

LAMINAS DELGADAS DE Te PARA SENSORES DE AMONIACO USADOS EN SUELOS

Mario. F. Bianchetti, Eduardo Heredia, Noemí E. Walsøe de Reca

CINSO-CITEDEF-UNIDEF (MINDEF-CONICET) J. B. de La Salle 4397, Villa
Martelli (1603) Buenos Aires, Argentina, e-mail: walsoe@citedef.gob.ar

1. Introducción

Existen en la literatura datos sobre películas de Te sensibles a compuestos con nitrógeno [1-3] sin embargo, no se conocen sensores que puedan detectar NH₃ en medio acuoso operables a temperatura ambiente (Tamb) durante un periodo largo. El objetivo de este trabajo fue construir un sensor que cumpliera con estas condiciones solicitadas para uso en suelos (agricultura). La literatura sólo registra el sensado de amoniaco con películas de Te pero en medio seco [4].

2. Procedimiento Experimental

Películas delgadas de Te (espesores: 180-200nm) fueron crecidas por evaporación térmica (10^{-6} Hg mm) a 150°C en un equipo Edwards E306 sobre sustratos de AlSiMg. Las películas fueron estudiadas por DRX (Philips PW 3710, radiación Cu-K α_1). El tamaño de cristalitas fue evaluado con la ecuación de Scherrer. En el diagrama DRX de una película de Te se observaron picos correspondientes al Te puro y al AlSiMg. Se supuso que las películas de Te se oxidaban al aire al ser retiradas de la cámara de evaporación y que no aparezcan picos de óxidos se asignó a una concentración muy baja de éstos. Se recurrió, en consecuencia, al análisis con XPS.

Las películas fueron observadas por SEM (Philips 505); **Figura 1a**: micrografía de una película de Te expuesta 5 días al aire (A=1000x). **Figura 1b**: zona de **Fig. 1a** con A=10000x cuya superficie está cubierta por una capa delgada de pequeños cristales (aparentemente óxido). Las películas de Te expuestas 5 días al gas en equilibrio térmico con una solución de 5% NH₃ en agua, presentaron una superficie dañada por ataque químico.

Para obtener los contactos del sensor se evaporó oro sobre los extremos de la película y se pegaron terminales de plata, comprobándose que los contactos no eran rectificantes. La resistividad promedio inicial de las películas medida por el método de cuatro puntas (multímetro HP 3469) resultó $1.27 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

Las medidas de resistencia relativa (electrómetro Keithley 617) fueron graficadas en función de la concentración de NH₃ en aire húmedo. Las medidas fueron efectuadas en atmósfera termostatzada a 20°C en un equipo Lauda K4R con un regulador R20K en recipientes con concentraciones de NH₃: 50000 ppm, 25000 ppm, 12500 ppm, 6250 ppm, 625 ppm y 63 ppm en agua. A concentraciones mayores de NH₃, los sensores resultaron completamente dañados. Para apreciar la sensibilidad real de los sensores, se efectuaron medidas a concentraciones menores que 6250ppm en atmósfera húmeda.

3. Resultados y Discusión

La **Figura 2** muestra la variación de la resistencia superficial (ΔR en k Ω) en función de la concentración de amoniaco (ppm) en aire húmedo, medida como se indicó más arriba. También se mide la variación de la resistencia en ciclados sucesivos: en aire seco, en aire húmedo y en aire húmedo con 500 ppm de NH₃ y se graficó la resistencia [R en k. Ω] en función del tiempo [s]. Finalmente, la sensibilidad del sensor: $S = R(\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O})/R(\text{H}_2\text{O})$ [donde: $R(\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O})=R(500 \text{ ppm de NH}_3\text{+aire húmedo)}$ y

R(H₂O)] se graficó en función del tiempo [s] (**Figura 3**) para ciclados sucesivos (indicados con números).

El estudio de XPS permitió determinar la composición química superficial. Tres conjuntos de muestras de Te fueron depositadas en vacío en las condiciones descritas sobre sustratos de Ag. Las muestras del primer conjunto fueron envejecidas en [aire], las del segundo en atmósfera húmeda [H₂O] y las del tercero en gas en equilibrio térmico con una solución de 5% NH₃ en agua [NH₃].

Condiciones de las medidas de XPS: radiación incidente línea del MgK_α (1253.6 eV), energías de unión (B.E.) calibradas considerando el pico del Au 4f_{7/2} a 83.9 eV con respecto del nivel de Fermi, amplio espectro en un rango de energía entre 0 y 1100eV para determinar los elementos presentes sobre la superficie de las muestras sin limpieza previa con A⁺. Un análisis detallado de los resultados de XPS (**Figuras 4a y 4b**) permitió aceptar que la película oxidada de Te se comportaba como un semiconductor de tipo p presentando un espacio de carga superficial debido a la presencia de [Te+TeO₂+oxígeno físisorbido] que rodeaba los granos de Te y, particularmente, los bordes de grano. Se supone, entonces, que los átomos de oxígeno adsorbidos pueden atrapar electrones aumentando la densidad de agujeros, no sólo en los bordes de grano sino también en la superficie de los granos, produciendo un aumento de la conductividad en ambas regiones. A pesar de la alta densidad de electrones, este aumento resulta pequeño debido a la alta densidad de defectos y a la presencia de TeO₂. Cuando las películas son expuestas a [NH₃+H₂O], la eliminación del oxígeno adsorbido disminuye la densidad de los portadores de carga mayoritarios y la resistividad de las películas aumenta.

4. Conclusiones

Se estudiaron las propiedades de películas de Te evaporadas en vacío para sensores de NH₃ en medio húmedo con aplicación en agricultura. Los sensores mostraron alta sensibilidad en [NH₃+H₂O] a Tamb. La observación por SEM de las películas demostró que estaban completamente recubiertas por films delgados; el análisis de XPS permitió identificar el óxido TeO₂ en muestras envejecidas al aire. Sobre la base de los datos de XPS, se propuso un probable mecanismo para el sensado de [NH₃ + H₂O] el cual permitió explicar el aumento de la resistencia con la concentración de NH₃.

Referencias

- [1] Tsiulyanu, D., Marian, S., Miron V. y Liess H.-D. *Sensors & Actuators, B-Chemical*, **73** (2001) 35-39.
- [2] Tsiulyanu, D., Marian, S. y Liess H.-D. *Sensors & Actuators, B-Chemical*, **85** (2002) 232-238.
- [3] Sberveglieri, G., Depero, L., Groppelli, S. y Nelli P. *Sensors & Actuators, B-Chemical*, **26-27** (1995) 89-94.
- [4] Shashwati Sen, Muthe K. P., Niraj Joshi, Gadkari, S. C., Gupta S. K. Jagannath, M., Roy, M. Deshpande S. K. y Yakhmi J. V. *Sensors & Actuators, B-Chemical*, **98** (2004) 154-159.



Figura 1a: Micrografía SEM (A=1000x) de una película de Te expuesta al aire durante 5 días **Figura 1b:** zona aumentada (M = 10000x) de la película de **Fig. 1a**.

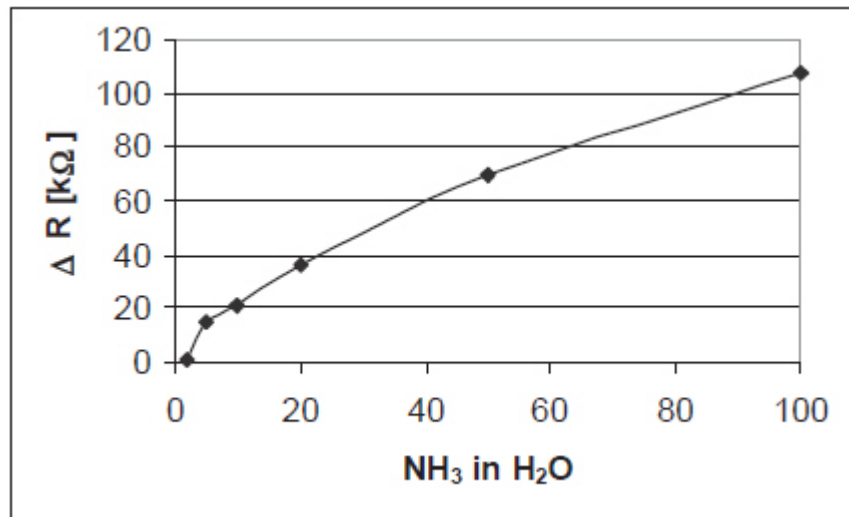


Figura 2: ΔR (k Ω) en función de la concentración de NH₃ (ppm).

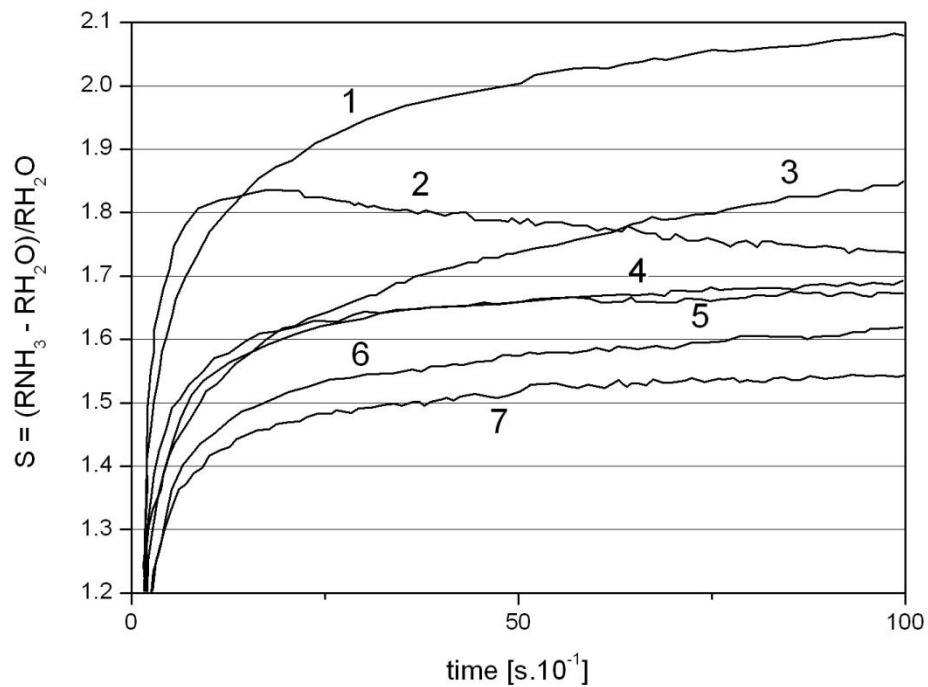
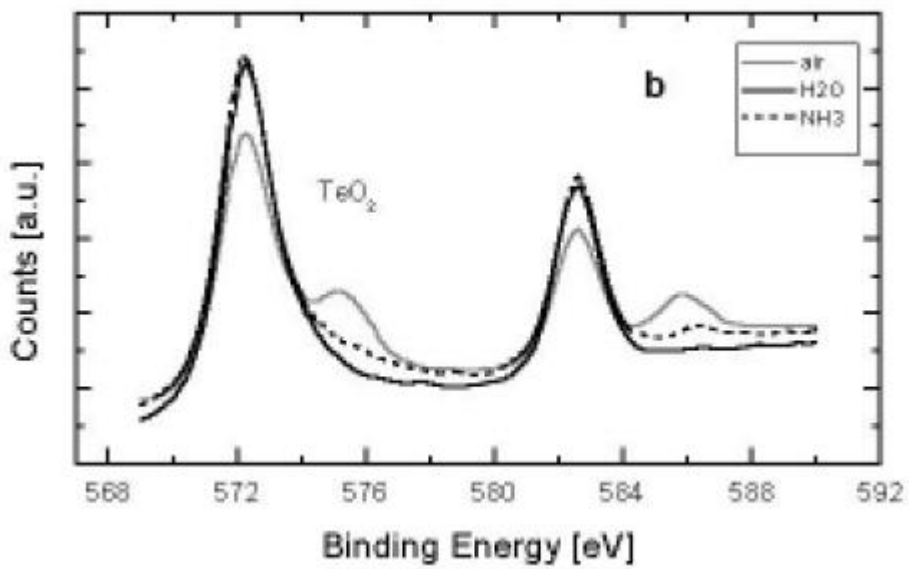
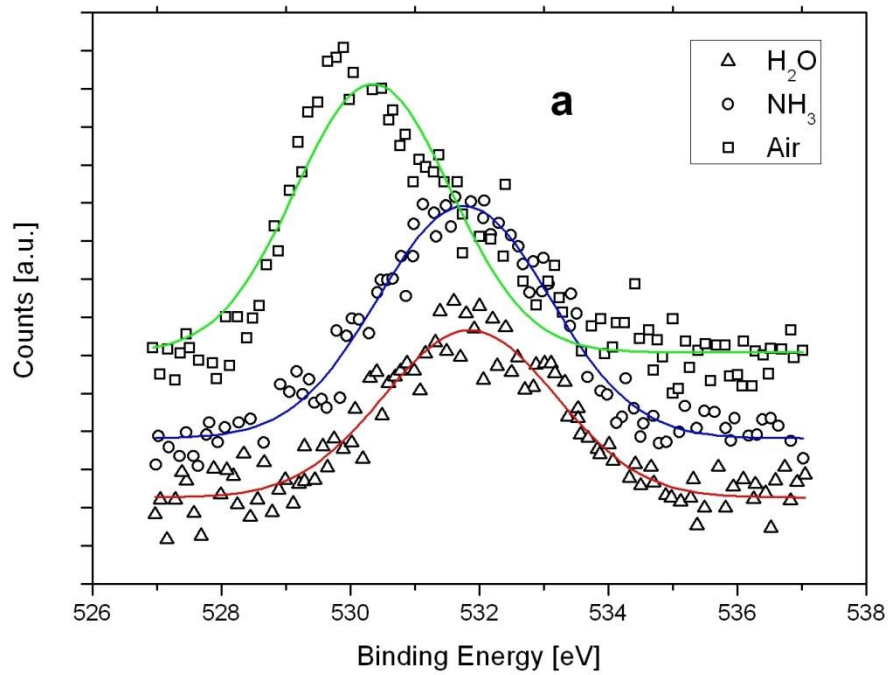


Figura 3: Sensibilidad $S = R(\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O})/R(\text{H}_2\text{O})$ en función del tiempo [s] para ciclos sucesivos. Cada ciclado se ha indicado con un número.



Figuras 4a y 4b: Espectros XPS de los tres tipos de muestras: [aire], [H₂O] y [NH₃+H₂O]; **a)** O1s; **b)** Te3d.