

Adsorción de oxígeno en sensores de película gruesa de SnO₂ dopados con Pd

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), Juan B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

En este trabajo se estudia la dependencia de la conductividad eléctrica en oxígeno de películas de SnO₂ dopadas con Pd. Los cambios en la conductividad, al modificar la atmósfera de vacío a aire, pueden ser explicados si consideramos que la adsorción de oxígeno produce un incremento en el ancho y en el alto de las barreras de potencial intergranulares. 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 y por ende la alteración de las barreras intergranulares. Se analiza en particular la diferencia en el comportamiento eléctrico entre las películas de SnO₂ dopadas y sin dopar.

Palabras claves: SnO₂, películas gruesas, mecanismos de conducción.

Oxygen adsorption in Pd-doped SnO₂ thick films

The dependence of the electrical conductivity Pd-doped SnO₂ thick films in an oxygen atmosphere is studied. The conduction mechanism when the atmosphere is changed from vacuum to oxygen 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. The difference between thick films doped with Pd and films without additives is analyzed.

Keywords: SnO₂, thick films, conduction mechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

En las pasadas dos décadas los sensores de gases basados en SnO₂ se han tornado los dispositivos de estado sólido preponderantes para la detección de gases en alarmas domésticas, comerciales e industriales [1-2]. Generalmente se acepta que la quimisorción de oxígeno produce la transferencia de electrones desde el interior de los granos de SnO₂ 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 la respuesta eléctrica del sensor [4].

Un método ampliamente utilizado para incrementar la selectividad de los sensores de gases es incorporarle catalizadores al SnO₂ [5]. Morrison [6] determinó que un catalizador puede afectar las propiedades de la superficie de los granos y de los contactos intergranulares. Uno de ellos es el llamado "efecto spillover" en el cual la molécula de oxígeno se disocia para formar una especie de oxígeno más activa. Otro efecto es el llamado "control del nivel de Fermi", en el cual se produce un intercambio electrónico entre el catalizador y el cerámico semiconductor [7].

En este trabajo realizamos una serie de experimentos destinados a dilucidar aspectos básicos sobre los efectos de la exposición de la película al vacío y a una atmósfera de oxígeno. En particular, se analiza la respuesta de películas gruesas de SnO₂ con y sin el agregado de Pd ante atmósferas de oxígeno partiendo de vacío.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Dióxido de estaño de alta pureza (Aldrich) fue molido hasta alcanzar un tamaño de medio de partícula de 0,1 μm. En la preparación de las películas dopadas con Pd al polvo de SnO₂ se le adicionó por el método de impregnación 1% de nitrato de tetraamín Pd(II) y se secó a 60°C durante 24 h. Luego, se mezcló el SnO₂ con glicerol como ligante orgánico en una relación sólido/orgánico de 1/2, igual procedimiento se siguió con el SnO₂ dopado. Posteriormente, se pintaron con esta pasta substratos de alúmina a los que previamente se les depositaron 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.

Mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD) (Shimadzu DTA-50) y Análisis Termogravimétrico (ATG) (Shimadzu TGA-50) se determinó la temperatura de descomposición del nitrato de tetraamín Pd(II). Las fases presentes se determinaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) (Philips PW1830, CoK_α, filtro de Fe, a 40 KV y 30 mA).

El espesor de las películas se determinó mediante la utilización de una máquina computarizada Mitutoyo BH506. La digitalización y procesamiento de los datos se llevó a cabo automáticamente con el uso del programa propio del equipo. La microestructura de las muestras fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio Philips 505.

Posteriormente se realizaron medidas de resistencia vs. tiempo. La resistencia se dejó estabilizar en vacío a una temperatura determinada en el rango de 190-420 °C. Se midieron curvas de resistencia vs. tiempo cuando se cambió la atmósfera de vacío (10⁻⁴ mmHg) a oxígeno.

no (8,4 mmHg) y luego de alcanzada la saturación se pasó nuevamente a vacío. Luego se realizaron ensayos cíclicos de resistencia vs. temperatura elevando y descendiendo la temperatura en distintos rangos bajo una atmósfera de oxígeno (8,4mmHg) para las muestras con y sin Pd. Finalmente se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia compleja. La impedancia de la muestra se dejó estabilizar en vacío a una temperatura de 400 °C. Se midieron semicírculos de impedancia a distintos tiempos luego de cambiar la atmósfera de vacío (10⁻⁴ mmHg) a oxígeno (8,4 mmHg). Las magnitudes correspondientes se determinaron con un analizador de impedancias HP 4284A en el intervalo de frecuencias de 2KHz-1MHz con el soporte informático correspondiente para el tratamiento de datos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presentan las gráficas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y de Análisis Termogravimétrico (ATG). En las curvas se observa que a la temperatura de 232°C se produce la descomposición masiva de nitrato de tetraamín Pd(II) utilizado para la incorporación del Pd a la película de SnO₂. En la Fig. 2 se presenta un espectro de Difracción de Rayos X (DRX) del polvo luego de ser calcinado a 500°C durante 4h. En el espectro se observan únicamente las señales correspondientes a SnO₂ y Pd.

En la Fig. 3 se presentan las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las muestras sin el agregado de Pd y con el agregado de Pd. A partir de las microestructuras no se notan cambios importantes por el agregado del Pd. Ésto se debe a las bajas temperaturas de calcinación empleadas en este estudio.

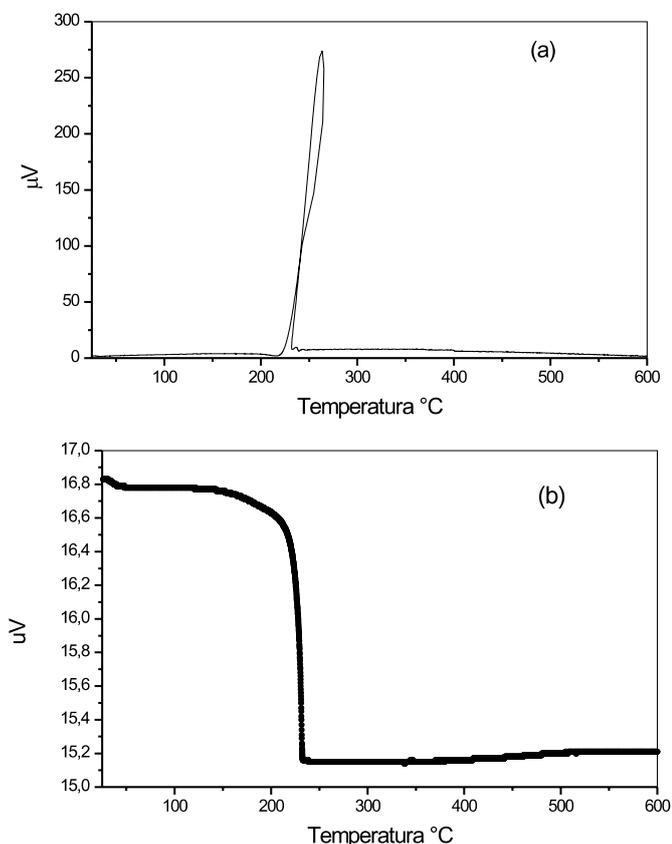


Fig.1. Análisis térmico de la mezcla SnO₂ - nitrato de tetraamino Pd(II). A) Diagrama de ATD, B) Diagrama de ATG.

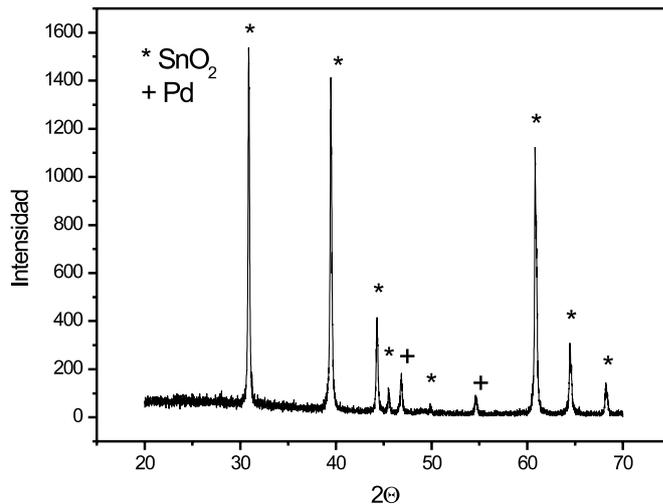


Fig.2. Diagrama de DRX de la mezcla calcinada a 500°C durante 4h.

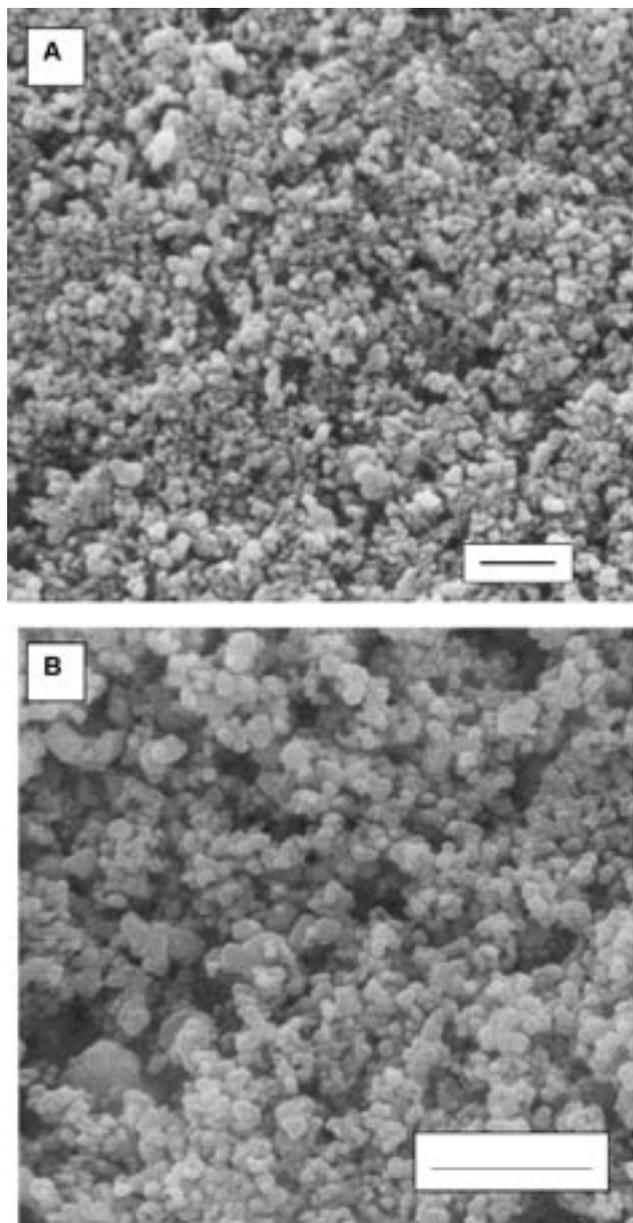


Fig.3. Microfotografías MEB de las muestras sin el agregado de Pd (A) y con el agregado de Pd (B). Barra= 2µm

En la Fig. 4 presentamos la respuesta transitoria de la película de SnO_2 cuando es expuesta a una atmósfera de oxígeno. En la gráfica se observa un brusco ascenso en la resistencia cuando se cambia la atmósfera de vacío a oxígeno. Este aumento en la resistencia se debe a un aumento en la altura de las barreras de potencial formadas en los bordes de grano. Posteriormente, se observa un descenso en la resistencia a mayores tiempos de exposición a oxígeno. Este comportamiento es posible atribuirlo a la difusión de oxígeno hacia el interior de los granos de SnO_2 . Esta difusión aniquila vacantes de oxígeno, ensancha las zonas de agotamiento de las barreras de potencial y en granos de pequeño tamaño puede llegar a producir el solapamiento de las barreras. Como consecuencia de este último efecto la resistencia disminuye [8-9].

En la Fig. 5 se observa la respuesta transitoria de la película de SnO_2 con el agregado de Pd, cuando es expuesta a una atmósfera de oxígeno. En la figura se observa un rápido primer ascenso en la resistencia seguido de un lento posterior ascenso de la resistencia. Este primer ascenso, al igual que en el caso de la película sin Pd, se debe al ingreso de oxígeno en la película con el posterior incremento de la altura de la barrera de potencial. El posterior ascenso en la resistencia se debe al efecto del Pd depositado sobre la superficie de los granos de SnO_2 . El Pd favorece la descomposición del oxígeno ($\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{O}^-$), este O^- producido debe migrar sobre la superficie del SnO_2 hacia un sitio disponible para su adsorción. Esta difusión superficial es el proceso que controla la lenta respuesta de la película. Al igual que en el caso de la película sin Pd, a altos tiempos de exposición se observa

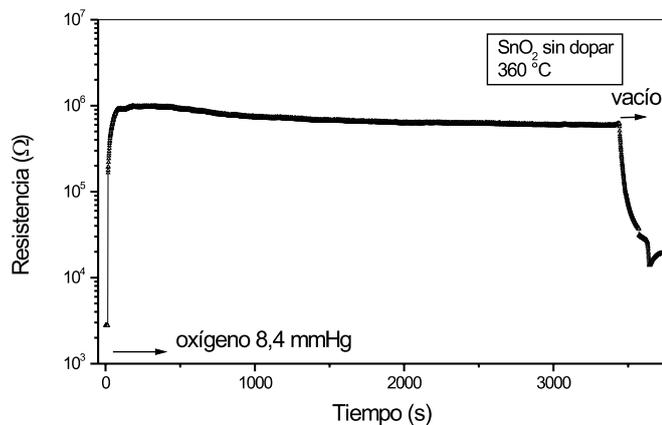


Fig.4. Respuesta transitoria de la película de SnO_2 sin Pd cuando es expuesta a una atmósfera de oxígeno. Presión de oxígeno= 8,4 mmHg. Temperatura= 360°C.

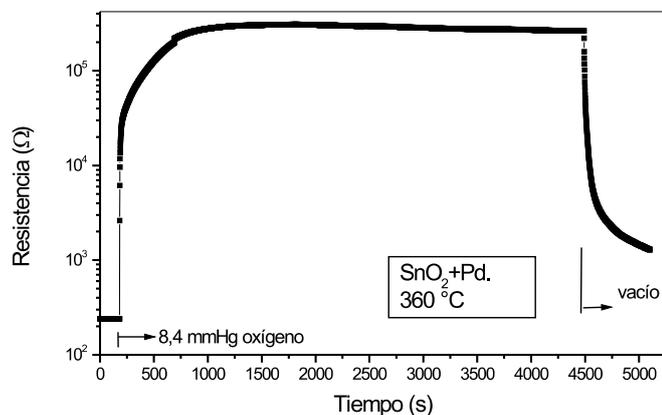


Fig.5. Respuesta transitoria de la película de SnO_2 dopada con Pd cuando es expuesta a una atmósfera de oxígeno. Presión de oxígeno= 8,4 mmHg. Temperatura 360°C

una disminución en la resistencia dada por la difusión del oxígeno hacia el interior de los granos. Esta difusión favorece el solapamiento de las barreras de potencial. En la Tabla I se presentan los valores de sensibilidad y tiempo de máxima respuesta para las distintas películas. A partir de la tabla se observa un notable incremento tanto en la sensibilidad como en el tiempo de máxima respuesta con el agregado de Pd. El aumento en la sensibilidad se debe, por un lado, a que con la incorporación de Pd se logra cubrir una mayor parte de los sitios disponibles para la adsorción de oxígeno y por otro lado, a un posible cambio en la altura inicial de la barrera de Schottky como se explica más adelante. El aumento en el tiempo de máxima respuesta, como dijimos anteriormente, se debe a la lenta difusión superficial del oxígeno sobre la superficie de los granos de SnO_2 .

TABLA I. VALORES DE SENSIBILIDAD Y TIEMPO DE MÁXIMA RESPUESTA DE LAS PELÍCULAS CON Y SIN Pd.

| Muestra | T=360°C | |
|--------------------|--------------|-------------------------|
| | Sensibilidad | Tiempo de respuesta (s) |
| SnO_2 | 350 | 500 |
| SnO_2 -Pd | 2060 | 1500 |

En la Fig. 6 se presentan las curvas de conductancia vs. $1/T$ para las muestras sin Pd (Fig.6.a) y con el agregado de Pd (Fig. 6.b). En el caso de las películas sin Pd se observa que a bajas temperaturas la conductancia de la película luego de ser expuesta a oxígeno es menor que al inicio del ciclo, este comportamiento se debe al aumento en la altura de

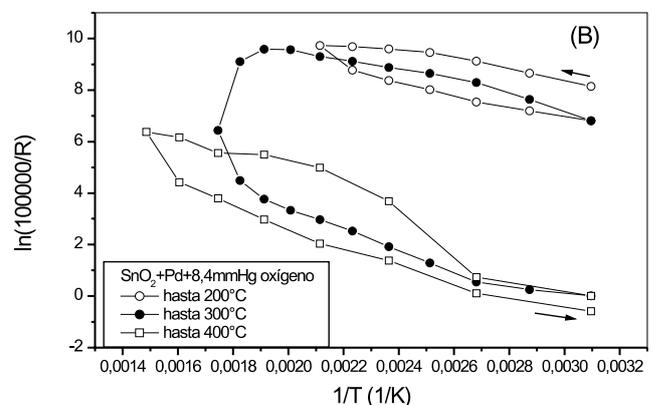
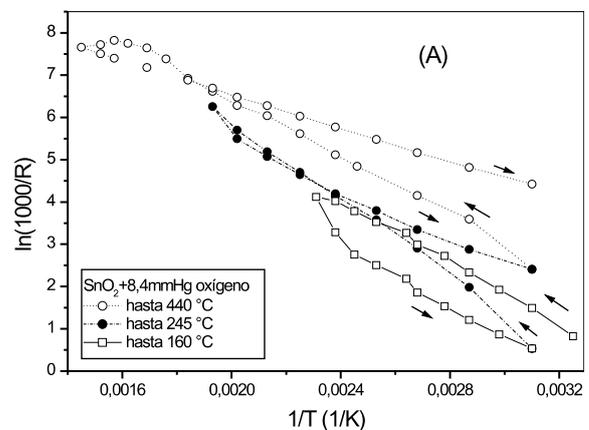


Fig.6. Curvas de conductancia vs. $1/T$ para las películas sin Pd (A) y con el agregado de Pd (B).

la barrera de potencial. Sin embargo, al realizar los ciclos hasta mayores temperaturas, se observa un aumento en la conductancia final de la película. Este comportamiento se debe a la difusión interna de oxígeno que produce el solapamiento de las barreras de potencial formadas en los bordes de grano. En el caso de la muestra con Pd, cuando el ciclo se realiza hasta una temperatura de 200°C, la respuesta que se obtiene es similar a la observada en la película sin Pd. Sin embargo, cuando el ciclo se realiza hasta 300°C, se observa un brusco descenso en la conductancia final de la película. Esta respuesta se debe a la fuerte influencia del lento proceso difusivo sobre los valores de resistencia medidos. Cuando el ciclo se realiza hasta mayores temperaturas (400°C) la conductancia final es levemente inferior a la inicial. Este comportamiento podría deberse a que la mayor parte de los sitios disponibles para la adsorción ya se han cubierto en el tratamiento térmico anterior, a que la desorción de oxígeno adsorbido comienza a cobrar importancia y a que el oxígeno comienza a difundir hacia el interior de los granos y favorece el solapamiento de las barreras de potencial.

En la Figura 7 se presentan las curvas de impedancia realizadas a distintos tiempos de exposición a una presión de oxígeno de 8,4 mmHg y temperatura constante de 400°C. En la Fig. 7.A se observan curvas de Z' vs. Z'' para la película sin Pd que conforman semicircunferencias que aumentan de tamaño en función del tiempo. Esto indica que la resistencia del borde de grano aumenta tal como se observa en la Fig. 4. Finalmente se llega al estado estacionario en un tiempo de aproximadamente 500 segundos, al igual que en las medidas de resistencia vs. tiempo. Las medidas de espectroscopía de impedancia compleja fueron realizadas a posteriori de las medidas de resistencia en función del tiempo. Debido a que, en el primer tratamiento, la muestra ya ha incorporado oxígeno en el interior del grano en el ensayo de espectroscopía de impedancia compleja no se observa la disminución de la resistencia a altos tiempos de exposición.

En la Fig. 7.b se representan las medidas de impedancia compleja obtenidas para el caso de la película de SnO₂ dopada con Pd. El comportamiento de la muestra es similar al observado en la Fig.7.a., sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario asciende a más de 2000 segundos. A su vez, los valores absolutos de la parte real de la impedancia en las muestras dopadas con Pd (Fig. 7.b) son menores que en el caso de la película sin dopar (Fig. 7.a). Este cambio puede atribuirse a que el agregado de paladio disminuye el alto inicial de las barreras de Schottky [10], favorece el proceso de conducción y disminuye el alto inicial de las barreras intergranulares. Una altura inicial menor de la barrera es responsable del gran aumento en la sensibilidad de la película dopada con Pd, tal como se resume en la Tabla I.

En la Fig. 8 se observa la respuesta transitoria de la capacidad de las películas de SnO₂ con y sin Pd cuando son expuestas a una atmósfera de oxígeno. Para analizar este cambio se debe considerar que la capacidad del grano de SnO₂ está vinculada con el alto y ancho de barrera mediante la siguiente expresión.

$$C \propto (n/V_B)^{1/2} \quad (1)$$

Como se observó en las Figs. 4 y 5, durante el proceso de adsorción de gas sobre la superficie del sensor, se produce un brusco ascenso en la resistencia cuando se cambia la atmósfera de vacío a oxígeno. Este aumento en la resistencia se debe a un aumento en el alto y ancho de las barreras de potencial formadas en los bordes de grano. El seguimiento de este comportamiento puede ser realizado mediante la medición de capacidad en función del tiempo, teniendo en cuenta el vínculo de la capacidad con la concentración de vacantes y alto de barrera establecido por la ecuación 1.

En la Fig. 8 se observa una rápida disminución de la capacidad

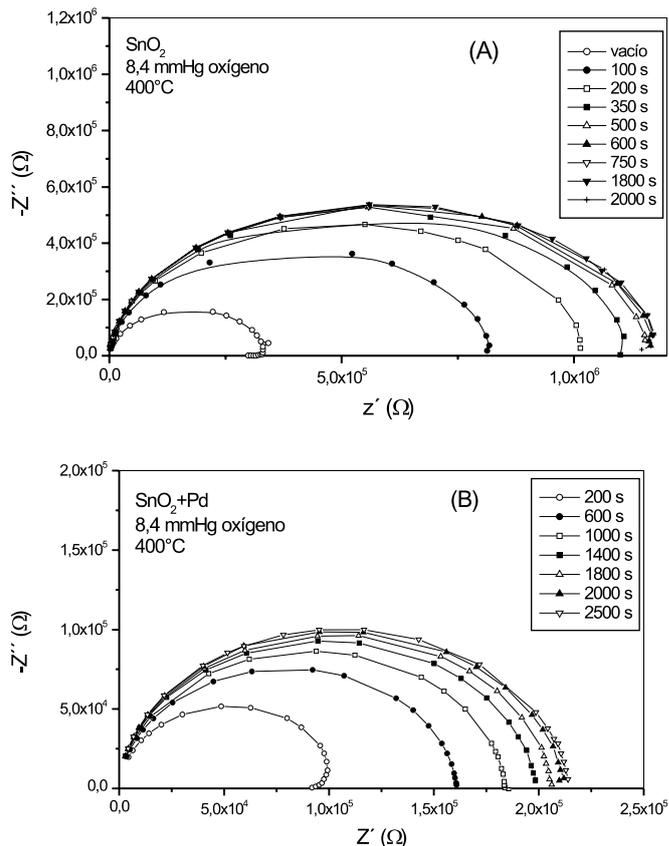


Fig.7. Curvas de impedancia compleja de la película de SnO₂ cuando es expuesta a una atmósfera de oxígeno. Presión de oxígeno= 8,4 mmHg. Temperatura 400°C. (A) sin el agregado de Pd, (B) con el agregado de Pd.

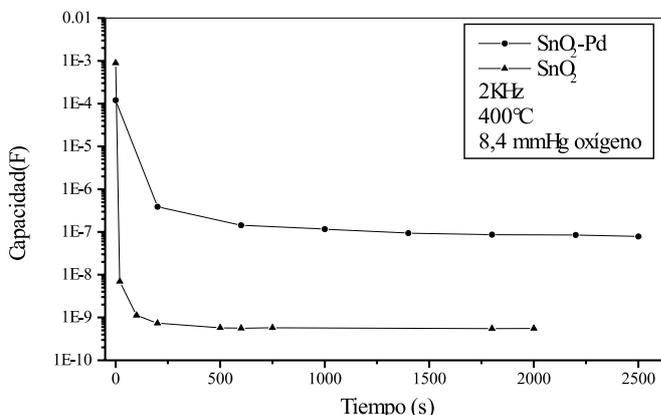


Fig.8. Respuesta transitoria de la capacidad de las películas de SnO₂ con y sin Pd cuando son expuestas a una atmósfera de oxígeno. Presión de oxígeno= 8,4 mmHg. Temperatura 400°C

para las distintas muestras. A diferencia de la muestra dopada, la muestra sin Pd posee un valor de capacidad mayor y el cambio de capacidad observado también es mayor. Como en el caso de las Fig. 4 y 5, en la Fig. 8 se puede observar también, que los tiempos de respuesta y estabilización de la película dopada son mayores que para la película sin Pd. Como se mencionó anteriormente, el aumento en el tiempo de máxima respuesta, se debe a la lenta difusión superficial del oxígeno sobre la superficie de los granos de SnO₂. El aumento del alto y ancho de barrera provoca una brusca disminución en los valores de capacidad.

4. CONCLUSIONES

La adición de Pd a las películas de SnO₂ produce un notable incremento en la sensibilidad cuando la película es expuesta a una atmósfera de oxígeno. En esta respuesta transitoria se pueden distinguir distintos estadios:

a) la adsorción de oxígeno sobre la película al igual que en la película sin dopar con Pd. Este proceso produce un rápido aumento en la resistencia de la película.

b) la ruptura del oxígeno sobre las partículas de Pd y la posterior difusión del O sobre la superficie de la partícula de SnO₂. Este proceso produce un lento y gran aumento de la resistencia.

c) la difusión del oxígeno hacia el interior de los granos. Este proceso produce el solapamiento de las barreras de potencial. Este efecto toma preponderancia a altos tiempos de exposición a oxígeno.

REFERENCIAS

1. W. Göpel, K.D. Schierbaum, "SnO₂ Sensors: Current Status and Future Prospects". *Sensor Actuat. B-Chem* **26-27** 1-12 (1995).
2. N. Barsan, U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", *J. Electroceram.* **7** 143-167 (2001).
3. G. Gaggiotti, A. Galkidas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Setkus, "Surface Chemistry of Tin Oxide Based Gas Sensors". *J. Appl. Phys.* **76** 4467-4471 (1994).
4. S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, N. Epifani, L. Vasanelli, "Moisture Influence and Geometry Effect of Au and Pt Electrodes on CO Sensing Response of SnO₂ Microsensors Based on Sol-Gel Thin Film". *Sensor Actuat. B-Chem*, **3911** 1-9 (2001).
5. A.V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau, "Influence of Pd and Pt Additives on the Microstructure and Electrical Properties of SnO₂-Based Sensors", *Mat. Sci. Eng. B*, **57** 76-83 (1998).
6. M.J. Madou, R. Morrison. *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, Inc., San Diego, 1989, capítulo 2.
7. L. Hozer. *Semiconductor Ceramics, Grain Boundary Effects*, Ellis Horwood Series in Physics and its Applications, Polonia, 1994, capítulo 6.
8. G. Blaustein, M.S. Castro, C. M. Aldao, "Influence of Frozen Distributions of Oxygen Vacancies on Tin Oxide Conductance". *Sensor Actuat. B-Chem* **55** 33-37 (1999).
9. M.A. Ponce, C.M. Aldao, M.S. Castro, "Influence of the Particle Size on the SnO₂ Thick Films Conductance", *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 2105 - 2111 (2003).
10. W. Liu, X. Cao, Y. Zhu, L. Cao, "The Effect of Dopants on the Electronic Structure of SnO₂ Thin Films", *Sensor Actuat. B-Chem* **66** 219-221 (2000).

