

SENSOR DE GAZE ÎN BAZA OXIZILOR DE CUPRU DOPAT CU ALUMINIU PENTRU DETECȚIA COMPUȘILOR ORGANICI VOLATILI

Maxim CHIRIAC, Dinu LITRA*

Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

* Autorul corespondent: Dinu Litra, dinu.litra@mib.utm.md

Îndrumător/coordonator științific: **Oleg LUPAN**, dr. hab., Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Abstract. Cercetările recente din domeniul nanotehnologiei au explorat metode inovatoare pentru sinteza și dezvoltarea nanostructurilor cu proprietăți remarcabile. Acest studiu adoptă cu succes metoda de sinteză a soluției chimice (SCS) pentru obținerea nanostructurilor de oxid de cupru dopat cu aluminiu (CuO:Al). Procesul de SCS oferă o soluție simplă și economică pentru depunerea controlată a nanostructurilor pe substrat de sticlă, deschizând perspective promițătoare pentru senzori cu performanțe îmbunătățite. Performanța senzorilor este evaluată la diverse temperaturi de operare, evidențiind cea mai mare sensibilitate la 250 °C și 300 °C, subliniind adaptabilitatea și eficiența nanostructurilor în condiții variate de funcționare. Studiul relevă potențialul remarcabil al nanostructurilor CuO:Al în detecția etanolului și propanolului. Senzorii de etanol și propanol au devenit esențiali în industrie, detectând și măsurând concentrațiile acestor alcooli în diverse medii. De la industria alimentară și farmaceutică până la sectorul auto și securitatea la locul de muncă, acești senzori joacă un rol crucial în prevenirea riscurilor asociate cu vapori inflamabili. Metoda SCS împreună cu tratamentul termic, consolidând astfel rolul semnificativ al acestor nanostructuri în dezvoltarea tehnologiilor senzoriale avansate.

Cuvinte-cheie: nanostructuri, etanol, propanol, senzori

Introducere

În ultimele decenii, cercetarea în domeniul nanotehnologiei a căutat continuu metode inovatoare și eficiente pentru sinteza și dezvoltarea nanostructurilor cu proprietăți deosebite. În acest context, metoda de sinteză a soluției chimice (SCS) [1,2] a fost adoptată cu succes pentru obținerea nanostructurilor de oxid de cupru dopat cu aluminiu (CuO:Al). Această abordare oferă o soluție simplă și economică pentru depunerea controlată a nanostructurilor pe un substrat de sticlă, deschizând perspective promițătoare pentru dezvoltarea senzorilor cu performanțe îmbunătățite. Performanța senzorului este evaluată la diferite temperaturi de operare, începând de la temperatura camerei și ajungând până la 300 °C. Cea mai mare sensibilitate este identificată la temperaturile de 250 °C și 300 °C la etanol și propanol, subliniind astfel adaptabilitatea și eficiența acestor nanostructuri în condiții variate de funcționare.

Senzorii de etanol [3] și propanol [4] au devenit componente esențiale într-o varietate de domenii datorită capacității lor de a detecta și măsura concentrațiile acestor alcooli în atmosfera înconjurătoare. Aceste dispozitive găsesc aplicații într-un spectru larg de industrii, contribuind semnificativ la monitorizarea și asigurarea siguranței în diferite medii de lucru. De la industria alimentară [5] și farmaceutică [6] până la sectorul auto [7] și cel al securității la locul de muncă, senzorii de etanol și propanol joacă un rol crucial în prevenirea riscurilor asociate cu expunerea la vaporii inflamabili, oferind soluții pentru diverse provocări și contribuind la îmbunătățirea calității și siguranței în diferite contexte.

Senzorii metal-oxid-semiconductor (MOS) sunt o categorie importantă de senzori de gaz utilizați pentru detectarea compușilor organici volatili (COV). Popularitatea lor se datorează costului redus, ușurinței în utilizare și capacității de a detecta o gamă largă de COV. Principiul de funcționare al senzorilor MOS se bazează pe modificarea conductivității unui strat semiconductor metal-oxid atunci când intră în contact cu moleculele COV. Această modificare este cauzată de adsorbția moleculelor COV pe suprafața semiconductorului, care induce o schimbare a sarcinii electrice. Schimbarea conductivității este detectată și convertită într-un semnal electric, care este proporțional cu concentrația COV din aer.

În lumina acestor rezultate promițătoare, acest studiu explorează și evidențiază potențialul remarcabil al nanostructurilor CuO:Al obținute prin metoda SCS, atât în ceea ce privește sinteza eficientă, cât și performanța superioară în detecția gazelor, consolidând astfel rolul lor semnificativ în dezvoltarea tehnologiilor senzoriale avansate.

Partea experimentală

Pentru a obține nanostructuri CuO:Al a fost utilizată metoda de sinteză a soluției chimice (SCS), care presupune depunerea pe un substrat de sticlă a nanostructurilor. Acest proces a fost urmat de tratament termic la diferite temperaturi. Această abordare de sinteză este simplă și economică, facilitând creșterea controlată a stratului de strat necesar la depunere. Procesul de tratament termic utilizează tehnologia de tratament termic rapid (RTA), permițând tratamentul termic rapid al probelor la temperaturi specificate pentru a obține diferite faze ale oxidului de cupru, și pentru a elimina defectele din structuri [8].

Expunerea senzorului la diferite gaze a generat cel mai mare răspuns față de etanol și propanol la diferite concentrații. Performanța senzorului a fost evaluată într-un interval de temperaturi de la condițiile de laborator până la temperatura de 300 °C. Cea mai mare sensibilitate a fost detectată la temperaturi de 250 °C și 300 °C.

Formula utilizată pentru a calcula sensibilitatea senzorului în procente este:

$$S = \frac{G_{gas} - G_{air}}{G_{air}} \times 100\% \quad (1)$$

unde S reprezintă sensibilitatea, reflectând răspunsul senzorului.

G_{gas} este conductanța electrică când senzorul este expus la un gaz, iar G_{air} este conductanța electrică când senzorul este expus la aer [9].

Rezultate și discuții

Pentru determinarea proprietăților senzoriale a nanostructurilor obținute de CuO:Al, acestea au fost testate la diferite condiții ale mediului.

În figura 1 sunt prezentate răspunsurile nanostructurilor CuO:Al la diferite temperaturi de operare. Astfel în această figură se vizualizează răspunsul în procente a nanostructurilor la temperaturile de operare: 22 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C și 300 °C cu o concentrație de 100 ppm. Aceste nanostructuri au fost testate la următorii compuși organici volatili acetona, amoniac, propanol, butanol și etanol. Unde se poate observa cea mai mare valoare de răspuns pentru etanol și propanol ceea ce face posibil aplicațiile acestor nanostructuri ca component de bază în componența unui dispozitiv de detectare a etanolului și propanolului.

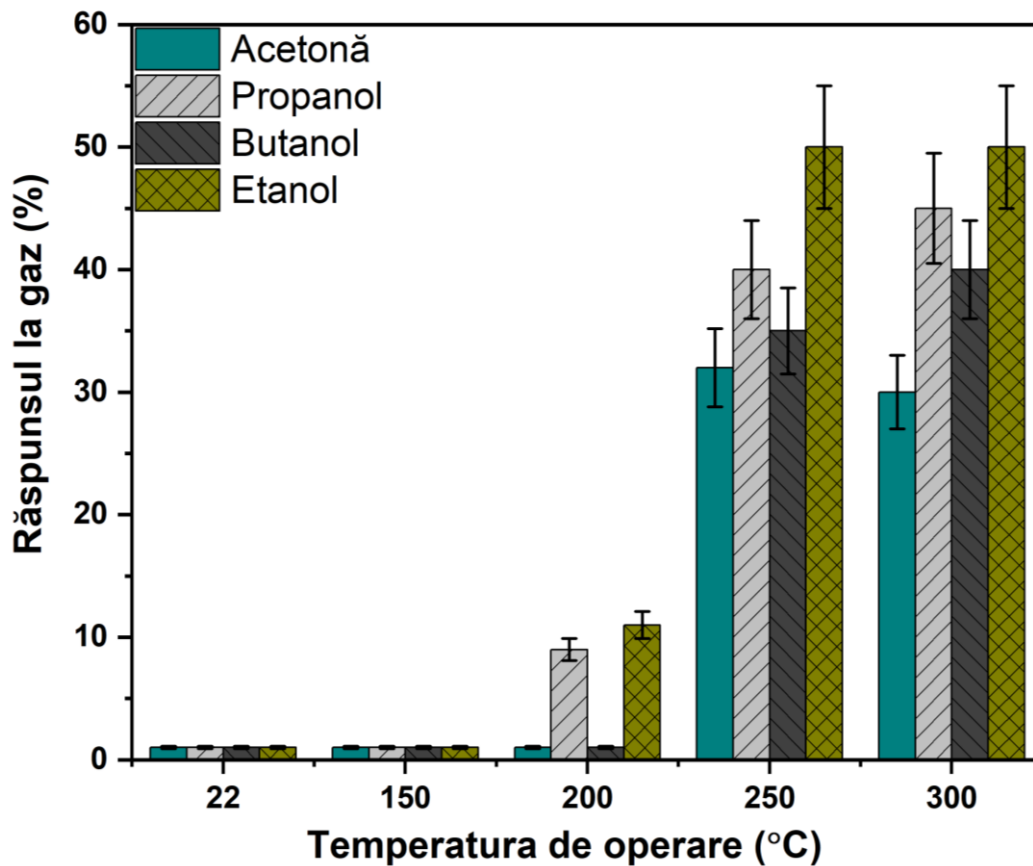


Figura 1. Răspunsul structurilor CuO:Al la acetonă, amoniac, propanol, butanol, și etanol cu o concentrație de 100 ppm.

În figura 2 sunt prezentate răspunsul în procente a nanostructurilor la temperaturile de funcționare 250 °C și 300 °C la aplicarea etanolului. La temperatura de funcționare de 250 °C răspunsul nanostructurilor se caracterizează printr-un timp de răspuns de 21 secunde, iar cel de recuperare fiind de 45 secunde, prezentate în figura 2(a). În figura 2(b) este rezultatul aplicării etanolului la temperatura de operare 300 °C obținând un răspuns de 23 secunde, iar timpul de recuperare fiind de aproximativ 64 secunde.

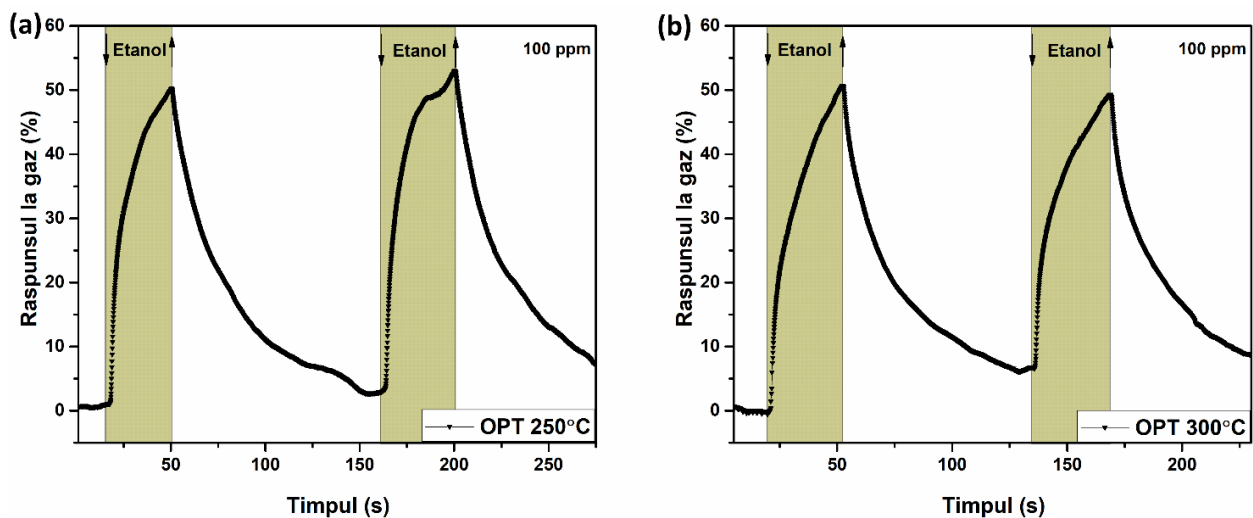


Figura 2. Răspunsul dinamic al senzorului CuO:Al la aplicarea etanolului la temperatura de operare: (a) 250 °C și (b) 300 °C

În figura 3 sunt prezentate răspunsul în procente a nanostructurilor la temperaturile de funcționare 250 °C și 300 °C la aplicarea propanolului. La temperatura de funcționare de 250 °C răspunsul nanostructurilor se caracterizează printr-un timp de răspuns de aproximativ 20 secunde, iar cel de recuperare fiind de 89 secunde, prezentate în figura 2(a). În figura 2(b) este rezultatul aplicării propanolului la temperatura de operare 300 °C obținând un răspuns de 23 secunde, iar timpul de recuperare fiind de aproximativ 81 secunde.

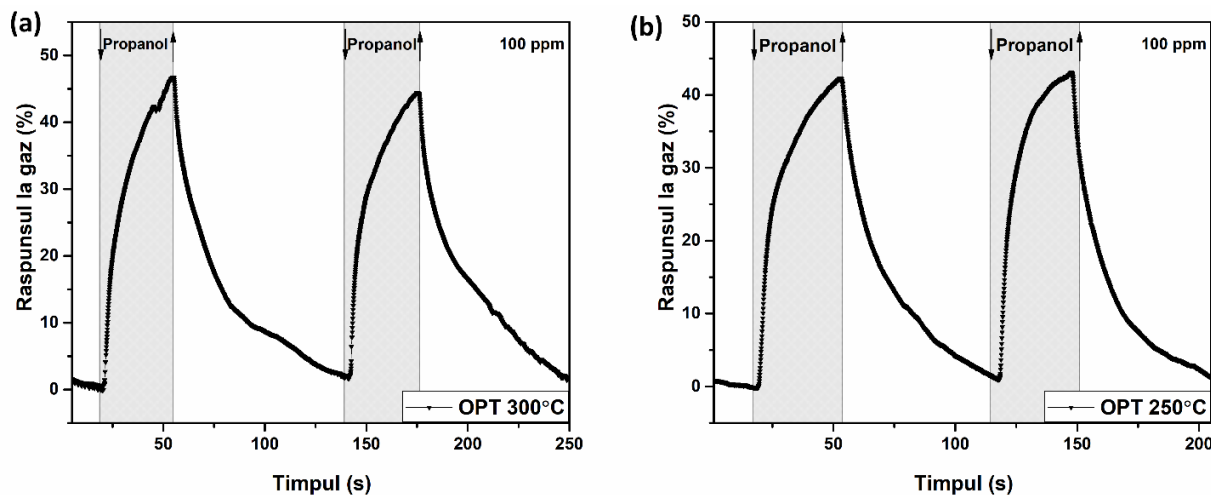


Figura 3. Răspunsul dinamic al senzorului CuO:Al la aplicarea propanolului la temperatura de operare: (a) 250 °C și (b) 300 °C

Concluzii

Studiul prezintă rezultate promițătoare privind sinteza și performanța nanostructurilor de oxid de cupru dopat cu aluminiu (CuO:Al) obținute prin metoda de sinteză a soluției chimice (SCS). Această abordare inovatoare oferă o soluție simplă și economică pentru depunerea controlată a nanostructurilor pe un substrat de sticlă, deschizând perspective semnificative în dezvoltarea senzorilor cu performanțe îmbunătățite. Senzorii rezultați din aceste nanostructuri au demonstrat o sensibilitate deosebită la etanol și propanol, cu cele mai mari valori de răspuns înregistrate la temperaturile de 250 °C și 300 °C. Această adaptabilitate la diferite condiții de operare sugerează potențialul acestor nanostructuri în domenii variate, precum industria alimentară, farmaceutică, sectorul auto și securitatea la locul de muncă. Sensibilitatea și performanța remarcabilă la concentrații de 100 ppm ale gazelor testate indică utilitatea acestor nanostructuri în dezvoltarea tehnologiilor senzoriale avansate. Prin metoda de tratament termic rapid (RTA), nanostructurile CuO:Al au fost supuse unui proces eficient pentru obținerea diferitelor faze ale oxidului de cupru și eliminarea defectelor din structuri. Acest aspect contribuie la îmbunătățirea calității senzorilor și a performanțelor acestora în detecția gazelor. În concluzie, cercetarea evidențiază potențialul remarcabil al nanostructurilor CuO:Al sintetizate prin SCS în dezvoltarea senzorilor avansați, subliniind importanța lor în monitorizarea și asigurarea siguranței în medii variate. Aceste rezultate oferă o perspectivă pozitivă asupra contribuției nanostructurilor la progresele tehnologice în domeniul senzorilor și pot avea impact în diverse industrii.

Mulțumiri. Autorii sunt recunoscători Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori din cadrul Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală a Universității Tehnice a Moldovei, pentru experiența oferită în cadrul studiilor la ciclul I (Licență) și ciclul II (Master), în special profesorului universitar, doctor habilitat, Lupan Oleg. Studiul a fost susținut de Programul de Stat LIFETECH „Innovations in Biomedical Engineering: Advanced Technologies and Applications for Data Acquisition, Processing and Analysis” Nr. 020404 de la Universitatea Tehnică a Moldovei.

Referințe

- [1] R. Nagpal, M. Chiriac, A. Sereacov, A. Birnaz, N. Ababii, C. Lupan, A. Buzdugan, I. Sandu, L. Siebert, T. Pauporté, O. Lupan, Annealing effect on UV detection properties of ZnO: Al structures, (2023). [https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30\(4\).04](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2023.30(4).04).
- [2] D. Litra, C. Lupan, T. Zadorojneac, M. Chiriac, N. Depri, O. Lupan, R. Adelong, L. Siebert, CuO-plate decorated ZnO nanostructures and their sensing performances, (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.52326/ic-ecco.2022/EL.03>.
- [3] S. Brahim, S. Colbern, R. Gump, A. Moser, L. Grigorian, Carbon nanotube-based ethanol sensors, *Nanotechnology* 20 (2009) 235502. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235502>.
- [4] Y. Yin, Y. Shen, P. Zhou, R. Lu, A. Li, S. Zhao, W. Liu, D. Wei, K. Wei, Fabrication, characterization and n-propanol sensing properties of perovskite-type ZnSnO₃ nanospheres based gas sensor, *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020) 145335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145335>.
- [5] N. Funazaki, A. Hemmi, S. Ito, Y. Asano, Y. Yano, N. Miura, N. Yamazoe, Application of semiconductor gas sensor to quality control of meat freshness in food industry, *Sensors Actuators B Chem.* 25 (1995) 797–800. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85177-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85177-1).
- [6] E.A. Baldwin, J. Bai, A. Plotto, S. Dea, Electronic Noses and Tongues: Applications for the Food and Pharmaceutical Industries, *Sensors* 11 (2011) 4744–4766. <https://doi.org/10.3390/s110504744>.
- [7] R. Moos, A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 401–413. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02041.x>.
- [8] J. An, K. Choi, B. Kang, R.-H. Baek, Curing defects in plasma-enhanced atomic layer deposition of Al₂O₃ by six methods, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 152 (2022) 107070. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107070>.
- [9] L. Siebert, N. Wolff, N. Ababii, M.-I. Terasa, O. Lupan, A. Vahl, V. Duppel, H. Qiu, M. Tienken, M. Mirabelli, V. Sontea, F. Faupel, L. Kienle, R. Adelong, Facile fabrication of semiconducting oxide nanostructures by direct ink writing of readily available metal microparticles and their application as low power acetone gas sensors, *Nano Energy* 70 (2020) 104420. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104420>.