

# STUDIUL EFICIENȚEI SENZORILOR PE BAZĂ DE OXIZI DE FIER NANOSTRUCTURAȚI PENTRU DETECTAREA UNEI CONCENTRAȚII JOASE DE ACETONĂ

Dumitru POZDNEAKOV<sup>1\*</sup>, Cristian LUPAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, grupa MN-171, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Chișinău, Republica Moldova

<sup>2</sup> Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, grupa MN-201M, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Chișinău, Republica Moldova

\*Autorul corespondent: Pozdneakov Dumitru, [dumitru.pozdneakov@mib.utm.md](mailto:dumitru.pozdneakov@mib.utm.md)

**Rezumat.** In această lucrare sunt prezentate date experimentale despre eficiența unui senzor fabricat din oxid de fier și sensibilitatea acestuia la anumite gaze de joasă concentrație, în special la acetonă. A fost analizată morfologia suprafeței cu ajutorul microscopului SEM și proprietățile electrice ale oxidului de fier.

A fost demonstrată eficiența acestui senzor în detecția unei concentrații de acetonă de 100 ppm, la temperatura camerei (25 °C) cu răspunsul obținut  $S = 10$ .

**Cuvinte cheie:** Senzor de gaz, acetonă,  $Fe_2O_3$ , tratament termic.

## Introducere

Datorită stabilității ridicate în condiții ambientale, [1] nanostructurile de  $Fe_2O_3$  au fost studiate mai detaliat ca material de detectare pentru aplicații în senzori de gaz. Nanofirele de oxizi metalici sunt candidați perfecți pentru o detectare superioară a gazelor, în special a concentrațiilor mici, datorită mecanismelor specifice care depind puternic de porozitatea foarte mare și de raportul suprafață-volum al nanomaterialelor [1].

Porozitatea înaltă și raportul suprafață-volum al materialului dat rezultă într-o difuzie rapidă și oxidarea rapidă a gazului analizat, rezultând un timp de răspuns minim al senzorului.

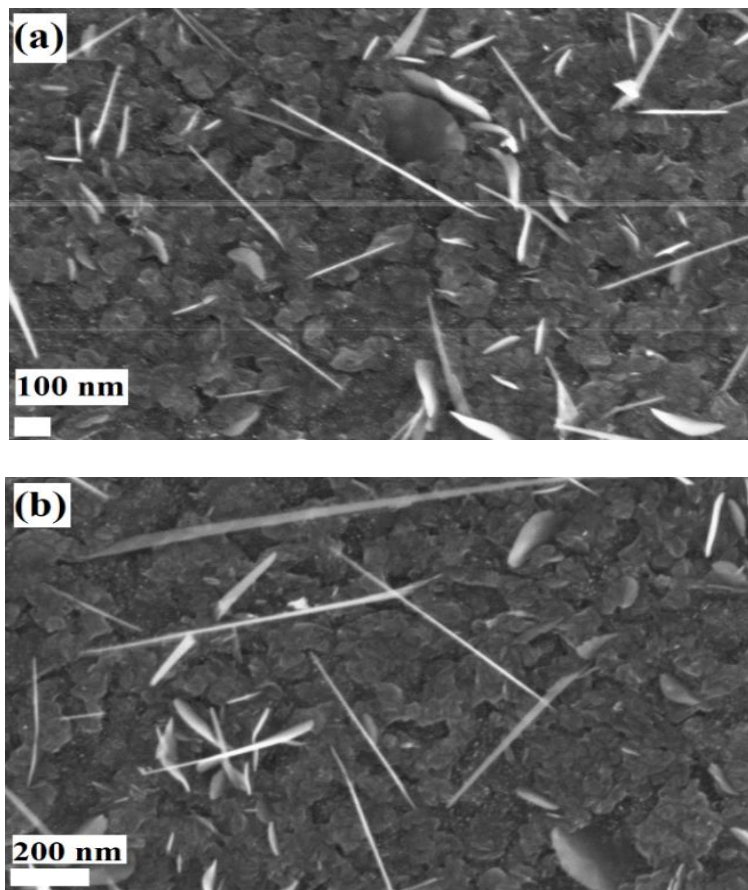
Rezultatele acestui studiu pot fi utilizate pentru monitorizarea unei boli care rămâne în prezent una din cele mai periculoase – a diabetului. Persoanele care suferă de această boală, emană vapori în aerul expirat cu o mică cantitate de acetonă, iar nanosenzorii ar fi o bună soluție pentru detectarea acesteia, monitorizarea și diagnosticarea bolii [2]. În această lucrare au fost fabricați senzori din oxide de fier și cercetate proprietățile lor morfologice, electrice și senzoriale.

## Partea experimentală

În calitate de substrat a fost utilizat  $SiO_2/Si$  cu contacte din Au. Ulterior a fost depusă prin evaporare în vid o peliculă ultra-subțire din fier. Datorită sintezei localizate a unor astfel de nano- și microstructuri direct pe platforma / structura senzorului la 255 °C timp de 24 ore și reoxidarea lor la 650 °C timp de 0,2–2 ore, se obține oxidul de fier care are un răspuns rapid la vapori de acetonă și timp de recuperare mic [1]. Nanofire/nanoașchii de  $Fe_2O_3$  cu diametre diferite până la ~ 25 nm sunt integrate direct în dispozitive și astfel formează, senzori de acetonă foarte eficienți, cu răspuns ridicat și rapiditate, capabili să funcționeze chiar și la temperatura camerei [1]. Cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj au fost obținute imaginile SEM ale suprafeței structurii. Răspunsul la diferite gaze și temperaturi a fost cercetat cu ajutorul multimetrului de înaltă precizie Keithley 2400 și a instalației de testare.

### Rezultate și discuții

În figura 1a sunt reprezentate imaginile SEM ale nanostructurilor de oxid de fier tratate termic, unde se observă nanoparticule în formă de granule, distribuite omogen pe suprafața substratului de SiO<sub>2</sub>/Si. Nu se observă aglomerări de nanostructuri sau suprafețe unde lipsesc granule, ceea ce indică depunerea uniformă a oxidului. La fel se observă și formarea unor nanofire/nanoașchii din oxid de fier pe suprafață în figura 1a-b.

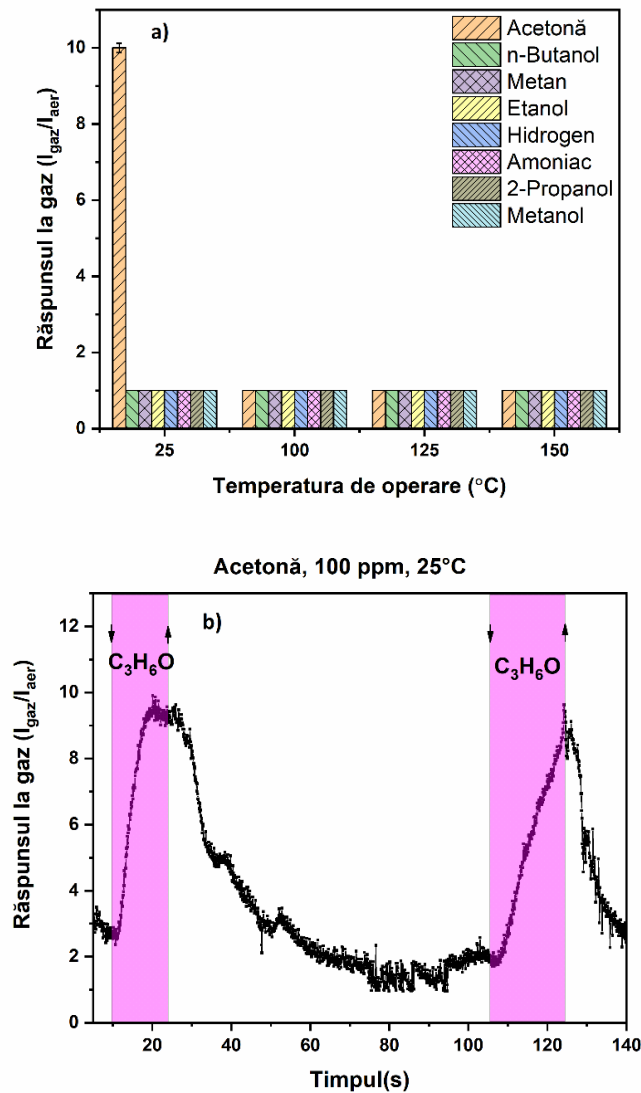


**Figura 1. Imaginile SEM ale nanostructurilor de oxid de fier tratate termic, prima suprafață (a) și a doua regiune cu mai multe nanofire/nanoașchii din oxid de fier pe suprafață (b).**

În continuare sunt cercetate proprietățile senzoriale a oxidului de fier tratat termic integrat direct în structura senzor. Răspunsul la gaz ( $S$ ) a fost calculat prin raportul curenților măsurați la expunerea la gaz ( $I_{\text{gaz}}$ ) în camera de test și la expunerea în aer ( $I_{\text{aer}}$ ):

$$S = \frac{I_{\text{gaz}}}{I_{\text{aer}}} \quad (1)$$

Senzorul a fost testat la 8 gaze diferite la 4 temperaturi de operare, rezultatele măsurărilor fiind reprezentate în figura 2a, însă acesta a manifestat o reacție doar la temperatura camerei la 100 ppm de acetonă, indicând selectivitatea la acest gaz.



**Figura 2. a) Graficul răspunsurilor în dependență de gazul aplicat și temperatura de operare. b) Răspunsul dinamic la aplicarea acetonei cu o concentrație de 100 ppm la 25 °C.**

Răspunsul dinamic la 100 ppm de acetonă la temperatura camerei este reprezentat în figura 2b, obținându-se valoarea  $S \sim 10$ . A fost determinat timpul de răspuns  $\sim 10$  secunde, iar timpul de recuperare  $\sim 50$  secunde. Acești parametri depind la rândul lor de rezistența senzorului și respectiv de curentul inițial.

Deci, pentru optimizarea lor este necesar de a schimba dimensiunile nanofirului. Răspunsul ( $S$ ) depinde direct de diametrul și lungimea nanofirelor/nanoașchiilor din oxid de fier pe suprafață. Acest fapt se explică prin influența directă a acestor parametri asupra rezistenței senzorului.

Luând în considerare formarea barierelor Schottky la ambele capete ale nanofirului, așa răspuns bun la temperatura camerei se explica prin variația înălțimii barierei Schottky la adsorbția/disorbția a diferitor tipuri de oxigen la contactul Schottky, care este cunoscut că fiind unul foarte sensibil la reacții de suprafață [1].

### Mecanismul de detecție a gazului

În timpul expunerii la acetonă, are loc următoarea reacție chimică cu trecerea electronilor în banda de conducție [1].



În rezultat, numărul de goluri din stratul de acumulare a golurilor la suprafață este redus prin recombinarea electron-gol, ceea ce duce la o creștere a rezistenței suprafeței, datorită numărului mic de goluri [1].

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este un semiconductor oxidic de n-tip [3]. Rețelele de oxizi de fier au demonstrat un răspuns la gaz de p-tip (mărirea rezistenței electrice în timpul expunerii la gaze), pe când senzorii de un singur nanofir au demonstrat o reacție de n-tip (scăderea rezistenței electrice în timpul expunerii la gaze) [1]. O explicație a acestui fenomen ar fi absorbția puternică a diferitor specii de oxigen care ar produce o reacție de p-tip, ca rezultat al funcționării la temperatura camerei, probabil din cauza porozității foarte mari și a raportului suprafață-volum mare a materialului dat [3]. Alt factor ar fi descompunerea oxigenului din forma moleculară – în cea atomară, la temperaturi mai mari de 150 °C [1].



Iar la temperaturi mai mari de 150 °C, oxigenul este adsorbit de către suprafață în forma sa moleculară [1].

### Concluzii

În rezultatul studiului efectuat s-a observat că senzorii elaborați reprezintă o soluție eficientă în detecția gazelor de mică concentrație. Aceștia nu necesită mare putere și sunt capabili să opereze la diferite temperaturi. Însă temperatura de operare și selectivitatea senzorului depind esențial de materialul din care acesta este confecționat, și de tratamentul termic aplicat. A fost obținută selectivitate la 100 ppm de acetonă la temperatura camerei cu valoarea răspunsului  $S \sim 10$ , iar pentru îmbunătățirea performanțelor senzoriale este necesară compararea nanosenzorilor pe baza materialului dat cu diferiți parametri de obținere și tratare ulterioară, pentru determinarea celor optimi. De asemenea, nanosenzorii de un singur fir pot fi încorporați într-un dispozitiv electronic și folosiți în calitate de detector de acetonă pentru diagnosticarea, monitorizarea și tratamentul diabetului.

**Mulțumiri.** Dumitru Pozdneakov este recunoscător Universității Tehnice a Moldovei, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, în special as. univ. Cristian Lupan și prof. univ., dr. hab. Oleg Lupan pentru stagiul practic de licență în 2021. C. Lupan gratefully acknowledges Kiel University, Functional Nanomaterials, Germany and PSL Université, Chimie-ParisTech IRCP, Paris, France for internship positions in 2018-2019, especially Professor Adelung team, and TUM for constant support.

### Referințe:

1. O. Lupan, V. Postica, N. Wolff, O. Polonskyi, V. Duppel, V. Kaidas, E. Lazari, N. Ababii, F. Faupel, L. Kienle, R. Adelung. Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire. In: *Small*, 2017, 13, 1602868.
2. L. Siebert, N. Wolff, N. Ababii, M. Terasa, O. Lupan, A. Vahl, V. Duppel, H. Qiu, M. Tienken, M. Mirabelli, V. Sontea, F. Faupel, L. Kienle, R. Adelung. Facile fabrication of semiconducting oxide nanostructures by direct ink writing of readily available metal microparticles and their application as low power acetone gas sensors. In: *Nano Energy*, 2020, 70, 104420.
3. A. Gurlo, M. Sahn, A. Oprea, N. Barsan, U. Weimar. A p- to n-transition on a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements. In *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2004, 102(2), pp.291-298.