

Traductori capacitivi interdigitali de NO₂ bazați pe telurizi sticloși.

Dumitru Țiuleanu, Marina Ciobanu,
Departamentul Fizica, Universitatea Tehnică a Moldovei
Chișinău, Republica Moldova
ciobmarina@gmail.com

Rezumat: Telurizi sticloși din sistemul cuaternar As₂Ge₈S₃-Te au fost utilizați pentru realizarea traductorilor de gaze capacitivi, operabili la temperatura camerei. Este demonstrat că distribuția spectrală a capacității electrice a structurilor funcționale Pt / As₂Ge₈S₃-Te / Pt constă dintr-o muchie de creștere bruscă a capacității, poziția căreia este controlată de temperatură, compoziția chimică a materialului calcogenic, precum și a mediului gazos ambiant. Sensibilitatea către starea mediului ambiant a fost identificată prin sesizarea vaporilor toxici de dioxid de azot diluați în aer uscat la temperatura camerei. S-a stabilit că sensibilitatea către NO₂ depinde de frecvența câmpului electric aplicat, compoziția calcogenurii și regimul termic de funcționare a traductorului, atingând valori de până la 65% per ppm. Rezultatele sunt analizate și explicate ținând cont de particularitățile fenomenelor de contact și de suprafață în semiconductorii calcogenici sticloși.

Termeni cheie — Calcogenuri sticloase, capacitate, senzori de gaze

I. INTRODUCERE

Necesitatea elaborării traductorilor de gaze performanți a devenit deosebit de actuală în ultimele decenii și este cauzată de industrializarea globală, însoțită de emisia unor cantități enorme de substanțe chimice, inclusiv gaze, în mediul ambiant. Detectarea în timp real și monitorizarea acestor poluanți necesită elaborarea de traductori chimici performanți, ieftini și viabili, operabili în condiții normale. Particularitățile deosebite ale peliculelor subțiri pe bază de telur predispun posibilitatea realizării de astfel de traductori datorită sensibilității electrice ridicate la procesele de suprafață induse de interacțiunea cu gazele din mediul ambiant [1, 2]. Această interacțiune afectează cât rezistența electrică [3, 4] și impedanța [5], atât și capacitatea electrică a peliculelor [6], dependent de compoziția aliajelor [7], tehnologia de fabricare [8], natura și concentrația gazelor [9, 10], temperatura de funcționare [11], precum și selectivitatea sensibilității la vaporii de apă și alte gaze, la temperatura camerei [12, 13]. În lucrarea noastră anterioară [14] univoc am demonstrat influența frecvenței tensiunii aplicate și a gazelor toxice, precum NO₂, asupra spectrelor de capacitate a peliculelor subțiri sticloase As₂Te₁₃Ge₈S₃ cu electrozi interdigitali din Pt. Aceste rezultate au scos la iveală posibilitatea realizării traductorilor capacitivi de gaze bazați pe calcogenuri sticloase, funcționabili la temperatura camerei.

Lucrarea prezentă este dedicată realizării și studiului capacității electrice a traductorilor de gaze bazați pe telurizi sticloși din sistemul cuaternar As-S-Ge-Te, elucidării influenței temperaturii și compoziției chimice a materialului calcogenic asupra distribuției spectrale a sensibilității lor către dioxidul de azot.

II. METODE EXPERIMENTALE

Fabricarea peliculelor în cauză a fost realizată prin metoda evaporării termice în vid a materialului prealabil sintetizat, care este cea mai răspândită tehnologie de fabricare a senzorilor de gaze. Au fost utilizate aliajele sticloase As₂Ge₈S₃Te₁₃ și As₂Ge₈S₃Te₁₃₀ obținute prin procedeul descris în [12, 13]. Peliculele au fost crescute prin evaporarea termică "explozie" a materialului original în vid, utilizând un evaporator din tantal. Au fost utilizate substraturi din ceramică sinterizată ce conțineau electrozi interdigitali din platină depuși anterior, produși la AG SIEMENS. Lățimea electrozilor constituia 15 μm, distanța dintre ei fiind de 45 μm. Viteza de creștere a peliculelor a fost de 30 nm/s iar aria de depunere de aproximativ 5 mm². Investigațiile structurale au fost efectuate prin analiza difracției razelor X, utilizând difractometrul DRON YM1 cu radiația FeK_α. Morfologia suprafeței peliculelor a fost studiată utilizând microscopul electronic de scanare VEGA TESCAN TS 5130 MM (tensiune de operare fiind 30 kV). Structura funcțională a fost încapsulată în prize standard TO-8, iar contactele lor au fost legate termic cu știfturile prizei prin intermediul unor fire de cupru. Prizele cu mostrele de măsurare au fost plasate într-o celulă de testare (cu volum de 10 ml), care a fost plasată pe un refrigerator electric care permite răcirea probei până la 10°C. Priza cu mostra de măsurat au fost ulterior introduse într-un cuptor electric pentru încălzirea și reglarea temperaturii de funcționare a mostrei. Temperatura la care au avut loc măsurările a fost măsurată utilizând un termorezistor din platină de tipul PT-100, care a fost fixat direct pe probă.

Pentru obținerea mixturii de aer cu vaporii de dioxid de azot, de diferite concentrații, s-au utilizat tuburi permiative calibrate (Vici Metronics, SUA), care au fost încorporate în configurația experimentală descrisă în lucrările noastre anterioare [3,9]. Aerul uscat a fost utilizat ca gaz de transport și de referință. Capacitatea electrică a traductorilor a fost măsurată fie în aer pur, sau într-un mediu gazos de bioxid de azot de o concentrație cunoscută. Măsurările au fost realizate

într-un interval de temperaturi 10-60°C la frecvențe de la 5 Hz până la 13 MHz, utilizând un analizor de impedanță HP 4192A.

Gazul a fost injectat paralel cu suprafața peliculei active de calcogenură cu un debit de 100 ml/min. Experimentele au fost realizate după cum urmează:

(a) măsurarea caracteristicilor $C - \omega$ la o temperatură mai mică (11°C) în aer pur și în mediu gazos cu concentrația de NO_2 stabilită anterior;

(b) încălzirea la temperatura camerei și efectuarea măsurărilor spectrelor de capacitate din nou, în aer pur și în mediu gazos cu NO_2 ;

(c) acest ciclu de măsurări a fost repetat la temperaturi de 22, 38 și 53 °C.

În plus, caracteristicile curent-tensiune (I-U) au fost măsurate la temperaturi diferite în ambianță normală. Măsurările au fost efectuate într-un regim cvasi-staționar: tensiunea aplicată a variat între -6.0 V și +6.0 V în trepte cu pasul 20 mV. Valorile respective ale curentului prin traductor, se înregistrează și se stocau în calculator. Durata de timp dintre măsurările consecutive constituia 2 s.

III. REZULTATE ȘI DISCUȚII

A. Structura și morfologia

În Figurile 1 și 2 sunt reprezentate imaginile suprafeței peliculelor subțiri de $\text{As}_2\text{Ge}_8\text{S}_3\text{Te}_{13}$ și $\text{As}_2\text{Ge}_8\text{S}_3\text{Te}_{130}$ crescute pe substraturi de ceramică sinterizată din Al_2O_3 , realizate cu microscopul electronic de baleaj. Se vede că peliculele constau din insule interconectate între care sunt spații în formă de găuri neregulate, fapt ce facilitează adsorbția moleculelor de gaze.

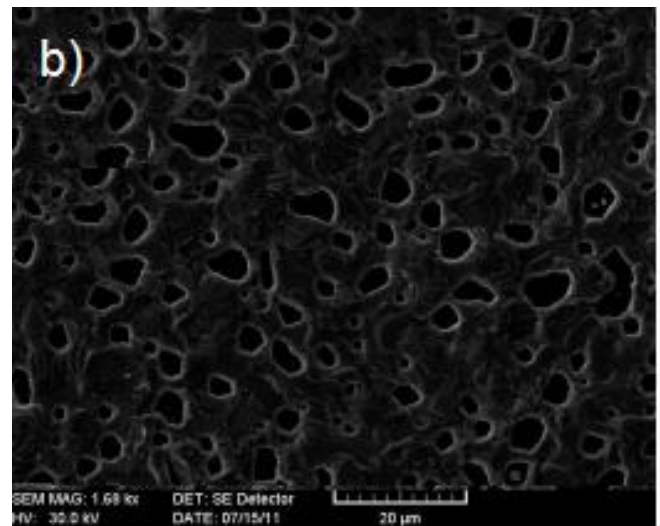
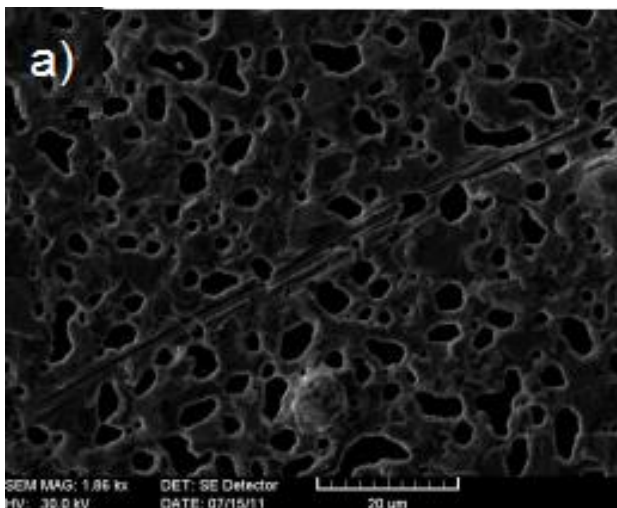


Fig.1 Micro imaginea SEM a peliculelor subțiri din aliaje cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (a), $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (b) crescute pe substraturi de ceramică sinterizată din Al_2O_3 .

În Figura 2 sunt reprezentate mostrele spectrelor de difracție a razelor X ale peliculelor $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ și $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ depuse pe substrat din Al_2O_3 sinterizat. Conform acestei figuri este evident că peliculele cuaternare de $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ sunt amorfe (Figura 2a). Spectrele de difracție a razelor X a peliculelor de $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ conțin picuri de difracție ce corespund unor faze cristaline a telurului, însă intensitatea acestor picuri este foarte mică. Aceasta înseamnă că urmele de telur cristalin în compoziția peliculei date sunt nesemnificative, și deci starea ei de fază poate de asemenea fi considerată ca amorfă. Menționăm de asemenea lipsa unor picuri XRD ce ar corespunde oxidului de telur.

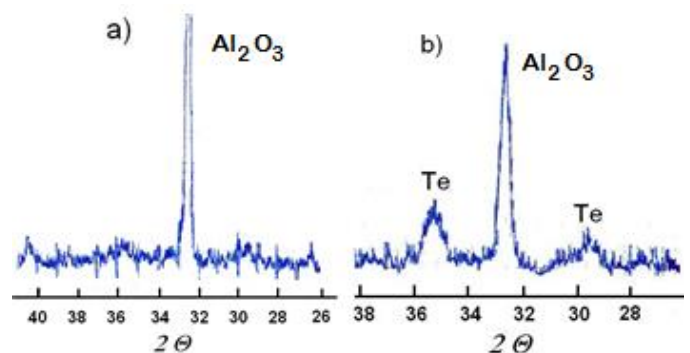


Fig. 2. Mostrele XRD a peliculelor cuaternare $\text{As}_2\text{Te}_{130}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (a), $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ (b) și Te pur (c), depuse pe substrat de ceramică din Al_2O_3 sinterizat.

B. Variația capacității în aer uscat și în mixtura lui cu NO_2

Măsurările capacitive ale structurii Pt- $\text{As}_2\text{Te}_{13}\text{Ge}_8\text{S}_3$ - Pt au arătat că o schimbare a mediului ambiant de la aer uscat la un amestec care conține chiar și o concentrație foarte mică de dioxid de azot are un efect semnificativ asupra distribuției spectrale a capacității electrice.

Figura 3 prezintă dependența de frecvență a unei probe în cauză la temperatura camerei cât în aerul uscat atât și în amestecul acestuia cu 1,5 ppm de NO₂. Se observă că, deși gazul țintă nu modifică forma spectrelor C - ω, aceasta conduce la o creștere a capacității eșantionului, într-un interval de frecvență determinat, de aproximativ 100 de ori. Acest efect seamănă cu o deplasare puternică indusă de gaz a muchiei spectrelor de capacitate către frecvențe mai mari. Trebuie de menționat că adsorbția gazului (de exemplu, NO₂) afectează capacitatea structurii numai la frecvențe joase, adică într-un domeniu de frecvență unde se presupune că capacitatea eșantionului este controlată de barierele cu rezistivitate înaltă la interfața cu contactele [15]. Acest comportament poate fi analizat prin asumarea circuitului echivalent inserat în Fig. 3.

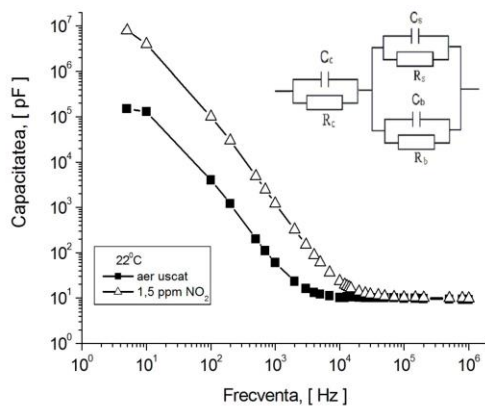


Fig. 3. Influența dioxidului de azot asupra spectrului capacității electrice a structurii Pt-As₂Te₁₃Ge₈S₃-Pt. Inserția prezintă circuitul echivalent utilizat pentru analiză.

Circuitul echivalent al structurii Pt - As₂Te₁₃Ge₈S₃ - Pt poate fi reprezentat de o combinație paralelă a rezistenței și a capacității de volum (R_b) și (C_b) conectate în paralel cu o altă combinație paralelă a rezistenței și a capacității de suprafață (R_s) și (C_s). Deoarece structura dispozitivului are un aspect planar (Fig. 4a), există, de asemenea, o combinație paralelă a rezistenței (R_c) și a capacității (C_c) corespunzătoare straturilor izolante subțiri formate, de obicei, la contactele în serie cu circuitul menționat de mai sus. Să considerăm separat toate componentele acestui circuit echivalent.

Ținând cont de grosimea mică a stratului izolant la interfață, se poate presupune că $C_c \gg C_b$ și, la frecvențe înalte, capacitatea totală poate fi aproximată ca $C_h = C_c C_b / C_c + C_b \approx C_b$, adică este determinată de capacitatea volumului mostrei.

O situație contrară are loc la frecvențe joase. Valorile asimptotice pentru capacitatea la frecvențe joase derivate folosind abordarea lui Wey [15] sunt următoarele:

$$C_l = C_c R_c^2 / (R_c + \frac{R_s R_b}{R_s + R_b})^2 \quad (1)$$

Admitem că $R_c \ll R_s \ll R_b$ și obținem :

$$C_l \approx \frac{C_c R_c^2}{R_s^2} \quad (2)$$

Această expresie arată că capacitatea de joasă frecvență ar trebui să crească destul de puternic cu creșterea conductivității suprafeței, care în structura funcțională dată (Fig. 4a) preponderent se află în contact direct cu mediul ambiant. Aceste rezultate deschid calea elaborării unor traductori eficienți de gaze toxice, funcționabili la temperatura camerei prin variația capacității electrice. Evident că asemenea traductori pot fi eficienți doar la frecvențe mici ale câmpului electric aplicat, fapt confirmat de variația nesemnificativă a capacității lor la frecvențe avansate [6,14].

C. Traductori capacitivi sensibili la gaze

Aspectul experimental al unui traductor de gaze capacitiv bazat pe telurizi sticloși este reprezentat în Figura 4 împreună cu reprezentarea schematică a structurii lui.

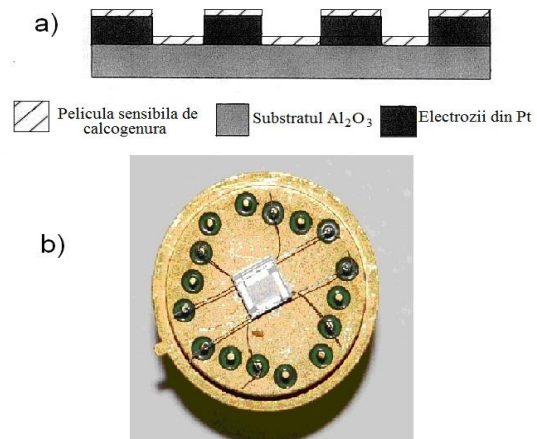


Fig.4. Reprezentarea schematică a structurii funcționale în bază de calcogenură (a) și aspectul traductorului de gaze încapsulat în priză standardă (b).

Testarea acestui traductor a fost realizată prin determinarea sensibilității sale capacitive la sesizarea vaporilor de dioxid de azot. Sensibilitatea capacitivă a fost definită ca variația relativă a capacității electrice la înlocuirea gazului purtător (aer uscat) cu mixtura de gaz țintă (NO₂) raportată la concentrația gazului țintă (K), în % / ppm:

$$\eta_c = \frac{C_g - C_a}{K \times C_g} \times 100\% \quad (3)$$

Rezultatele sunt reprezentate în Fig. 5 pentru traductori confecționați în baza ambelor compoziții de calcogenuri cuaternare studiate în această lucrare. Se vede că sensibilitatea capacitivă a traductoarelor în cauză depinde foarte puternic de frecvența câmpului electric aplicat, manifestând un prag la aproximativ 50 kHz. La frecvențe mai mari de acest prag, sensibilitatea către NO_2 constituie doar 3-5 % / ppm. La trecerea peste acest prag spre frecvențe mai joase, sensibilitatea structurii Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ - Pt crește brusc cu peste trei ordine de mărime, atingând o valoare de saturație la ~ 65 % / ppm.

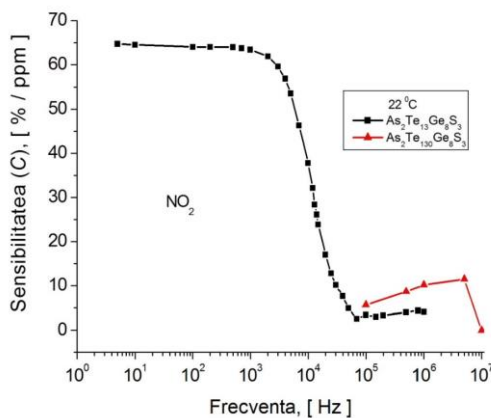


Fig. 5. Dependerea sensibilității capacitivă la temperatura camerei a traductoarelor de gaze în bază de calcogenuri $As_2Ge_8S_3 - Te$ către bioxidul de azot dizolvat în aer uscat.

Pentru structura Pt- $As_2Te_{130}Ge_8S_3$ -Pt datele experimentale ne-au permis estimarea sensibilității doar pentru domeniul frecvențelor avansate ($> 10^5 Hz$), unde s-a constatat a fi ~ 2-8 % / ppm, dependent de frecvență.

Sensibilitatea capacitivă a traductoarelor de gaze bazați pe telurizi sticloși cuaternari este dependentă și de temperatura mediului ambiant. În Fig. 6 este reprezentată distribuția spectrală a sensibilității capacitivă a structurii funcționale Pt - $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ - Pt către bioxidul de azot la diferite temperaturi ale mediului în care se realizează detectarea acestui gaz toxic.

Spectrele de sensibilitate capacitivă evidențiază următoarele particularități:

- la frecvențe înalte ($> 5 \cdot 10^4 Hz$) sensibilitatea practic nu depinde de frecvență
- Pragul distribuției spectrale a sensibilității se deplasează spre frecvențe mari, iar valoarea sensibilității crește cu creșterea temperaturii.

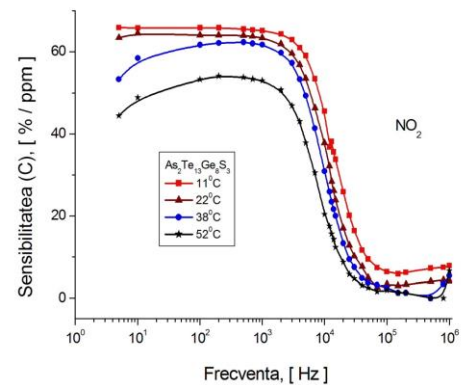


Fig. 6. Distribuția spectrală a sensibilității capacitivă către NO_2 a traductoarelor Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ - Pt la diferite temperaturi ale mediului toxic.

Aceste particularități sunt cauzate de mecanismul complex de interacțiune a moleculelor de gaz cu calcogenurile sticloase, care implică procesele de relaxare dielectrică a materialului, stările localizate de suprafață, fenomenele de desorbție etc.

Din punct de vedere practic este importantă valoarea sensibilității capacitivă, precum și dependența ei de temperatură. Aceasta din urmă, este ilustrată în Fig. 7 pentru diferite frecvențe ale câmpului electric aplicat.

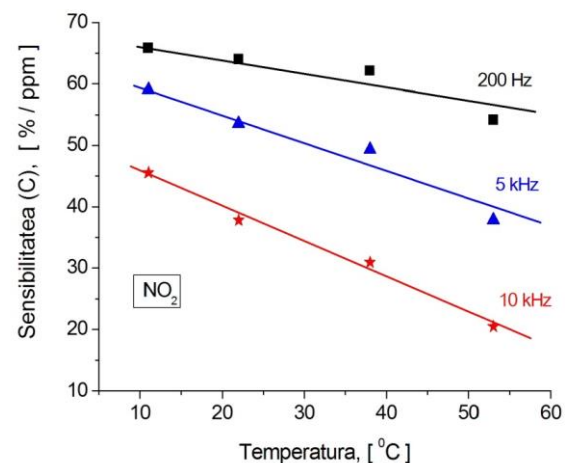


Fig. 7. Dependența sensibilității capacitivă către NO_2 a traductoarelor Pt- $As_2Te_{13}Ge_8S_3$ - Pt de temperatură la diferite frecvențe ale câmpului electric aplicat.

Se vede că sensibilitatea descrește liniar cu creșterea temperaturii, însă această descreștere este esențială doar la frecvențe avansate. La frecvențe mici, această descreștere este mai puțin pronunțată și constituie doar aproximativ 0,1 % / ppm per grad.

IV. CONCLUZII

Telurizii sticloși din sistemul cuaternar $\text{As}_2\text{Ge}_8\text{S}_3\text{-Te}$ pot fi utilizați la elaborarea traductorilor capacitivi de gaze, operabili la temperatura camerei. Semsibilitatea capacitivă a traductorilor, cu electrozi din Pt către dioxidul de azot, crește brusc la frecvențe joase ale câmpului electric aplicat, și se datorează dependenței avansate a capacității electrice a traductorului de rezistența de suprafață, care se află în contact direct cu mediul ambiant. Sensibilitatea este determinată deasemenea de compoziția chimică a calcogenurii și regimul termic de operare a traductorului.

CONTRIBUȚII/MULȚUMIRI

Această lucrare a fost susținută financiar de Universitatea Tehnică a Moldovei prin Grantul instituțional 15.817.02.29A. Autorii își exprimă recunoștința Dr. M. Enache de la NCMST al UTM pentru analiza microscopică electronică de baleiaj și Dr. G. F. Volodina de la IFA AȘM pentru analiza difracției razelor "X".

BIBLIOGRAFIE

- [1] S. I. Marian, D. I. Tsiulyanu, and H.-D. Liess, *Sens. Actuators*, B 78, 191 (2001).
- [2] J. P. Reithmaier et al., *Nanotechnological Basis for Advanced Sensors*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2011.
- [3] D. Tsiulyanu et al., *Thin Solid Films* 485, 252 (2005).
- [4] T. Siciliano et al., *Sens. Actuators*, B 135, 250 (2008).
- [5] S. Sen et al., *Sens. Actuators*, B 115, 270 (2006).
- [6] D. Tsiuleanu and O. Mocreac, *J. Non-Oxide Glasses*, 3, no. 37 (2011).
- [7] J. Wüsten and K. Potje - Kamloth, *Sens. Actuators*, B 145, 216 (2010).
- [8] V. Bhandarkar et al., *Mater. Sci. Eng.* B131, 156 (2006).
- [9] D. Tsiulyanu et al., *Sens. Actuators*, B 121, 406 (2007).
- [10] S.-K. Duk and D.-D. Lee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 828, A7.1.1 (2005).
- [11] D. Tsiulyanu et al., *Sens. Actuators*, B 100, 380 (2004).
- [12] D. Tsiulyanu and M. Ciobanu, *Sens. Actuators*, B 223, 95 (2016).
- [13] D. Tsiulyanu, M. Ciobanu, and H.-D. Liess, *Phys. Status Solidi*, B, 253, 1046 (2016).
- [14] Marina Ciobanu, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 16, 234 (2017).
- [15] H. Y. Wey, *Phys. Rev. B*, 13, 3495 (1976).