrecha relación entre el contenido de vacantes de oxígeno y las propiedades de detección de las películas de SnO<sub>2</sub>.

En la Figura 3 se presentan las curvas de resistividad vs. tiempo de exposición cuando la atmósfera cambia de vacío a CO en una película fresca. Podemos ver que en este caso el comportamiento resulta similar al observado con la adición de aire en la Figura 2.B. Al igual que en el caso anterior se observa un rápido ascenso de la resistencia y un posterior lento descenso. El hecho de que el CO inicialmente aumente la resistividad de la muestra indica que el grado de reducción de la superficie luego de mantenerla en vacío es tal que hace que inclusive este gas reductor actúe como oxidante. Notese que a fin de obtener una respuesta similar a la originada por el oxígeno se requirió una presión siete veces mayor. El posterior descenso de la resistencia implica la presencia de un segundo mecanismo. A esta altura, proponemos que se trata de la combustión del O<sub>ad</sub><sup>-</sup> remanente, de acuerdo con la siguiente ecuación (11):



En la Figura 4 presentamos el comportamiento de la película al cambiar la atmósfera con la siguiente secuencia: vacío-aire-vacío-CO-vacío. Al igual que en las Figuras 2.B y 3 se observa un aumento en la resistencia seguido de un posterior descenso en la resistencia cuando la película pasa de una atmósfera de vacío a otra atmósfera gaseosa. Al respecto, es interesante resaltar que luego de la finalización del ciclo la resistencia de la película es menor que la resistencia antes de comenzar la experiencia. Este cambio en la resistencia de la película indica que la acción del CO combinada con la siguiente exposición de la muestra al vacío da lugar a barreras intergranulares menores que las de partida. Esto implica una concentración de O<sub>ad</sub><sup>-</sup> aún menor a la inicial. Con una segunda exposición de la muestra a CO se observa un aumento en la resistencia sin detectarse su posterior disminución (Figura 5). Interpretamos este resultado como la consecuencia de la eliminación previa del O<sub>ad</sub><sup>-</sup> durante la primera exposición.

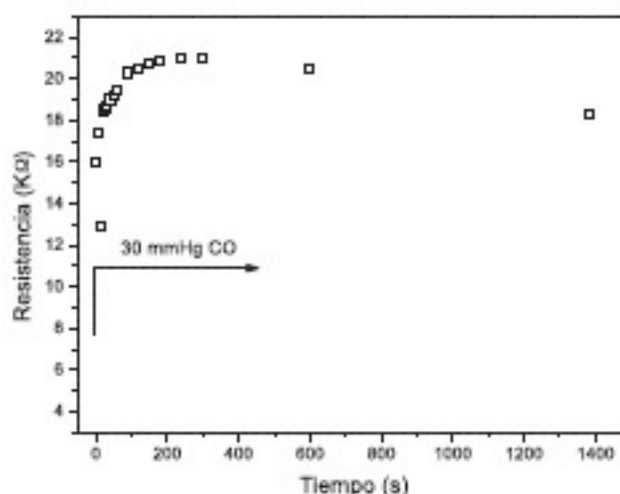


Figura 3. Curva de resistencia vs. tiempo cuando la atmósfera es cambiada de vacío-CO a una temperatura de 305°C.

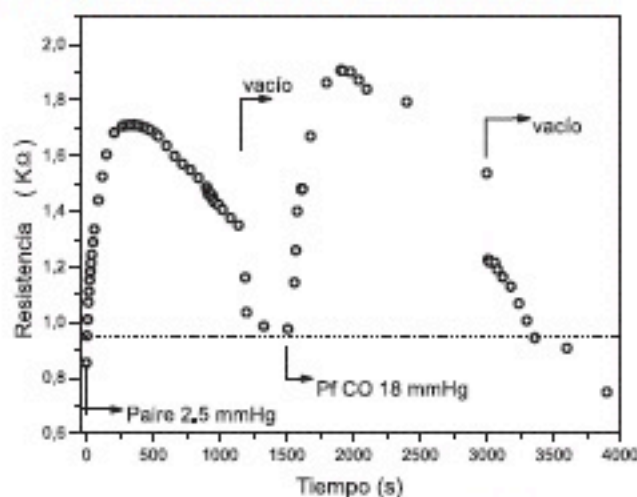


Figura 4. Curva de resistencia vs. tiempo cuando la atmósfera es cambiada de vacío-aire-vacío-CO-vacío a una temperatura de 370°C.

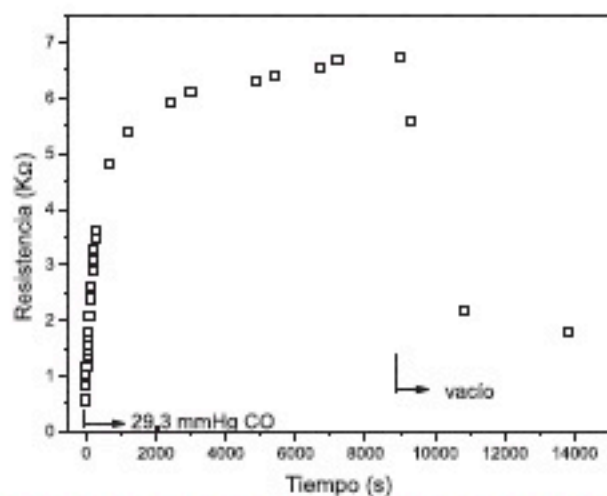


Figura 5. Curva de resistencia vs. tiempo cuando la atmósfera es cambiada de vacío-CO-vacío a una temperatura de 370°C.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos es posible concluir que:

- A cortos tiempos de exposición se verifica un incremento en la resistencia ante la exposición de los gases estudiados debido a un incremento en la altura de la barrera de potencial y en el ancho de las zonas de deserción.

- A mayores tiempos de exposición de oxígeno puede producirse la difusión interna de átomos de oxígeno dentro de los granos de  $\text{SnO}_2$ , lo que da lugar a la aniquilación de vacantes de oxígeno y un posible cambio irreversible en las barreras intergranulares. En el caso del CO, la resistencia puede disminuir debido al posible consumo de  $\text{O}_{\text{ads}}$  remanente. Esta disminución de la resistencia con el tiempo no se observa si el  $\text{O}_{\text{ads}}$  remanente fue eliminado previamente.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. V. Vincenzi, M.A. Bosuri, V. Guidi, M.C. Carota, G. Marinelli, V. Guarnieri, S. Bida, B. Margesi, F. Giacomozzi, M.Zen, D. Glusi, G. Soncini, A.A. Vasiliev, A.V. Pishtakov, "Gas-sensing device implemented on a micromachined membrane: A combination of thick-film and very large scale integrated technologies". *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18 [5] 2441-2445 (2000).
2. Y.Ozaki, S. Suzuki, M. Morimitsu, M. Matsunaga, "Enhanced long-term stability of  $\text{SnO}_2$ -based CO gas sensors modified by sulfuric acid treatment". *Sensors and Actuators B* 62 220-225 (2000).
3. G. Gagliotti, A. Galkidas, S. Kaciulis, G. Mazono, A. Serkas, "Surface chemistry of tin oxide based gas sensors". *J. Appl. Phys.* 76 4467-4471 (1994).
4. S. Capone, P. Stellanio, F. Quaranta, R. Rella, N. Epifani, L. Vasanelli, "Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of  $\text{SnO}_2$  microsensors based on sol-gel thin film". *Sensors and Actuators B*, 3911 1-9 (2001).
5. C. Xu, J. Tawaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous  $\text{SnO}_2$ -based elements". *Sensors and Actuators B*, 3 147-155 (1991).
6. Y. Shimizu, E.D. Barolomeo, E. Traversa, G. Gusmano, T. Hyodo, K. Wada, M. Egashira, "Effect of surface modification on  $\text{NO}_x$  sensing properties of  $\text{SnO}_2$  varistor-type sensors". *Sensors and Actuators B*, 60 118-124 (1999).
7. G. Marinelli, M.C. Carota, E. Traversa, G. Ghisli, "Gas-Sensing Materials". *MRS Bulletin*, 24 [6] 30-36 (1999).
8. A. Chera, A. Diéguez, R. Diaz, A. Cornet, J.R. Morante, "New method to obtain stable small-sized  $\text{SnO}_2$  powders for gas sensors". *Sensors and Actuators B*, 58 360-364 (1999).
9. G. Blauslein, M.S. Castro, C. M. Aldas, "Influence of frozen distributions of oxygen vacancies on tin oxide conductance". *Sensors and Actuators B*, 55 33-37 (1999).
10. D. Wang, J.Jin, D. Xia, Q. Ye, J. Long, "The effect of oxygen vacancies concentration to the gas-sensing properties of tin dioxide-doped Sn". *Sensors and Actuators B*, 66 260-262 (2000).
11. M.J. Madou, R. Morrison. *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, Inc., San Diego, 1989, capítulo 2.

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01