

## SESIZAREA VAPORILOR DE NO<sub>2</sub> ȘI DE APĂ LA TEMPERATURA CAMEREI, PRIN VARIAȚIA IMPEDANȚEI PELICULELOR CALCOGENICE As<sub>2</sub>Te<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub>S<sub>3</sub>.

*M. Ciobanu, drd*

*Universitatea Tehnică a Moldovei*

### INTRODUCERE

Este cunoscut că semiconductorii calcogenici, atât cei sticloși cât și cei cristalini sunt atractivi pentru aplicarea lor în senzori de gaze [1]. Aceasta se datorează abilității lor de operare la temperatura camerei precum și tehnologiei nesofisticate de fabricare. Peliculele calcogenice sensibile la gaze pot fi crescute utilizând un număr mare de compoziții calcogenice binare, ternare ori cuaternare, dar până în prezent, a fost mai mult investigat doar telurul elementar [2-10] și unii compuși ai săi [11,12], precum și unele pelicule de calcogenuri dopate cu argint [13,14]. Referitor la compozițiile multicomponente de calcogenuri, până în prezent, există doar câteva studii realizate pentru clarificarea posibilității aplicării lor în traductori de gaze operabili la temperatura camerei. Aliajul sticlos binar Te<sub>13</sub>Ge<sub>3</sub> a fost determinat ca unul din cele mai stabile materiale cu o sensibilitate înaltă la oxidul de azot [11] iar peliculele ternare de Ge - As - Te, deși interacționează cu mai multe gaze, posedă o sensibilitate majoră la concentrații mici de bioxid de azot [12]. Combinarea câtorva elemente, în special Ge și Te este considerată drept o modalitate de stabilizare a proprietăților sensoriale a detectoarelor de gaze în bază de Te, fapt ce se datorează localizării electronilor și reducerii caracterului metalic de conductibilitate electrică. Pe de altă parte, reducerea caracterului metalic de conductibilitate a unor astfel de compoziții, mărește rezistența electrică a stratului activ, ceea ce aduce la reducerea raportului semnal / zgomot [11]. În lucrarea de față, pentru a depăși dezavantajul cauzat de raportul mic semnal / zgomot, la detectarea gazelor cu aplicarea sticlelor calcogenice multicomponente a fost utilizat curentul alternativ, prin măsurarea variației impedanței la interacțiunea cu gazul toxic țintă (NO<sub>2</sub>) ori vaporii de apă.

### 1. METODE EXPERIMENTALE

Fabricarea peliculelor în cauză a fost realizată prin metoda evaporării termice în vid a materialului

prelabil sintetizat, care este cea mai răspândită tehnologie de fabricare a senzorilor de gaze.

În procesul fabricării am stabilit că structura și proprietățile peliculei As<sub>2</sub>Te<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub>S<sub>3</sub> sunt puternic determinate de parametrii de fabricare, cum ar fi natura substratului și temperatura lui, viteza de creștere a peliculei de calcogenură etc. În această lucrare peliculele subțiri As<sub>2</sub>Te<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub>S<sub>3</sub> au fost obținute cu viteza de depunere de ~30 nm/s fie pe substrat din sticlă (Pyrex) sau din ceramică Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Evaporarea s-a realizat dintr-un evaporator de tantal sub formă de luntre, la presiunea de lucru de  $\approx 10^{-4}$  Pa fără încălzirea sau răcirea substratului. Aria de depunere a fost de aproximativ 5 mm<sup>2</sup>. Grosimile și forma peliculelor au fost măsurate și analizate, după preparare, folosind un microscop de forță atomic (SIS SCAN control / C). Morfologia suprafeței peliculelor a fost investigată, folosind un microscop electronic cu baleaj VEGA TESCAN TS 5130 MM (SEM). Structura peliculelor crescute a fost studiată prin analiza difracției razelor „X”, folosind difractometrul DRON -YM1 cu radiație FeK  $\alpha$ . Viteza de rotație a contorului de scintilație a fost 2 (sau 4) grade / min.

Măsurarea impedanței s-a efectuat în interval de frecvențe de la 5 Hz până la 13 MHz folosind un analizor de impedanță HP4192A. Pentru aceste experimente peliculele subțiri active, au fost puse într-o celulă de testare (de 10 ml volum) în care gazele au fost injectate paralel cu suprafața peliculei. Debitul constant (100 ml / min) a fost menținut utilizând traductoare de debit (MFC, Wigha, Germania).

Vaporii de bioxid de azot cu o concentrație de 1,5 ppm, au fost obținuți utilizând tubul permiativ "Extended Life Tube- STD", ce asigură la temperatura 30°C o viteză de difuzie  $r = (188 \pm 5)$  ng/min. Tubul a fost fabricat la compania VICI Metronics, California (SUA), și a fost certificat la Institutul Național de Standartizare din SUA. În instalația experimentală gazul purtător (aer sintetic uscat) se împarte în două fluxuri independente. Ambele fluxuri duc la un termostat și sunt conectate la două tuburi de sticlă în formă de „U”. Cilindrul permiativ a fost plasat în unul din tuburi, în care

gazul purtător era saturat cu gazul țintă ( $\text{NO}_2$ ) la temperatură constantă. Al doilea flux este utilizat fie pentru diluare fie ca flux de referință. Ambele fluxuri trec prin dispozitivul de comutare / diluare, care îndreaptă gazul diluat ori spre celula de testare ori spre sistemul de evacuare.

Influența vaporilor de apă asupra spectrelor de impedanță a fost studiată umidificând gazul purtător, adică aerul uscat, folosind soluția saturată de sare de  $\text{NaBr}$  în apă. Este cunoscut că vaporii de aer la suprafața acestei soluții posedă o umiditate relativă de 58%.

## 2. REZULTATELE EXPERIMENTALE

### 2.1. Structura și morfologia

Peliculele subțiri de calcogenură cuaternară  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  au fost crescute atât pe substraturi de sticlă (Pyrex) cât și pe substraturi de ceramică din  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Experimentele cu diferite substraturi au arătat că la viteze mari de depunere peliculele crescute pe substraturi de sticlă (Pyrex) sunt continue și netede, dar cele crescute pe ceramică sinterizată din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constau din insule interconectate între care sunt spații în formă de găuri neregulate. Imaginea suprafeței acestor pelicule realizată cu microscopul electronic cu baleaj este reprezentată în Figura 1.

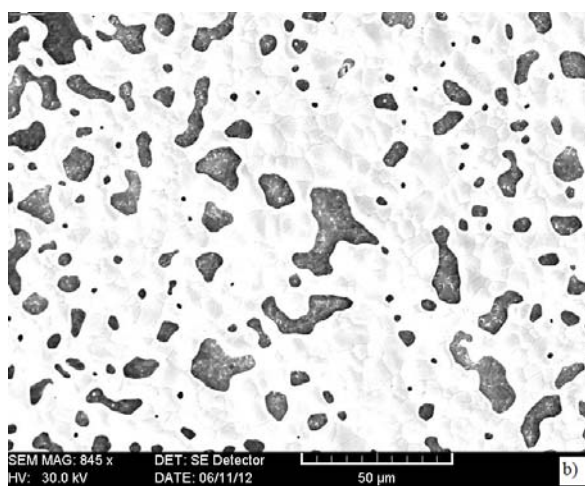
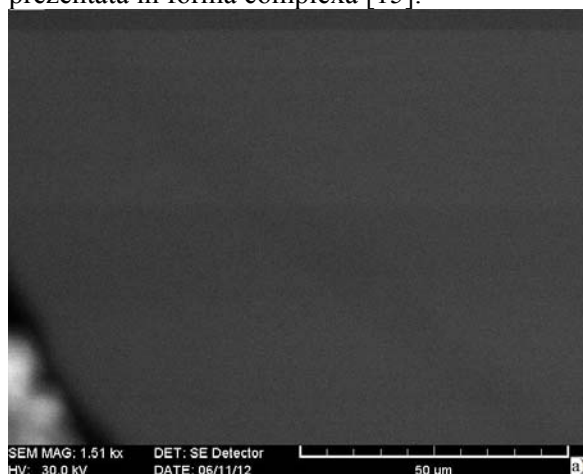
În fig. 2 sunt prezentate mostrele spectrelor de difracție a razelor „X” (XRD) ale peliculelor cuaternare  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  depuse atât pe substrat sticlos (Pyrex) cât și pe substrat de ceramică  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este evident că, independent de natura substratului peliculele sunt în stare amorfă. În continuare, noi ne-am concentrat atenția asupra peliculelor de  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  crescute pe substraturi de ceramică  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deoarece morfologia lor conține spații și găuri neregulate, care facilitează penetrarea gazelor, oferind o suprafață activă de interacțiune mai mare.  $45\mu\text{m}$ .

Aceste pelicule au fost preparate prin evaporarea termică "prin explozie" a materialului în cauză, pe substraturi ceramice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu electrozi interdigitali de platină depuși anterior. Lățimea fiecărui electrod constituia  $15\mu\text{m}$  iar distanța dintre interelectrzi  $45\mu\text{m}$ .

### 2.2. Sesizarea gazelor prin măsurarea impedenței

Impedanța unei structuri funcționale caracterizată printr-un circuit echivalent RC,

inclusiv în baza unui material solid, poate fi prezentată în formă complexă [15]:



**Figura 1.** Microimaginea peliculelor subțiri din aliaje cuaternare  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  crescute pe substraturi de sticlă (a) și pe ceramică din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizat (b).

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \times \text{Im}(Z) \quad (1)$$

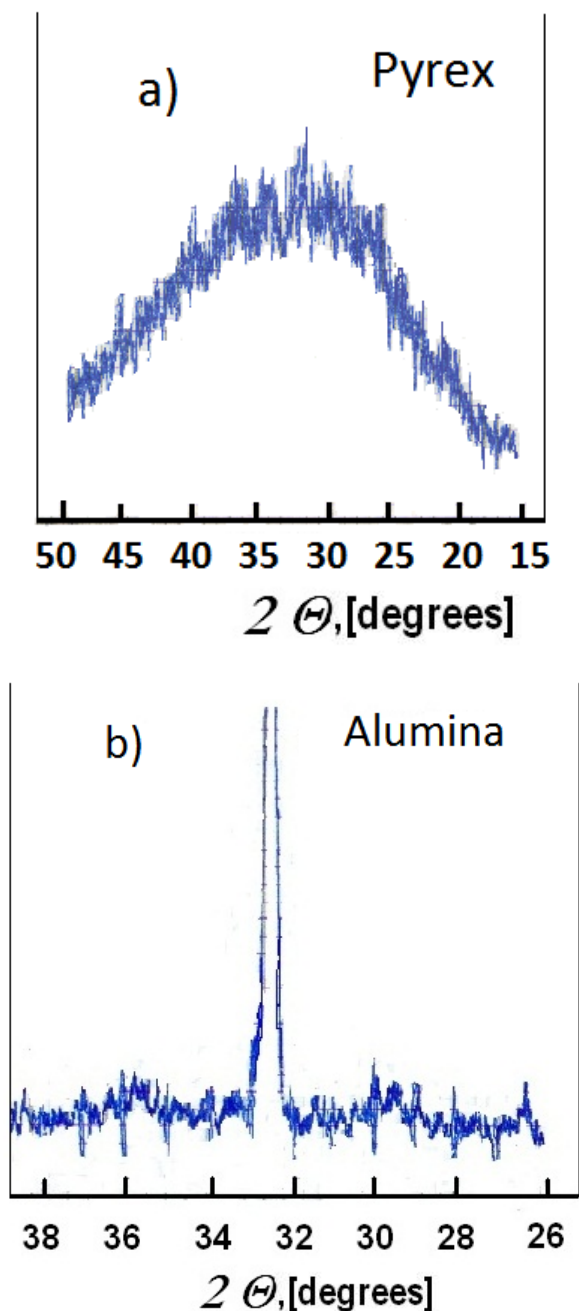
unde partea reală este:

$$\text{Re}(Z) = \frac{R}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (2)$$

iar partea imaginară:

$$\text{Im}(Z) = -\frac{\omega \cdot C \cdot R^2}{1 + (\omega \cdot C \cdot R)^2} \quad (3)$$

În aceste relații,  $R$  este rezistența activă,  $C$  – capacitatea electrică iar  $\omega$  - pulsația câmpului electric aplicat. Este evident că la interacțiunea structurilor funcționale în bază de calcogenuri cu unele gaze din mediu ambiant, precum și cu vaporii de apă pot fi variate atât impedența cât și părțile ei reală și imaginară. În acest context este convenabil de a prezenta spectrele de impedanță



**Figura 2.** Monstrele spectrelor de difracție a razelor „X” a peliculelor cuaternare  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  depuse pe substrat de sticlă (a), ori pe substrat de ceramică  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b).

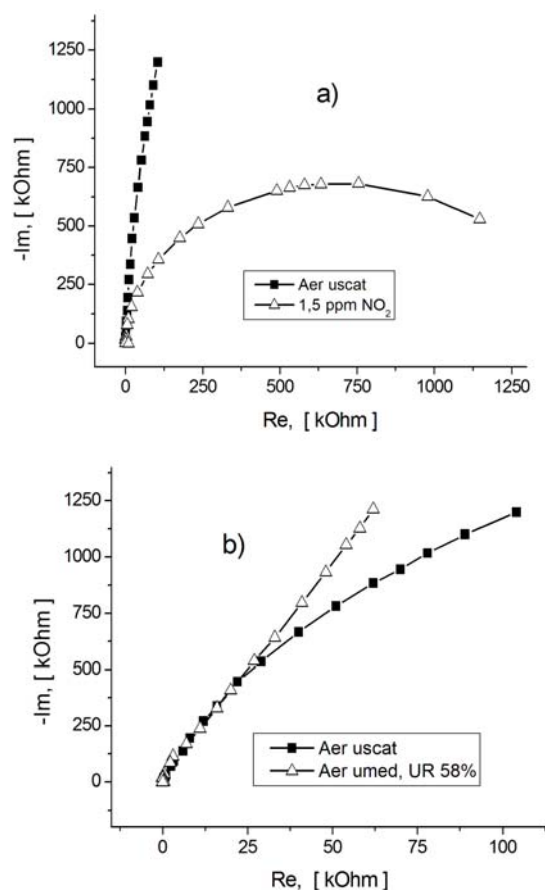
în forma în care partea imaginară a impedenței este reprezentată grafic versus părții reale a ei. Analiza acestei diagrame, în unele cazuri, dă posibilitatea de a determina parametrii electrici ai circuitului, rolul electrozilor, influența factorilor externi dependent de frecvența câmpului electric aplicat [15].

În figura 3,a este reprezentată diagrama complexă tipică pentru compoziția cuaternară  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  (50 at.% Te) la temperatura camerei

(22°C) obținută în aer uscat și în mixtura lui cu 1,5 ppm  $\text{NO}_2$ .

Se vede că diagrama complexă a impedenței, construită conform datelor experimentale măsurate ale valorilor părților reale și imaginare, par a fi niște semicercuri, tipice pentru un circuit RC paralel. Diametrele acestor semicercuri sunt atât de mari, adică rezistențele activă și reactivă sunt atât de mari, că nu pot fi reprezentate grafic complet, fiind limitați de posibilitățile analizatorului de impedență HP4192A utilizat (1200 kOhm).

Dependent de frecvență, adsorbția bioxidului de azot aduce la micșorarea atât a părții reale cât și celei imaginare a impedenței, adică influențează atât rezistența activă cât și capacitatea electrică a dispozitivului senzorial.

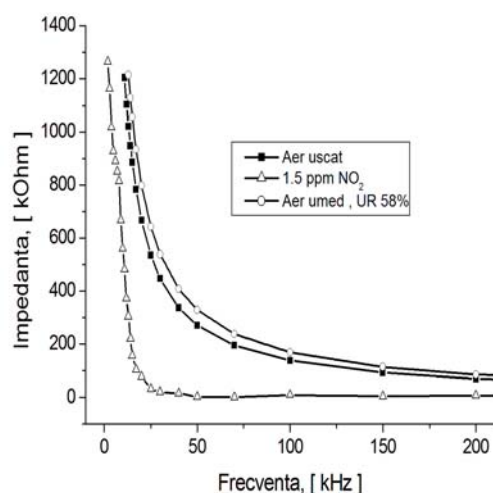


**Figura 3.** Influența bioxidului de azot (a) și a vaporilor de apă (b) asupra spectrului complex al impedenței a peliculelor de  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  la temperatura 22°C.

Influența vaporilor de apă asupra diagramei complexe a impedenței are un caracter vice-versa. În figura 2,b este reprezentată această diagramă pentru aceeași peliculă de  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ , în condițiile când la temperatura de 22°C, aerul

uscăt este înlocuit cu aer care are umeditatea relativă (UR) 58 %. Aici, dependent de frecvență, interacțiunea cu vaporii de apă rezultă în creșterea esențială a părții imaginare a impedenței concomitent cu variația neesențială a părții ei reale.

Însăși impedența, dependent de frecvență se micșorează brusc la diluarea a 1,5 ppm de  $\text{NO}_2$  în aer uscat, însă crește destul de lent în cazul când aerul devine umed. Figura 4 confirmă această afirmație prin prezentarea spectrelor de impedență a peliculei  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  în aer uscat pur, diluat cu 1,5 ppm de bioxid de azot, precum și în aer umezit pînă la UR 58 %. Din această figură se vede că variația relativă a impedenței atinge valoarea de 80 % la fiecare ppm de bioxid de azot, adică acest material ar putea servi drept bază la elaborarea unui traductor excelent de  $\text{NO}_2$ , operabil la temperatura camerei, chiar și în condițiile unei umedități sporite a aerului din mediul ambiant.



**Figura 4.** Influența bioxidului de azot și a umidității asupra spectrelor de impedență a peliculelor cuaternare  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ , la temperatura  $22^\circ\text{C}$ .

## 2. DISCUȚIA REZULTATELOR

Mecanismul interacțiunii semiconductorilor calcogenici, în special a Te polycristalin ori amorf a fost cercetat și discutat în mai multe lucrări dedicate sensibilității acestor materiale către gaze [3-8]. Una din sugestiile afirmate este că aceste materiale fac parte din clasa de materiale numite semiconductori cu electroni solitari. Stările energetice ale p-electronilor solitari (care nu sunt implicați în formarea legăturilor covalente) ai atomilor de calcogen din aceste materiale, se extind într-o bandă energetică admisă. Intervalul energetic dintre această bandă și banda de conducție reprezintă

banda interzisă de bază a acestui material, care determină proprietățile lui de semiconductor.

În afară de aceasta, interacțiunea dintre electronii solitari, precum și cea dintre ei și legăturile chimice nesaturate, crează defecte încărcate proprii; adică stări energetice localizate în banda interzisă, care fixează nivelul Fermi mai aproape de banda de valență și determină conductibilitatea electrică de tipul „p”. Dezordinea spațială și compozițională a materialului aduce la crearea unui potențial aleatoriu, care rezultă în formarea cozilor benzilor admise, precum și la apariția unei valori finite a densităților de stări în vecinătatea nivelului Fermi.

În această ordine de idei, ca și în cazul Te elementar [3], sensibilitatea peliculei de  $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$  către bioxidul de azot se afiliază chemisorbției „puternice”, adică molecula de  $\text{NO}_2$ , fiind adsorbită la suprafața materialului calcogenic semiconductor în cauză, se impune ca o legătură chimică nesaturată, care acceptă un electron din perechea solitară a atomilor calcogenurii. Capturarea unui electron solitar înseamnă tranziția unui electron din partea de sus a benzii de valență (formată din stările electronilor solitari) pe un nivel acceptor creat de molecula de  $\text{NO}_2$ , proces însoțit de eliberarea unui gol suplimentar. În așa mod, adsorbția bioxidului de azot aduce la creșterea la suprafața materialului a densității purtătorilor de sarcină majoritari și, în final, la creșterea conductibilității lui electrice, inclusiv la current alternativ.

Mecanismul influenței vaporilor de apă asupra impedenței peliculelor de calcogenuri în cauză, diferă de cel discutat pentru interacțiunea cu  $\text{NO}_2$ . În acest caz, adsorbția vaporilor de apă mărește rezistența electrică a peliculei. Ca și în cazul telurului elementar [3] această creștere poate fi cauzată de particularitățile deosebite ale moleculei de apă. Molecula de  $\text{H}_2\text{O}$  posedă un moment dipolar foarte mare ( $15 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ). Apropiindu-se de suprafața calcogenurii încărcate pozitiv, molecula de  $\text{H}_2\text{O}$  se rotește în spațiu, se orientează și se fixează pe suprafața peliculei cu polul negativ spre interior. Concomitent, golurile libere din rețeaua spațială a solidului devin tot mai localizate la suprafața la care s-au fixat moleculele de apă, datorită apariției unor forțe de legătură de natură electrostatică, foarte slabe. Localizarea unor goluri libere la suprafață, micșorează electroconductibilitatea peliculei, adică se observă o influență a vaporilor de apă vice-versa celei ale moleculelor de bioxid de azot.

În sfârșit, este de menționat faptul că impedența peliculelor calcogenice în cauză

descrește cu creșterea frecvenței câmpului electric aplicat, cea ce duce la realizarea mecanismului de conductibilitate "prin salturi" ale electronilor pe stările localizate în cozile benzilor admise și /ori pe stările localizate în vecinătatea nivelului Fermi. Acest tip de conductibilitate este unic pentru materialele dezordonate. Variația caracterului descreșterii impedenței cu creșterea frecvenței la aplicarea bioxidului de azot (Fig.4) scoate în evidență modificarea, la adsorbția acestui gas, nu numai a concentrației purtătorilor de sarcină majoritari, dar și a mecanismului lor de transport.

### 3. CONCLUZII

Absorbția bioxidului de azot la suprafața materialului  $As_2Te_{13}Ge_8S_3$  aduce la creșterea esențială a conductibilității lui electrice, inclusiv la curent alternativ. Impedența peliculelor calcogenice în cauză, descrește cu creșterea frecvenței câmpului electric aplicat, fapt ce indică realizarea mecanismului de conductibilitate "prin salturi" ale purtătorilor de sarcină pe stările localizate în cozile benzilor admise și /ori pe stările localizate în vecinătatea nivelului Fermi. Sensibilitatea peliculelor  $As_2Te_{13}Ge_8S_3$  către bioxidul de azot este cauzată nu numai de creșterea concentrației purtătorilor de sarcină majoritari, la adsorbția acestui gas, dar și de modificarea mecanismului lor de transport.

### 4. CONTRIBUȚII

Această lucrare a fost susținută de CSȘDT AȘM, grant 15.817.02.29A. Autorul exprimă mulțumiri Dr. M. Enache de la CNCM a UTM pentru efectuarea Microscopiei electronice cu baleaj și Dr. G. F. Volodina de la IFA IAF AȘM pentru analiza difracției razelor „X”

#### *Bibliografie*

1. **Tsiulyanu D.** Chalcogenide Semiconductor Based Gas Sensors, in: *Encyclopedia of Sensors, V. 2*, edited by C. A. Grimes and E.C. Dickey, USA, American Scientific Publishers, pag. 113 ... 124, 2006.
2. **Tsiulyanu D., Marian S., Miron V., Liess H-D.** High sensitive tellurium based NO<sub>2</sub> gas sensor, *Sens. Actuators, B*, 73, pag.35 ... 39, 2001.
3. **Tsiulyanu D., Stratan I., Tsiulyanu A., Liess H-D. și Eisele I.** Investigation of the oxygen,

nitrogen and water vapour cross-sensitivity to NO<sub>2</sub> of tellurium-based thin film. *Sens. Actuators, B*, 121, pag.406 ... 413, 2007.

4. **Tsiulyanu D., Tsiulyanu A., Liess H-D., Eisele I.** Characterization of tellurium based films for NO<sub>2</sub> detection. *Thin Solid Films*, 485, pag. 252 ... 256, 2005.
5. **Bhandarkar V., Sen S., Muthe K.P., Kaur M., Kumar M. S., Deshpande S.K., Gupta S.K., Yakhmi J.V., Sahni V.C.** Effect of deposition conditions on the microstructure and gas-sensing characteristics of Te thin films. *Materials Science and Engineering, B*, 131, pag.156 ... 161, 2006.
6. **Siciliano T., Di Giulio M., Tepore M., Filippo E., Micocci G., Tepore A.** Tellurium sputtered thin films as NO<sub>2</sub> gas sensors. *Sens. Actuators, B*, 135, 250 ... 256, 2008.
7. **Tsiulyanu D., Marian S., Liess H-D.,** Sensing properties of tellurium based thin films to propylamine and carbon oxide, *Sens. Actuators, B*, 85, pag. 232 ... 238, 2002.
8. **Sen S., Muthe K.P., Joshi N., Gadkari S.C., Gupta, S.K., Roy J.M., Deshpande S.K. Yakhmi J.V.** Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films. *Sens. Actuators, B*, 98, pag. 154 ... 159, 2004.
9. **Sen S., Bhandarkar V., Muthe K.P., Roy M., Deshpande S.K., Aiyer R.C., Gupta S.K., Yakmi J.V., Sahni V.C.** Highly sensitive hydrogen sulphide sensors operable at room temperature, *Sens. Actuators, B*, 115, pag. 270 ... 275, 2006.
10. **Wüsten J., Potje-Kamloth K.** Chalcogenides for thin film NO sensors. *Sens. Actuators, B*, 145, pag. 216 ... 224, 2010.
11. **Marian S., Tsiulyanu D., Liess H-D.** Ge - As - Te based sensor selective to low NO<sub>2</sub> concentrations. *Sens. Actuators, B*, 78, pag.191 ... 194, 2001.
12. **Koleva K., Popov C., Petkova T., Petkov P., Mihailescu I.N., Reithmaier J – P.** Complex  $(As_2S_3)_{(100-x)}(AgI)_x$  chalcogenide glasses for gas sensors. *Sens. Actuators, B*, 143, pag. 395...399, 2009.
13. **Popescu M., Velea A., Sava F., Lorinczi A., Tomescu A., Simion C., Matei E., Soco G., Mihailescu I.N., Andonie A., Stamatin I.** Structure and properties of silver doped SnSe<sub>2</sub> and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition. *Phys. Status Solidi, A*, 207, pag. 516 ... 520, 2010.
14. **Macdonald J.R.** Impedance Spectroscopy. Willey, New York, pag.341, 1987.

**Recomandat spre publicare:27.05.2015.**