

DETECTAREA GAZELOR TOXICE PRIN MĂSURAREA IMPEDANȚEI PELICULELOR DE TELUR

Olga Mocreac

Universitatea Tehnică, Catedra Fizica, bd. Dacia 41, MD-2060 Chișinău, Moldova
doleaster@gmail.com

Abstract: *Impedance spectra of tellurium thin films with interdigital platinum electrodes have been investigated in different gaseous media. For the first time it is pointed out that tellurium films exhibit sensitivity to H_2 at room temperature along with sensitivity to NO_2 and H_2S .*

Analyses of Nyquist diagrams allowed evaluating the characteristic frequency, time constant, resistance and capacity of the film in different target gases. It is shown that impedance spectra being strongly influenced by gaseous environment do not change their general shape.

The sensitivity for impedance or its imaginary part depends on frequency, being the highest to NO_2 (~50 % / ppm) but 8 % / ppm and 10^{-2} % / ppm to H_2S and H_2 respectively.

It is suggested that effect of H_2 is due to removal the amount of adsorbed oxygen on the Te surface, whereas effect of NO_2 and H_2S results respectively from "strong" and "weak" chemisorptions of these molecules on the surface and intra grain regions.

Cuvinte-cheie: *Impedanță, Telur, H_2 , H_2S , NO_2*

I. Introducere

Peliculele de telur pot fi utilizate pentru detectarea gazelor nocive, la temperatura camerei. În primul rând această posibilitate a fost subliniată pentru NO_2 în lucrarea [1], apoi au fost raportați senzori respectivi pentru a detecta CO și propilamina [2], precum și NH_3 [3]. Diferite metode moderne, cum ar fi microscopia electronică și atomică de forță, difracția razelor X, spectroscopia Raman au fost folosite pentru studiul interacțiunii gazelor cu aceste pelicule, dar investigațiile sunt încă în curs de desfășurare.

Recent, peliculele de telur s-au dovedit a fi sensibile la H_2S [4], și slab sensibile la vaporii de apă, oxigen și azot [5]. În lucrarea prezentă se demonstrează sensibilitatea peliculelor de telur, de asemenea la H_2 . Astfel, mai multe gaze pot fi detectate simultan la temperatura camerei folosind aceste pelicule. Problema de bază rămâne selectivitatea senzorului către aceste gaze.

Una dintre posibilitățile de a obține o detectare selectivă a gazelor a fost menționată de către Sbeveglieri [6] și constă în sesizarea gazelor la frecvențe diferite. În lucrarea de față s-a studiat impedanța peliculelor de telur în diferite medii gazoase, inclusiv H_2 , pentru detectarea lor în scară reală de timp.

II. Experiența

Peliculele de telur subțiri, de grosime $\approx 100nm$, au fost preparate prin evaporare termică în vid a telurului pur din barca de tantal pe substraturi ceramice cu electrozi de platină interdigitali, depuși în prealabil. Electrozii au fost structurați la Siemens AG, lățimea electrodului fiind $15nm$ și distanța dintre electrozi $45nm$. Evaporarea telurului a fost efectuată la presiunea de lucru $10^{-4} Pa$. Viteza de creștere a peliculei a fost de ordinul $10nm/s$ și aria de depunere $10mm^2$. Morfologia suprafeței peliculelor a fost controlată, cu SEM TELSA BS 340 și s-a observat că este aceeași ca și în lucrarea [1]. Micro senzorul a fost încapsulat într-un TO standard – 8 socluri. (Fig.1)

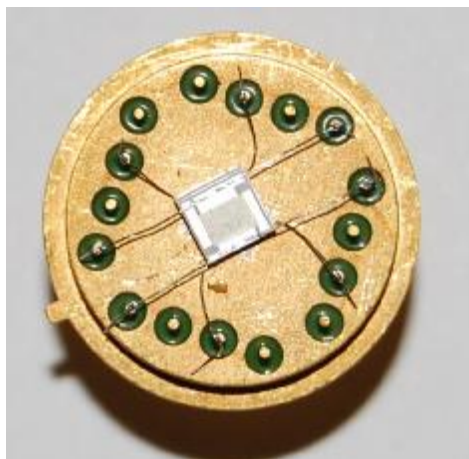


Fig.1 Micro senzorul încapsulat într-un TO standard – 8 socluri

Soclurile din dispozitivul cu pelicule subțiri de detecție au fost puse într-o celulă de testare (de volumul 10ml) în care au fost injectate gaze, cu un debit de 100ml/min, paralel cu suprafața peliculei. Diferite medii gazoase au fost obținute cu ajutorul setului experimental descris în [5].

Vaporii de NO_2 cu o concentrație de 15 ppm au fost obținuți prin utilizarea unui tub calibrat (Vici Metronics, SUA), care a fost încorporat în setul experimental. Aerul uscat sintetic a fost folosit ca operator de transport și ca gaz de referință.

Mediul gazos de hidrogen și hidrogen sulfurat, cu concentrația 1% și volumul 50 ppm, a fost din folosit din butelii (Linde, Germania). Măsurarea impedanței a fost efectuată în limitele de frecvențe de la 5Hz la 13MHz, folosind un analizor de impedanță HP4192A.

III. Rezultate

Înainte de a verifica efectul diferitor gaze nocive asupra impedanței peliculelor de telur cu electrozi interdigitali, măsurările au fost efectuate în aer pur sintetic uscat. În figura 2 este reprezentată diagrama tipică complexă a impedanței (diagrama Nyquist) obținută în aer sintetic pur a unei pelicule subțiri de Te, la temperatura camerei. Pelicula a fost în prealabil menținută 12 luni în condiții normale.

Diagrama arată o ușoară descreștere sub forma de un semi - arc cu centrul deplasat mai jos de axa reală, datorită prezenței a câtorva elemente electrice distribuite în dispozitivul de telur [7]. Aceste elemente pot fi cauzate de eterogenitatea materialului policristalin [8], mai exact de interfețele regiunilor granulare [3, 4].

Din cauza eterogenității sistemului material-electrod, timpul de relaxare t_m (constanta timpului), estimat de impedanța complexă, reprezintă o valoare medie pentru dispozitivul complet de pelicule subțiri.

Pentru circuit paralel simplu $R_m C_m$, acesta este determinat de relația:

$$t_m = \omega_m^{-1} = \frac{1}{2\pi f_m} = R_m C_m \quad (1)$$

unde f_m - este frecvența caracteristică la care partea imaginară $I_m(Z)$ - atinge valoarea maximă, R_m și C_m sunt rezistența și capacitatea peliculei la frecvența caracteristică f_m . Frecvența caracteristică este considerată a fi aproximativ 900 kHz.

Tabelul 1 Impedanța și valorile R-C la frecvența caracteristică, pentru diferite medii

Mediul	f_m kHz	Z kOhm	$t_m \cdot 10^{-7} s$	R_m kOhm	C_m pF
Aer uscat	900	13,3	1,8	19,2	9,6
1,5 ppm NO_2	1500	7,5	1,1	11,8	9,3
H_2 1% din volum	600	19,8	2,7	31,7	8,5
50ppm H_2S	400	29	4	44,5	9

În tabelul 1 sunt prezentate valorile frecvenței caracteristice, impedanței și constantei timpului t_m a straturilor de telur la această frecvență, pentru aer uscat și diferite medii gazoase la concentrațiile indicate de NO_2 , H_2 și H_2S la temperatura camerei. În același tabel, de asemenea, sunt prezentate valorile R_m și C_m (rezistența și capacitatea electrică a straturilor la frecvența caracteristică). Din acest tabel, este clar că compoziția gazului afectează mai mult decât orice rezistența R_m a straturilor, în timp ce capacitatea C_m nu este influențată semnificativ.

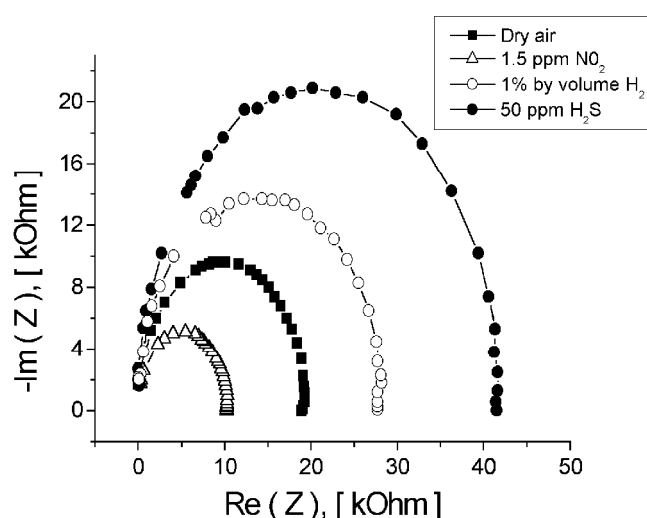


Fig.2 Spectrele impedanței peliculelor de telur în medii gazoase diferite

Din această figură se observă că adăugarea bioxidului de azot, hidrogenului sulfurat, sau a hidrogenului în aer uscat artificial nu schimbă forma generală a spectrului impedanței în reprezentarea complexă (Diagrama Nyquist), adică acești aditivi afectează toate elementele circuitului echivalent.

În plus, se observă că adaosul de NO_2 conduce la o scădere a impedanței și rezistenței (la frecvența caracteristică, care, de asemenea, variază), iar adaosul de H_2 sau H_2S are un efect opus, adică duce la o creștere a acestor parametri. În acest context, este interesant de urmărit dependența spectrală a sensibilității la aceste gaze la curent alternativ.

IV. Discuții

În [5] a fost demonstrat că rezistența peliculelor de telur scade reversibil în prezența a NO_2 ca urmare a interacțiunii moleculelor adsorbite de gaz, cu o pereche de electroni ce ocupă partea de sus a benzii de valență a telurului. Desigur, înlocuirea tehnicii de măsurare de la curent continuu la cel alternativ, nu poate schimba în mod substanțial mecanismul de interacțiune, cu toate acestea, sensibilitatea și / sau selectivitatea la gaze poate să crească.

În Fig. 3 este prezentată dependența sensibilității la gaz a peliculei de telur de frecvența semnalului, la introducerea ei într-un amestec de 1,5 ppm NO_2 . Se observa ca sensibilitatea atât pentru impedanță cât și pentru partea sa imaginară calculată prin relația

$$\text{Im}(Z) = \frac{w \cdot C_w R_w}{1 + w^2 R_w^2 C_w^2} \quad (2)$$

practic nu depinde de frecvență până la aproximativ 300 kHz, și apoi scade, dar rămâne non-zero, până la 10 MHz.

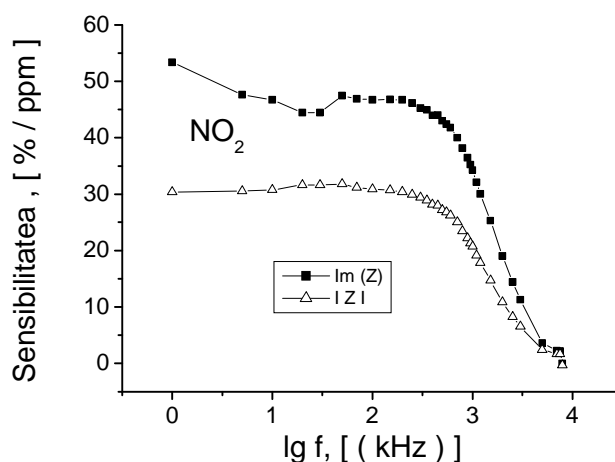
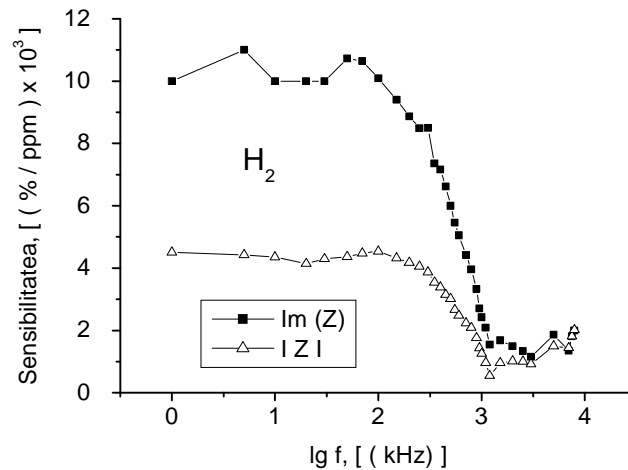


Fig. 3 Dependența sensibilității peliculelor de telur la NO_2 de frecvență

Sensibilitatea impedanței constituie aproximativ 30% / ppm, iar sensibilitatea calculată din partea imaginară a impedanței este mult mai mare, reprezentând aproximativ 50% / ppm.

În Fig. 4 este arătată dependența sensibilității la gaz de frecvența semnalului pentru o peliculă de telur, într-un amestec de aer uscat cu hidrogen molecular. Concentrația de hidrogen în aerul uscat artificial a fost 1% din volum, și anume 10000 ppm. Se poate observa că sensibilitatea la hidrogen este de patru ordine mai mică decât sensibilitatea la NO_2 , cu toate că răspunsul acoperă o gamă largă de frecvențe și poate fi detectat în mod clar.

Fig.4 Dependența sensibilității la H_2 de frecvența semnalului

Spre deosebire de cazul detectării NO_2 , spectrele impedanței pentru hidrogen scad, începând chiar cu 150 KHz, iar la o frecvență de 1,0 MHz, sensibilitatea la H_2 practic dispare. Aceasta din urmă este, de asemenea, valabilă și pentru cazul în care partea imaginară a impedanței este luată ca parametru măsurat, deși în acest caz, sensibilitatea la hidrogen este practic de două ori mai mare.

Aceste caracteristici indică faptul că mecanismul de interacțiune dintre hidrogen și peliculele de telur este substanțial diferit de mecanismul de interacțiune a acestor pelicule cu NO_2 .

În fig. 5 sunt prezentate rezultatele studiului sensibilității peliculelor de telur la sulfura de hidrogen, în funcție de frecvența curentului alternativ. Pelicula de telur a fost supusă la acțiunea unui amestec de gaze care conținea 50 ppm H_2S , și era măsurată variația impedanței și a părții imaginare.

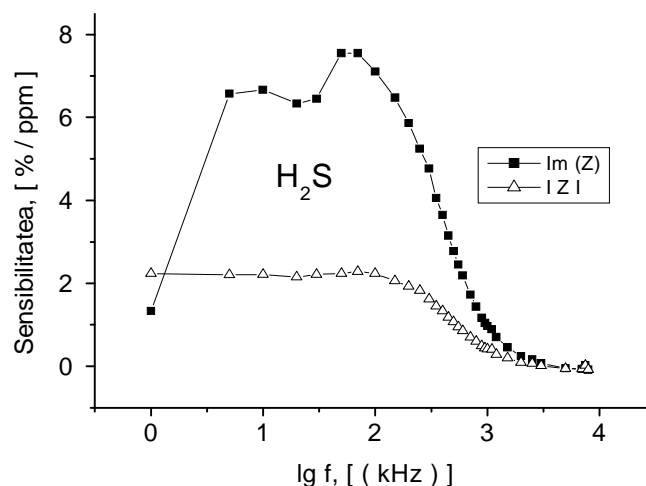


Fig.5 Dependența sensibilității la sulfura de hidrogen de frecvență

În primul rând, observăm că sensibilitatea peliculelor de telur la H_2S este de trei ordine ca mărime mai mare, decât sensibilitatea lor la H_2 , dar rămâne încă de 10 ori mai mică decât

sensibilitatea la NO_2 . Mai mult ca atât, utilizarea ca parametru de răspuns a peliculei, în prezența sulfurii de hidrogen, a părții imaginare a impedanței în loc de impedanță poate îmbunătăți în mod semnificativ sensibilitatea la H_2S .

Sensibilitatea la sulfura de hidrogen calculată folosind partea imaginară a impedanței, relevă un maxim la ~ 100 KHz. În acest maxim sensibilitatea la H_2S este de aproape patru ori mai mare decât sensibilitatea calculată după însăși impedanța și constituie aproximativ 8% / ppm.

Mai mult ca atât, granița sensibilității la H_2S este transferată la 1 MHz. Aceste caracteristici indică faptul că interacțiunea cu H_2S a peliculei de telur nu poate fi atribuită chemosorbției "puternice" a moleculelor de H_2S , dar mai degrabă unei adsorbții "slabe" ale acestor molecule în regiunile intergranulare.

V. Concluzie

Spectrele impedanței peliculelor subțiri de telur sunt puternic influențate de compoziția mediului gazos. Adăosul de NO_2 scade impedanța, pe când adăugarea de H_2 sau H_2S o mărește într-un diapazon larg de frecvențe.

Curbele de răspuns (sensibilitate), fie pentru impedanță sau pentru partea imaginară depind puternic de gazul studiat NO_2 , H_2 , sau H_2S și frecvență, din cauza diferitelor mecanisme de interacțiune dintre aceste gaze, cu peliculele pe bază de telur.

Referințe

1. TSIULYANU D., MARIAN S., MIRON V., LIESS H - D., *High sensitive tellurium based NO_2 gas sensor*, Sens. Actuators, B, Chem 73, p. 35-39, 2001.
2. TSIULYANU D, MARIAN S, LIESS H - D., *Sensing properties of tellurium based thin films to propylamine and carbon oxide*, Sens. Actuators, B, Chem 85, p. 232–238, 2002.
3. SEN S., MUTHE K.P., JOSHI N., GADKARI S.C., GUPTA S.K., ROY J.M., DESHPANDE S.K., YAKMI J.V., *Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films*, Sens. Actuators, B, Chem 98, p. 154–159, 2004.
4. SEN S., BHANDARKAR V., MUTHE K.P., ROY J.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, Chem 115, p. 270 –275, 2006.
5. TSIULYANU D., STRATAN I., TSIULYANU A., LIESS H.-D, EISELE I., *Investigation of the oxygen, nitrogen and water vapors cross - sensitivity to NO_2 of tellurium based thin films*, Sens. Actuators, B, Chem 121, p.406 –413, 2007.
6. SBERVEGLIERI G., *Recent developments in semiconducting thin films gas sensors*, Sens. Actuators, B, Chem 23, p.103 -109, 1995.
7. MACDONALD J.R., *Impedance spectroscopy*, Willy, New York, p.341, 1987,
8. BOTTCHEER C.J.F., HAVRILAK S., NEGAMI S., *Theory of electronic Polarization*, Elsevier, Amsterdam, p.44, 1982