

SENSIBILIDAD A NO_x EN SENSORES MOS DE COMPUERTA CATALÍTICA POROSA

D. Filippini^{*}, R. Aragón[†], A. Lamagna[‡], P. Willshaw[‡]

^{*}Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería - UBA, Paseo Colón 850 (1305), Capital Federal, e-mail: *dfilipp@tron.fi.uba.ar*

[†]y CONICET - PRINSO - CITEFA, e-mail: *raragon@tron.fi.uba.ar*

[‡]Grupo de Energía Solar, Departamento de Física - CNEA, Av. del Libertador 8250 (1429), Capital Federal, e-mail: *alamagna@cnea.edu.ar*

[‡]Instituto Universitario de Ciencias Biomédicas - Fundación Universitaria Dr. René G. Favaloro, Solís 453 (1078), Capital Federal, e-mail: *peterw@favaloro.edu.ar*

El uso de compuertas de Pd poroso en capacitores MOS, promueve sensibilidad a NO_x ambiente. La porosidad inducida por cambio de los parámetros de deposición durante sputtering D.C. fue caracterizada por microscopía electrónica de transmisión. La temperatura y el espesor de depósito tienen efectos opuestos sobre la porosidad; por encima de 200°C se induce epitaxia, inhibiendo la coalescencia y promoviendo porosidad a espesores mayores. La sensibilidad a NO_x, manifiesta en el corrimiento de la tensión de banda plana de curvas C-V a valores menos negativos, aumenta significativamente para compuertas porosas de 20Å de espesor.

The use of porous Pd gates in MOS capacitors, enhances sensitivity to NO_x in air. Porosity is promoted by controlled DC sputtering conditions and characterized by transmission electron microscopy. Deposition temperature and thickness have inverse effects on porosity; above 200°C epitaxy is induced, inhibiting coalescence and promoting porosity at higher thicknesses. Sensitivity to NO_x, evidenced by the shift of C-V curves to less negative values, increases significantly for 20Å porous gates.

I. INTRODUCCIÓN

El monitoreo de los gases NO y NO₂ (NO_x) resulta de vital importancia tanto para el control de la contaminación ambiental, como para aplicaciones biomédicas en terapias respiratorias basadas en el suministro de bajas concentraciones de NO^(1, 2).

De los posibles dispositivos sensores de gases, los capacitores MOS con compuertas catalíticas presentan ventajas de integrabilidad y miniaturización con la electrónica de condicionamiento de señal. A partir 1975, cuando Lundström⁽³⁾ y sus colaboradores informaron la primera aplicación de un dispositivo MOS como sensor práctico de H₂, se ha intentado extender la respuesta de estos sensores a otros gases, mediante la modificación de las compuertas^(4, 5, 6, 7).

En este trabajo se examinó la modificación de la porosidad de películas delgadas de Pd en función de los parámetros de deposición y su efecto sobre la sensibilidad a NO_x en aire.

II. EXPERIMENTAL

La influencia de las condiciones de depósito se investigó en películas de Pd sobre NaCl (100), mediante sputtering magnetron de corriente continua, en una atmósfera de 4,5 mTorr de argón, a una tasa de deposición de 0.8 Å/s, a corriente constante. Los sustratos se ubicaron a 45mm del blanco, en soportes calefactores capaces de alcanzar 350°C.

Se investigaron espesores entre 5 y 50 Å, depositados a temperaturas de 300°C, 200°C, 100°C y 25°C. Los depósitos obtenidos se recubrieron de grafito y se flotaron para su caracterización por microscopía de transmisión de electrones (TEM) y difracción de electrones (HEED).

Los sensores se fabricaron a partir de obleas de Si (100), tipo n, de 10 Ω.cm, oxidadas térmicamente a una

profundidad de 1200Å, en una de sus caras. Las compuertas de Pd, de 1mm de diámetro, se depositaron a través de un máscara mecánica sobre el SiO₂. La cara opuesta de la oblea se metalizó con tres capas consecutivas de Ti, Pd y Au de 500Å de espesor cada una.

La característica C-V de los dispositivos se midió mediante un impedancímetro vectorial Keithley, a una frecuencia de operación de 1kHz, en condiciones de atmósfera y temperatura controlada.

III. RESULTADOS

Control de Porosidad

Para una película discontinua de Pd, depositada sobre NaCl (100), a 25°C, de 5Å de espesor, se observa (Fig. 1) un patrón de difracción de anillos discontinuos, por insuficiente cantidad de grano orientado al azar. Con el aumento del espesor de los depósitos, a la misma temperatura de depósito, se obtiene continuidad de las películas a espesores de apenas 20Å, con una estructura policristalina completamente desarrollada (Fig. 2).

Cuando se eleva la temperatura del sustrato se observa una pérdida progresiva de la continuidad de las películas, a 20Å de espesor. A 200°C, la imagen de difracción muestra zonas de mayor intensidad compatibles con la epitaxia de metales FCC maclados sobre NaCl (100) (Fig. 3). Finalmente, a 300°C, las películas de 20Å se vuelven absolutamente discontinuas y la difracción corresponde a una película epitaxial (Fig. 4).

En condiciones de crecimiento epitaxial, se repiten las estructuras de 20Å a mayores espesores, como se observa para películas de 40Å depositadas a 200°C y 300°C (Fig. 5 y 6). El límite de continuidad para depósitos a 300°C se desplaza a espesores mayores a 60Å, aunque a diferencia de los depósitos a menor temperatura la estructura resulta epitaxial en lugar de policristalina.

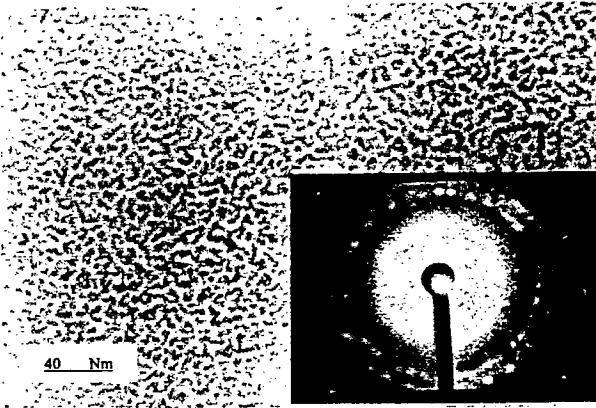


Figura 1. Imagen de TEM de Pd 5Å a 25°C sobre NaCl(100) con imagen de HEED.

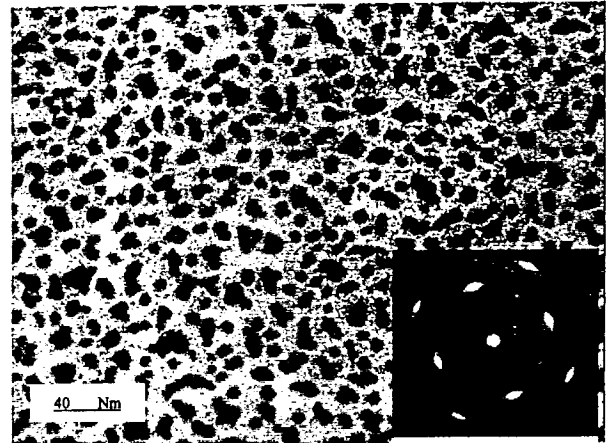


Figura 4. Imagen de TEM de Pd 20Å a 300°C sobre NaCl(100) con imagen de HEED.

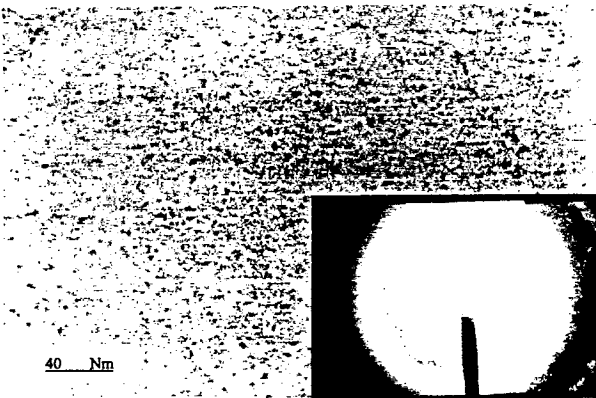


Figura 2. Imagen de TEM de Pd 20Å a 25°C sobre NaCl(100) con imagen de HEED.



Figura 5. Imagen de TEM de Pd 40Å a 200°C sobre NaCl(100).

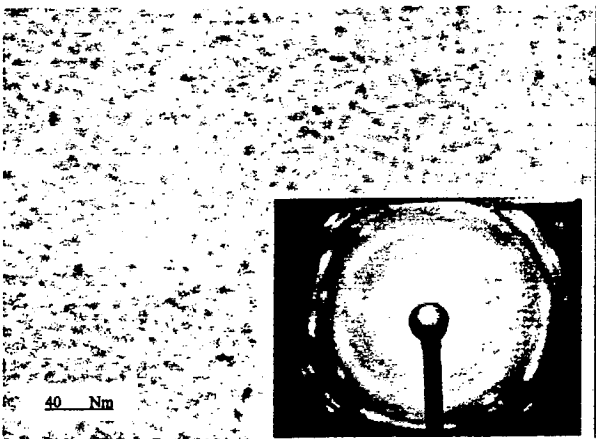


Figura 3. Imagen de TEM de Pd 20Å a 200°C sobre NaCl(100) con imagen de HEED.

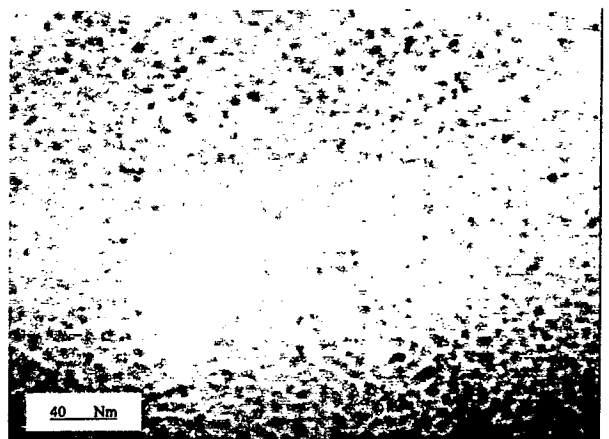


Figura 6. Imagen de TEM de Pd 40Å a 300°C sobre NaCl(100)

Sensibilidad de los Dispositivos

Los capacitores MOS detectan la presencia de gases por el corrimiento de su característica C-V, como resultado de cambios en la función trabajo de la compuerta⁽³⁾. Los resultados de la medición de un sensor con compuerta continua de Pd de 500 Å de espesor, a temperatura ambiente, muestran un corrimiento hacia tensiones positivas de 660 μV/ppm en atmósfera de 100 ppm de NO_x en aire (Fig. 7), respecto al aire de referencia.

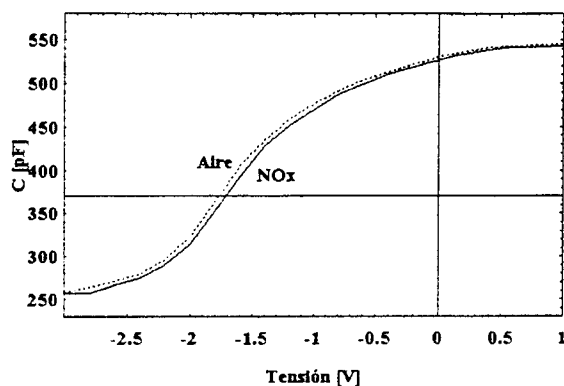


Figura 7. Corrimiento de la característica C-V de un capacitor MOS con compuerta de 500 Å medido a temperatura ambiente.

Cuando el experimento se repite con una compuerta porosa de 20 Å de espesor se obtiene un corrimiento para 100 ppm de NO_x en aire, de 1.2 mV/ppm (Fig. 8).

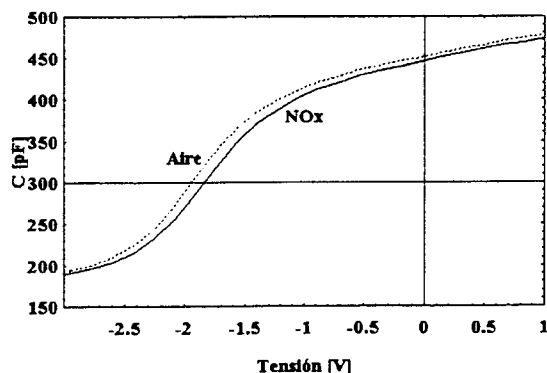


Figura 8. Corrimiento de la característica C-V de un capacitor MOS con compuerta de 20 Å medido a temperatura ambiente.

Como es sabido, el aumento de la temperatura de operación favorece la cinética de los procesos superficiales^(8,9), dando lugar a un corrimiento aún mayor de 5.22 mV/ppm. (Fig. 9), operando en forma reproducible y sin daño aparente.

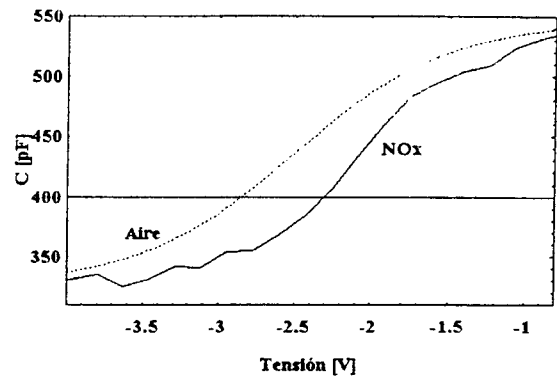


Figura 9. Corrimiento de la característica C-V de un capacitor MOS con compuerta de 20 Å medido a 120°C.

IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de Pd por la técnica de sputtering magnetron DC, continuas a tan solo 20 Å de espesor, un orden de magnitud menor a lo informado por otras técnicas. Las películas resultaron estables aún a temperaturas de 120°C.

Las variables principales para control de la porosidad de los depósitos son la temperatura de deposición y el espesor. Las estructuras de película son reproducibles a distintos espesores, policristalinas a temperatura ambiente y epitaxiales por encima de 200°C.

Se desarrollaron capacitores MOS con compuertas de paladio de distintos grados de porosidad y espesores de tan solo 20 Å, con respuestas reproducibles y capaces de funcionar a temperaturas de 120°C.

Se observó sensibilidad a atmósferas NO_x de 100 ppm en aire, con respuestas de 1.2 mV/ppm a temperatura ambiente, el doble de la obtenida con una compuerta masiva, y de 5.22 mV/ppm a 120°C.

La diferencia significativa en sensibilidad de compuertas porosas frente a las masivas, sugiere mínimamente la existencia de mecanismos adicionales de respuesta, probablemente asociados con el acceso directo de especies gaseosas a la interfase Pd-SiO₂.

V. REFERENCIAS

- 1 - Borland, C., et. all, Thorax, 48 (11), 1160-1162, (1993).
- 2 - Myers, J., et. all, J. Thorac. Cardiovasc. Surg., 113 (2), 270-277, (1997).
- 3 - Lundström, I., Appl. Phys. Letters, 26, 55-77, (1975).
- 4 - Lundström, I., Söderberg, D., Sens. Actuators, 2, 105-138, (1981-82).
- 5 - Yamamoto, N., et. all, Surf. Sci., 92, 400-406, (1980).
- 6 - Söderberg, D., Lundström, I., Svensson, C., Mater. Sci. Eng., 42, 141-144, (1980).
- 7 - Winquist, F., et. all, Appl. Phys. Lett., 43, 839-841, (1983).
- 8 - Lundström, I., Shivaraman, M. S., Svensson, C., Surf. Sci., 64, 497-519, (1977).
- 9 - Lundström, I., Shivaraman, M. S., Svensson, C., J. Appl. Phys., 46, 3876-3881, (1975).