

# RESPUESTA AL HIDRÓGENO EN SENSORES MOS CON COMPUERTA DE PALADIO

D. Filippini, R. Aragón\*, U. Weimar

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, D-72076 Tübingen, Germany, e-mail: *daniel.filippini@ipc.uni-tuebingen.de*

\*Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería-UBA, Paseo Colón 850, (1305) Capital Federal, y CONICET-PRINSO-CITEFA.

Se desarrollaron capacitores metal-óxido-silicio (MOS) con compuertas de paladio sensibles al hidrógeno y se investigó el efecto en la sensibilidad de la temperatura de operación y el espesor de las compuertas. La estabilidad de los dispositivos fue evaluada en atmósfera de aire a distintas concentraciones de hidrógeno, para establecer los límites prácticos de utilización de los dispositivos. Los sensores se fabricaron a partir de obleas de Si (111) p, oxidadas a una profundidad de 120 nm y cuentan con una estructura de Cr de 150 nm de espesor, que conforma los terminales de conexión, las resistencias calefactoras integradas y el contacto con la compuerta. El sensor se sostiene de sus terminales de bondeo, mejorando la aislación térmica del soporte, y reduciendo el consumo de potencia que para una temperatura de 250°C, es menor a 1 W, con un tiempo de estabilización menor a 30 s. La sensibilidad se caracterizó en atmósferas de aire con contenidos de hidrógeno entre 0 y 400 partes por millón (ppm), a temperaturas de operación de 150°C y 180°C y a un caudal constante de 1000 ml/min. Dependiendo de la temperatura de operación y del tipo de compuerta se obtuvieron respuestas de hasta 450 mV con tiempos de respuesta de 2 min.

Metal-oxide-silicon (MOS) capacitors were fabricated with hydrogen sensitive palladium gates and the influence of operating temperatures and gate thickness on sensitivity was investigated. Device stability was evaluated in air atmospheres with different hydrogen concentrations, to establish the limits of device application.

Sensors were fabricated with p type Si (111) wafers, thermally oxidized to 120 nm and patterned with a Cr structure, which provides connecting pads, integrated heating resistors and gate contact. The device is supported by its bonded terminals, improving thermal insulation from the pre-form and reducing power consumption, which at 250°C, is less than 1 W, with relaxation times below 30 s.

Sensitivity was characterized in air, with hydrogen contents between 0 and 400 ppm, at operating temperatures between 150°C and 180°C, in a constant total flow of 1000 ml/min. Signals of up to 450 mV, with response times of 2 min were obtained, depending on operating temperature and gate type.

## I. INTRODUCCIÓN

Los sensores de efecto de campo sensibles a los gases, fueron informados por primera vez por Lundström y sus colaboradores<sup>1,2</sup>. En ese caso, transistores MOS con compuertas de paladio mostraron sensibilidad al H<sub>2</sub> en atmósfera inerte.

El mecanismo de sensibilidad propuesto por los mismos autores<sup>3,4</sup>, invoca la excepcional difusividad del hidrógeno atómico en paladio. Luego de la adsorción disociativa del hidrógeno en la superficie de la compuerta, el hidrógeno atómico difunde a la interfase Pd-SiO<sub>2</sub> donde se adsorbe como una capa dipolar que modifica la barrera de energía de interfase, que se traduce, en el caso de un capacitor MOS, en un corrimiento de la tensión de banda plana del dispositivo.

La máxima respuesta de estos dispositivos depende de factores tales como la técnica de depósito, condiciones de fabricación y morfología de la compuerta<sup>5,6</sup>, obteniéndose corrimientos máximos entre 300 y 800 mV.

En este trabajo hemos desarrollado y caracterizados sensores de hidrógeno integrados, basados en compuertas de paladio, de distintos espesores entre 2 y 50 nm, depositadas por magnetron sputtering.

## II. EXPERIMENTAL

Se desarrollaron capacitores MOS con calefacción integrada. Los calefactores, terminales para

bondeo, y conexión a compuerta, se realizan en un único paso de "etching" de Cr, en una solución de NH<sub>4</sub>CaNO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a través de un patrón definido por laca positiva, fotolitográficamente procesada.

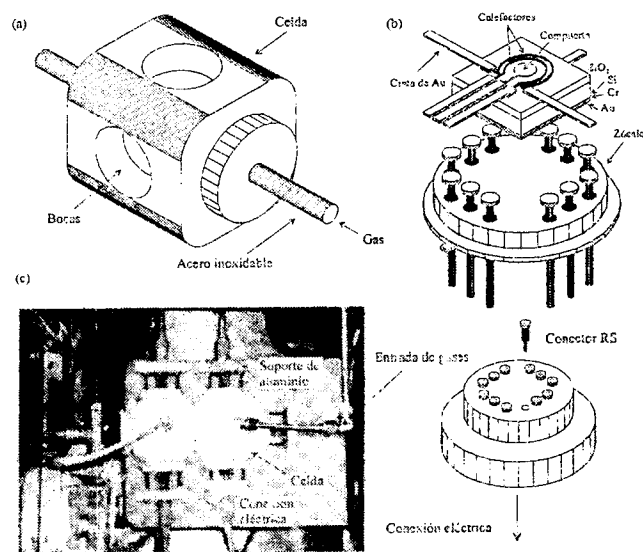


Fig. 1. a) Celda modular de medición. b) Esquema de un capacitor MOS con calefactor integrado, montaje a un zócalo standard de 12 terminales y fijación al soporte de medición. c) Celdas acopladas alojan 7 sensores.

Las compuertas de Pd, se depositan a través de una máscara mecánica de vidrio, con orificios de 800 µm

de diámetro, que permiten la alineación con la estructura de Cr. El depósito se realizó por la técnica de DC magnetron sputtering, sobre un sustrato a 20°C.

El sensor queda suspendido de las cintas de bondeo, lo que facilita la aislación térmica del sustrato, y disminuye el consumo de potencia (Fig. 1). Obteniéndose consumos inferiores a 1 W para temperaturas de más de 200°C, con tiempos de estabilización menores a los 30s.

La Fig. 2 muestra la característica térmica con ambos calefactores en paralelo, medida con un dispositivo al que se le bondeo una micro-termocupla de Pt/Pt-Rh en lugar de la compuerta, manteniendo la misma clase de montaje suspendido de las cintas de Au. La adquisición de los datos se efectuó con un multímetro Keithley 2001 programado en LabView.

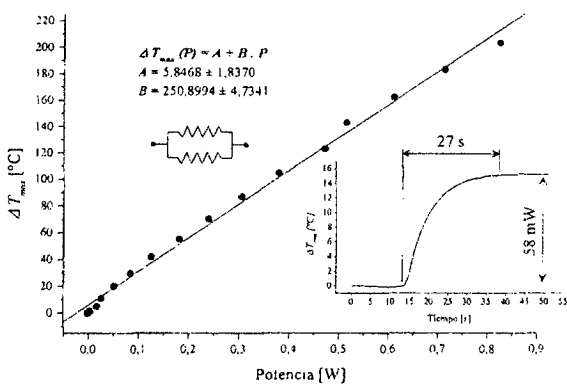


Fig. 2. Característica térmica estacionaria de los sensores operados con sus calefactores alimentados en paralelo. El detalle corresponde a un transitorio de calentamiento y el consumo asociado.

Los sensores se conectan en bases especialmente diseñadas y se alojan en una celda estanca de teflón donde son expuestos a corrientes de gases de composición controlada. Se aplicaron caudales de 1000 ml/min de Aire y nitrógeno con concentraciones entre 15 y 400 ppm de hidrógeno. Las concentraciones se obtienen por los caudales relativos de los distintos gases, controlados mediante caudalímetros máscicos programables, en una plataforma comercial Motorola Banc du Test N°2. Simultáneamente con la exposición a los gases, se midió la característica capacidad vs tensión, en alta frecuencia, mediante un analizador de impedancia HP4195A, operado a 1 MHz, y con una tensión de barrido en continua de hasta  $\pm 10$  V. La adquisición de los datos se realiza en línea, con los instrumentos conectados a una placa GPIB y programados mediante código LabView (Fig. 3).

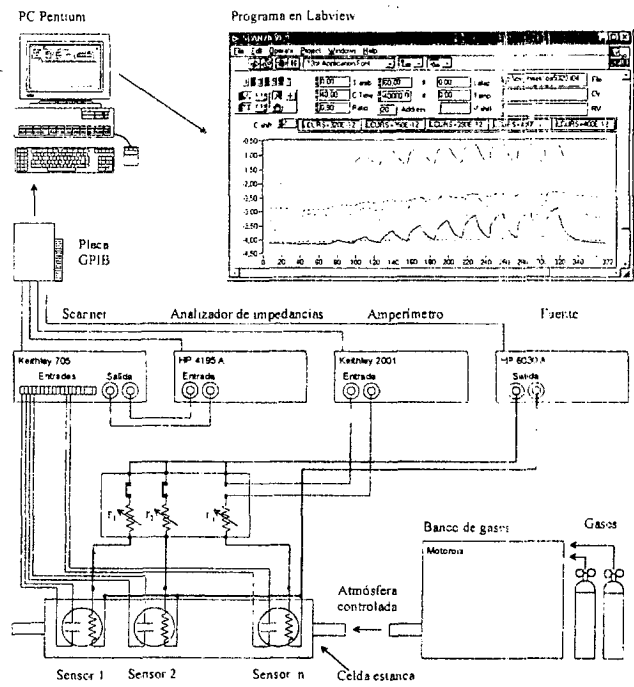


Fig. 3. Instrumentación para la caracterización de sensores MOS. En el diagrama se indican los instrumentos empleados y su vinculación con el programa de adquisición y control mediante una interfase GPIB.

Durante la medición los sensores se calentaron resistivamente, alimentados por una fuente programable HP 6030A, a temperaturas entre 150°C y 180°C.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 4 se compara la respuesta al hidrógeno, en aire y en nitrógeno de un sensor con compuerta continua de 50 nm de espesor, operado a 180°C. Para la atmósfera de aire, se empleó un ciclado que repite valores de concentración, con el objeto de evaluar la reproducibilidad del dispositivo, indicada con barras de incertidumbre en la Fig. 4b. A bajas concentraciones, se observa una mayor y más rápida respuesta para el caso de atmósfera inerte (Fig. 4a). Esta mayor velocidad de respuesta obedece a la ausencia de reacciones competitivas en la superficie del paladio, promoviendo mayor cantidad de dipolos adsorbidos en la interfase y un mayor corrimiento<sup>7</sup>. La mayor velocidad de descarga en atmósfera de aire, se atribuye a una mayor eficiencia de la reacción de formación de agua frente a la desorción de hidrógeno en atmósfera inerte<sup>3</sup>, manifiesta en una mayor excursión carga-descarga de la señal del sensor en atmósfera de aire, especialmente a mayores concentraciones de hidrógeno.

Después de la exposición a H<sub>2</sub> en aire, se observa un corrimiento "irreversible" ( $V_{ir}$ ), que indica que después de la interacción con hidrógeno, existe una polarización remanente de la interfase causada por adsorbatos o productos de reacción que no se desorben<sup>8,9</sup>.

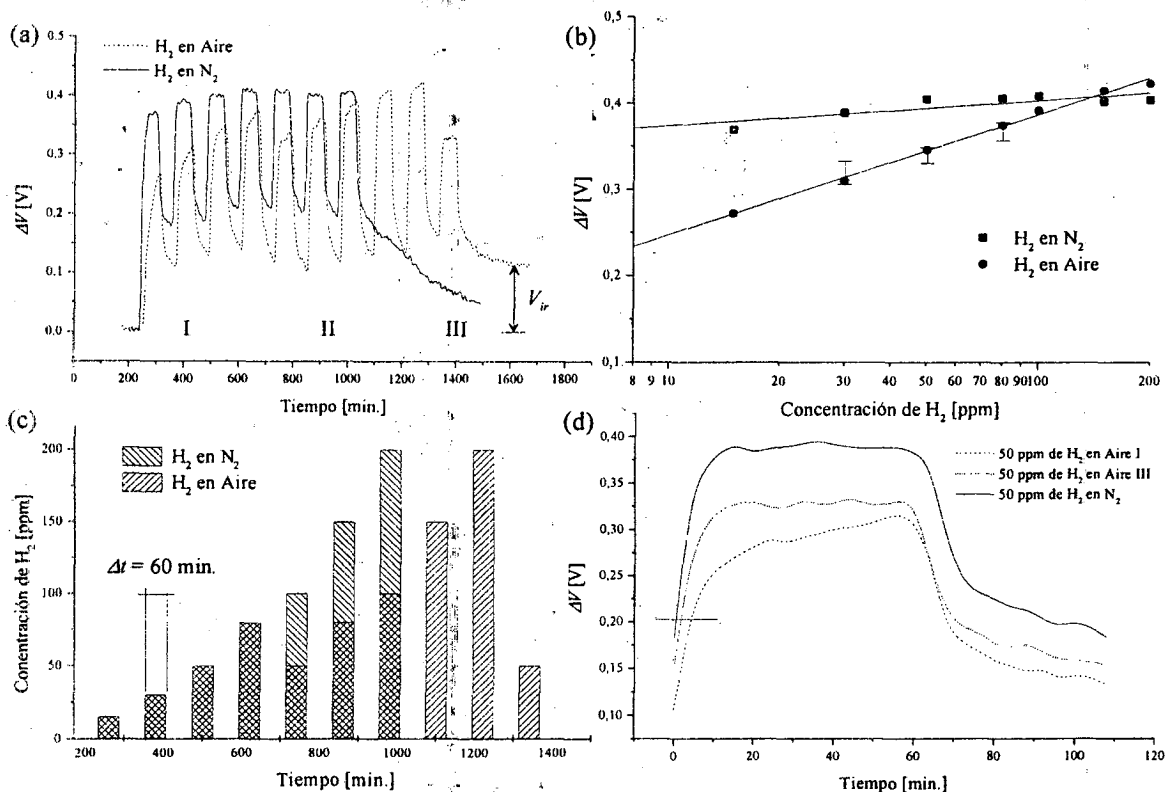


Fig. 4. a) Respuesta de un sensor con compuerta de paladio de 50 nm de espesor, operado a 180°C cuando se lo expone a hidrógeno en atmósfera de nitrógeno y aire sintético. b) Curvas de sensibilidad, y precisión representativas. c) Ciclado de concentraciones de hidrógeno. d) Detalle del tiempo de respuesta a 50 ppm de  $H_2$ .

La historia del dispositivo también influye en la medición, especialmente durante las primeras exposiciones. Un sensor medido en aire, alcanza su corrimiento máximo más lentamente en los primeros ciclos si estuvo expuesto a una atmósfera de aire con un 50% de humedad. El retardo en la respuesta, que se compara en detalle en la Fig. 4d, se atribuye a la eliminación de óxidos superficiales o algún otro contaminante de la superficie del metal catalítico, durante las primeras exposiciones. Fuera de este efecto, la respuesta no muestra una constante de tiempo dependiente de la concentración y la señal alcanza su valor estacionario, en aproximadamente 10 min.

La irreversibilidad, en esta clase de sensores, no responde en general a un envenenamiento permanente del dispositivo, sino a la pérdida de la línea de base original, que puede recuperarse por exposición a otras atmósferas.

La comparación de la respuesta en aire a dos temperaturas de operación distintas (Fig. 5), demuestra que a mayor temperatura, aumenta la sensibilidad del dispositivo y mejora tanto la velocidad de respuesta como el tiempo de descarga de hidrógeno, debido a que el proceso  $H_2 \rightarrow 2.H_{ad}$  es más eficiente, así como la desorción.  $V_{ir}$  es también menor a 180°C, según se observa por comparación con la Fig. 5a., consistente con una mejor desorción de especies, a mayor temperatura de sustrato.

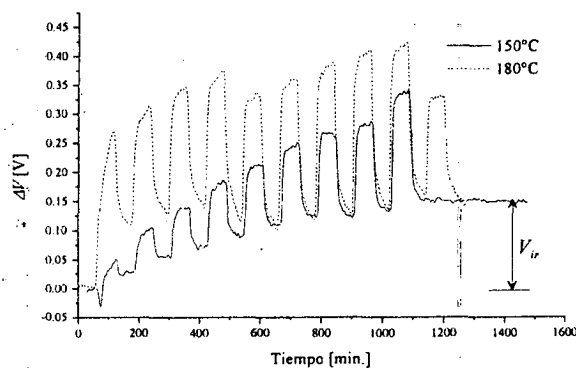


Fig. 5. Respuesta de al hidrógeno en aire de un sensor de compuerta de paladio de 50 nm, operado a 180°C y 150°C.

Para extender la sensibilidad a otros gases sin contenido de hidrógeno, se utilizan compuertas discontinuas de paladio depositadas a distintas temperaturas. En estos sensores, el grado de conectividad de las islas en películas discontinuas determina el valor de resistividad de las mismas<sup>10</sup> y condiciona el área efectiva del capacitor resultante<sup>11,12</sup>. Para películas de 2 nm de espesor, la variación de capacidad puede ser un orden de magnitud menor a la de una película masiva y, como se observa en la Fig. 6a, la relación señal ruido de las mediciones empeora. A tan bajos espesores, las

compuertas son transparentes y la fotosensibilidad es significativa. En el detalle de la Fig. 6a, se aprecia el cambio de capacidad en inversión, debido a los portadores adicionales generados por la luz incidente sobre la compuerta<sup>13</sup>. Estos inconvenientes sin embargo, son secundarios frente a la inestabilidad de las compuertas discontinuas de paladio, también observada en películas de platino<sup>9</sup>, cuya morfología cambia, reduciendo la conectividad, con consecuente aumento de la resistencia y disminución del área efectiva (Fig. 6b).

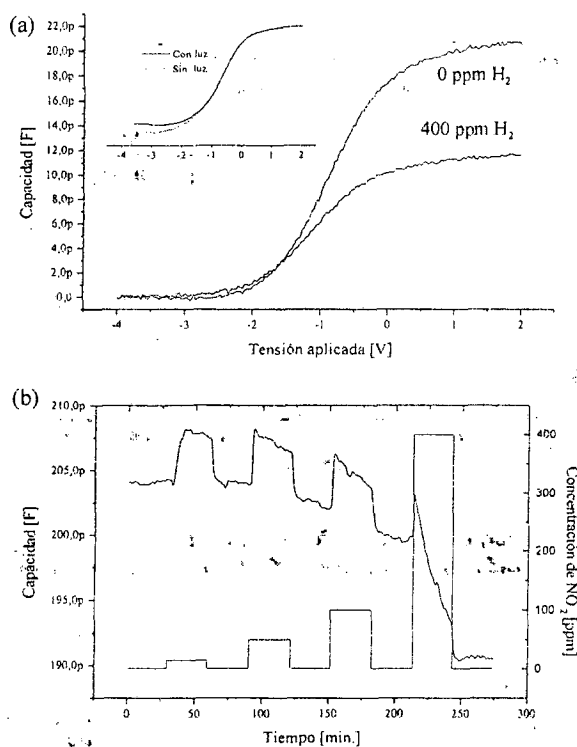


Fig. 6. a) Característica CV de un sensor sobre oblea con una compuerta discontinua de paladio de 2 nm de espesor, operado a 150°C, y su degradación cuando se expone a 400 ppm de H<sub>2</sub> en aire seco. En el detalle se observa el efecto de la luz en la capacidad en inversión del mismo capacitor. b) Deterioro del sensor, monitoreado por su capacidad a una tensión constante, cuando se lo expone a hidrógeno.

El proceso de degradación es irreversible y culmina en islas aisladas del metal, que dejan de comportarse como una compuerta, ocasionando la pérdida de sensibilidad. En el caso del hidrógeno en atmósferas que contienen oxígeno, la reacción de formación de agua es la principal responsable de este proceso<sup>14</sup>, que se acelera con mayor concentración de hidrógeno, como puede verse en la Fig. 6b. La estabilización de esta clase de películas discontinuas, es un problema no resuelto<sup>15</sup>. En cualquier caso, la discontinuidad de la compuerta induce sensibilidad a cambio de pérdida de la selectividad del sensor.

#### IV. REFERENCIAS

1. Lundström, I., *Appl. Phys. Letters*, 26, 55-77, (1975).
2. Lundström, I., Shivaraman, M. S., Svensson, C., *J. Appl. Phys.*, 46, 3876-3881, (1975).
3. Lundström I., *Sensors and Actuators*, 1, (1981), 403-426.
4. Lundström I., *Sensors and Actuators*, B35-36, (1996), 11-19.
5. Filippini D., Weiß T., Aragón R., Weimar U., *Proceedings of Eurosensors XIV*, Copenhagen, August 2000, 749.
6. Lundström I., Armgarth M., Petersson L. G., *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 15, (1989), 201-278.
7. Lundström I., Söderberg D., *Sensors & Actuators*, 2, (1981/82), 105-138.
8. Zubkán J., Lloyd Spetz A., Sundgren H., Winqvist F., Kleperis J., Lušis A., Lundström I., *Thin Solid Films*, 268, (1995), 140-143.
9. Spetz A., Armgarth M., Lundström I., *J. Appl. Phys.*, 64, (1988), 1274-1283.
10. Herman D., Rhođin T., *J. Appl. Phys.*, 37, (1965), 1594-1602.
11. Spetz A., Armgarth M., Lundström I., *Sensors & Actuators*, 11, (1987), 349-365.
12. Fare T., Spetz A., Armgarth M., Lundström I., *Sensors & Actuators*, 14, (1988), 369-386.
13. Engström O., Carlsson A., *J. Appl. Phys.*, 54, (1983), 5245-5251.
14. Petersson L. G., Dännetun H. M., Lundström I., *Surf. Sci.*, 163, (1985), 273-284.
15. Hedborg E., Björklund R., Eriksson M., Matensson P., Lundström I., "Metal-oxide-semiconductor field-effect gas sensor based on nanostructured SiO<sub>2</sub>", *Proceedings Eurosensors XIII*, La Hague, 151-152.