

SCHIMBAREA SELECTIVITĂȚII PELICULELOR NANOSTRUCTURATE DE CuO DATORITĂ DOPĂRII

Nicolai ABABII, Vasile POSTICA, Vasilii CREȚU, Eugeniu LAZARI, Oleg LUPAN

Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: În această lucrare, este raportat efectul diferitor dopanți asupra performanței structurilor de senzori de gaze pe baza peliculelor nanostructurate de CuO care au fost sintetizate în soluții chimice apoase. Studiile de detectare a gazelor au fost efectuate prin investigarea răspunsului și selectivității structurilor de senzori. Probele de CuO pure au demonstrat o selectivitate bună la vapori de etanol, cu un răspuns de aproximativ 149%, în timp ce probele de CuO dopate cu Al au demonstrat un răspuns de aproximativ 175% față de hidrogen gaz și de asemenea o selectivitate mai înaltă.

Cuvinte cheie: oxid de cupru, dopare, senzor, nanomateriale, tratament termic.

1. Introducere

În ultimii ani, în scopul de a înlocui instrumentele analitice scumpe de detecție a gazelor, se efectuează investigarea diferitelor nanomateriale pentru elaborarea noilor tipuri de sisteme – nas electronic (e-nas) [1]. Senzorii pe bază de oxizi semiconductori sunt cei mai utilizați pentru acest tip de aplicații datorită costurilor reduse, dimensiunilor mai mici, răspunsului mai rapid și efectului senzor rezistiv. Pentru a detecta exact gazele țintă dintr-un amestec, apare necesitatea de elaborare a unui senzor extrem de sensibil și selectiv. Este cunoscut faptul că multe dintre materialele de detectare utilizate, cum ar fi ZnO, SnO₂, In₂O₃, au o sensibilitate încrucișată mai joasă la mai multe tipuri de gaze [2].

Controlul purtătorilor de sarcină în oxizii semiconductori este cunoscut ca o metodă eficientă de detectare a gazelor în nanomaterial, în special dirijarea răspunsului și selectivității [3]. Schimbarea selectivității senzorilor poate fi obținută prin diferite abordări. Cele mai populare metode sunt utilizarea unui catalizator, schimbarea temperaturii de operare (OPT), doparea oxizilor semiconductori sau o combinație a acestor metode. Lucrările anterioare [4] au demonstrat o schimbare a selectivității unei nano-panglici de MoO₃ la variația dimensiunilor și a valorilor temperaturii de operare (OPT).

În această lucrare, prezentăm efectul dopării cu donori și acceptori, cum ar fi Fe, Al, Ag, Zn, asupra proprietăților de detectare a gazelor, în special a selectivității, ale structurilor de senzori nanostructurați pe bază de oxid de cupru (CuO), depuse pe substrat de sticlă prin metoda chimică SCS.

2. Experimental

A. Creșterea peliculelor nanostructurate de CuO dopate cu metale

Creșterea peliculelor nanostructurate de CuO pure și dopate cu metale au fost realizate pe substrat de sticlă (dimensiuni de 76 mm × 26 mm × 1 mm). Procedura de curățare a substratului și procesul de sinteză prin metoda SCS au fost raportate în lucrarea noastră anterioară [5]. Pentru dopare cu Ag, Al, Zn și Fe, am adăugat soluții de AgNO₃, Al₂(SO₄)₃·18H₂O, ZnSO₄·7H₂O și Fe₂(SO₄)₃·7H₂O, în soluție complexă, respectiv.

B. Cercetarea probelor

Grosimea la toate probele studiate a fost în intervalul de 0.8 - 0.9 μm, măsurată în secțiune transversală cu ajutorul SEM. Probele de CuO nanostructurate pure și dopate cu metale au fost analizate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) instrument Carl Zeiss (7 kV, 10 μA). Analiza compozițională a eșantioanelor a fost realizată prin analiza EDX în combinație cu SEM.

3. Rezultate și discuții

A. Caracterizarea morfologică și chimică

Figura 1 (a) - (b) prezintă imagini SEM la diferite mărimi ale probelor de CuO pure după tratamentul termic în sobă la 650 °C timp de 30 min. În Fig. 1 (c) - (f) sunt prezentate imagini înregistrate la mărime mai mare ca și în cazul (b), doar pentru probele dopate, după cum urmează: (c) CuO: Ag, (d) CuO: Al, (e) CuO: Zn, (f) CuO: Fe. Aceasta demonstrează o uniformitate relativă a peliculelor nanostructurate, așa cum se poate vedea clar din Fig. 1. Conform observațiilor noastre experimentale, peliculele demonstrează o bună aderență la substratul de sticlă și sunt compuse din rețele interconectate ale nanocristalitelor. Distribuția neuniformă a

granulelor este ușor de identificat în imagini, Fig. 1. Pentru probele nedopate mărimea nanocristalitelor variază în intervalul 50 - 400 nm. O variație minoră în mărimea nanocristalitelor de CuO dopat poate fi observată în Fig.1, peliculele dopate sunt mai compacte, probabil datorită diferenței în razele ionice între Cu^{2+} (0.72 Å) și unul dintre dopanți (Ag^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} și Fe^{3+}) [6], precum și alte efecte, care duc la aglomerarea și coalescența nano-cristalitelor în timpul depunerii SCS [6]. Peliculele nanostructurate de CuO dopate cu Ag și Zn prezintă dimensiuni mai mici în intervalul 20 -100 nm, în timp ce pentru peliculele nanostructurate de CuO dopate cu Al și Fe mărimea lor este mai mare și este de aproximativ 50 - 200 nm. Dimensiunea cristalului este un parametru important pentru proprietățile de detectare a gazelor ale peliculelor de semiconductori oxizi. Dimensiunea mai mică a cristalitelor mărește raportul suprafață/volum, care conduce la un răspuns mai mare față de gaze, din cauza cantității mai mari de specii de oxigen adsorbiți pe suprafața semiconductoarelor oxizi și barierele de potențial dintre ele [6]. Analiza EDX a relevat impurități dopante de 1.8 wt.%Ag, 0.2 wt.%Al, 1.9 wt.% Zn și 0,8 wt.%Fe pentru peliculele de CuO:Ag, CuO:Al, CuO:Zn și CuO:Fe nanostructurate.

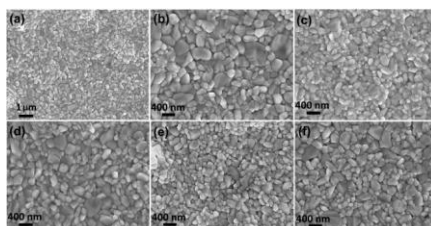


Figura 1. Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de oxid de cupru pure și dopate (a) mărirea cu $\times 10$ K a peliculelor de CuO pure; (b) mărirea cu $\times 20$ K a peliculelor de CuO pur; (c) CuO:Ag; (d) CuO:Al; (e) CuO:Zn; și (f) CuO:Fe.

B. Proprietățile de detectare a gazelor

Contactele metalice pe structurile de senzori au fost depuse în vid prin evaporarea Al printr-o mască cu configurație meandru. Lățimea spațiului liber meandru este de 1 mm. Măsurările sensibilității la gaze au fost efectuate folosind sistemul de testare raportat în lucrările noastre [7-8].

Răspunsurile la gaz au fost calculate prin expresia $S = ((R_{\text{aer}} - R_{\text{gaz}}) / R_{\text{aer}}) \cdot 100\%$, în cazul în care R_{aer} este rezistența în aer și R_{gaz} este rezistența în cazul unei expuneri la gaz. Toate structurile de senzori măsurate au răspunsuri comune pentru semiconductorii oxizi de tip *p*. Rezultatele privind răspunsul la gaz a senzorilor pe bază de CuO dopat la temperatura optimală de operare (OPT) sunt prezentate în Fig. 2. Senzorii au fost expuși la 100 ppm de H_2 gaz, vapori de etanol ($\text{EtOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) și metan CH_4 . Conform datelor experimentale, s-a constatat că peliculele de CuO pure au OPT optimă de 350 °C și un răspuns la gaz mai mare pentru vapori de etanol ($S \sim 149\%$), în timp ce răspunsul la hidrogen este de trei ori mai mic ($S \sim 51\%$), iar pentru CH_4 răspunsul la gaz este și mai mic ($\sim 34\%$). Selectivitatea peliculelor de CuO la vapori de etanol a fost raportată anterior [9,10]. Cu toate acestea, proprietățile de detectare a gazelor de CuO dopat sunt mai puțin studiate în literatura de specialitate. De exemplu, Kim și colaboratorii au reușit să majoreze semnificativ răspunsul senzorilor la NO_2 gaz prin doparea nanoparticulelor de CuO cu Cr [11].

În cazul nostru, pentru a studia proprietățile de detectare ale gazelor, peliculele nanostructurate de CuO au fost dopate cu Ag, Al, Zn și Fe. Prin doparea cu Ag, selectivitatea la vapori de etanol nu a fost modificată, dar temperatura optimală OPT a fost ridicată la 400 °C și răspunsul la etanol a fost micșorat la 110% (Fig. 2). În cazul dopării CuO cu Al și Zn, s-a observat schimbarea selectivității de la vapori de etanol la H_2 gaz (Fig. 2).

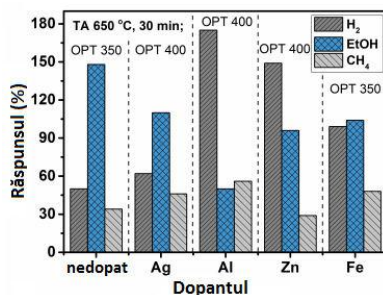


Figura 2. Răspunsul la gaze a structurilor de senzori bazate pe CuO nedopate și dopate, la temperatura de operare optimală OPT, față de tipul de dopant și gazul testat (H_2 , EtOH, CH_4);

Senzorii pe baza peliculelor nanostructurate de CuO dopate cu Al au demonstrat un răspuns mai înalt la H_2 gaz ($S \sim 175\%$) în comparație cu peliculele nanostructurate de CuO pure și dopate cu Zn ($S \sim 143\%$). De asemenea, am constatat că CuO dopat cu Al posedă o selectivitate mai ridicată la H_2 gaz. Temperaturile de

operare optime pentru CuO dopat cu Al și Zn sunt 400 °C, în mod similar și pentru CuO dopat cu Ag. În cazul CuO dopat cu Fe, răspunsurile la H₂ gaz (S~99%) și vapori de etanol (S~104%) sunt aproape de aceeași valoare, fără selectivitate semnificativă pentru oricare dintre gazele testate. Temperatura de operare (OPT) optimă de 350 °C pentru CuO nedopat este la fel și pentru CuO dopat cu Fe - OPT optimă nu a fost schimbată.

Figura 3a reprezintă răspunsul dinamic al senzorilor pe bază de CuO pur și dopat față de vapori de etanol la OPT optimă. După cum se poate observa, timpul de răspuns (τ_R) și timpul de recuperare (τ_F), ($\tau = |t_{90\%} - t_{10\%}|$), au fost mai mici pentru senzorul pe bază de CuO pur, de 6,5 s și 8,9 s, respectiv. În cazul probelor dopate, timpul pentru a ajunge la 90% din valorile de răspuns și de recuperare complet sunt mai mici. Pentru probele de CuO dopate cu Al și Fe, valorile τ_R sunt comparabile cu probele nedopate, în timp ce pentru probele dopate cu Ag și Zn valorile sunt aproximativ de două ori mai mici. Valoarea cea mai joasă a τ_F a fost observată pentru probele de CuO dopate cu Al. În Fig. 3b este prezentat răspunsul dinamic al senzorilor pe bază de CuO pur și dopat față de H₂ gaz la temperatura de operare optimă. Evident, în acest caz, valorile τ_R și τ_F sunt diferite față de detectarea vaporilor de etanol. În cazul probelor nedopate, valorile τ_R și τ_F sunt mai mici, demonstrând o performanță mai înaltă pentru senzorii de etanol. Pentru probele dopate cu Al și Ag, răspunsul τ_R este mai rapid și H₂ gaz decât pentru răspunsul la vapori de etanol, demonstrând performanța bună a senzorului pe bază de CuO dopat cu Al la H₂ gaz. Cu toate acestea, timpul de recuperare τ_F pentru aceste probe este relativ scăzut, de aproximativ 50s și 37,8s, respectiv, pentru CuO dopat cu Ag și Al.

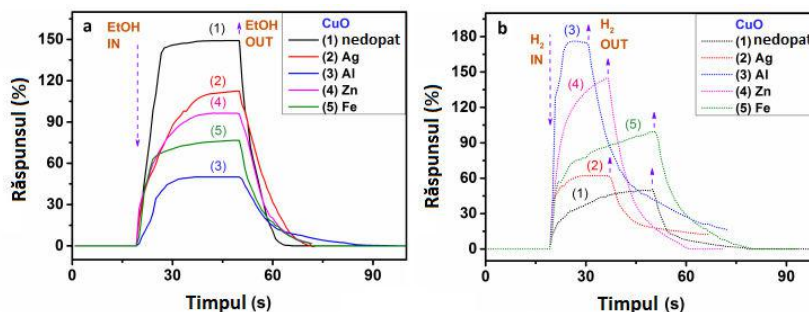
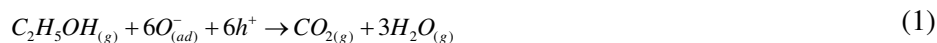


Figura 3. Răspunsurile dinamice la: (a) vapori de etanol; și (b) H₂ gaz, ale senzorilor pe bază de pelicule nanostructurate de CuO nedopate și dopate cu contact meandru pe suprafață.

C. Mecanismul de detectare a gazelor propus pentru probele cercetate

Mecanismul de detectare a gazelor pentru semiconductori de tip p diferă de semiconductori de tip n din cauza comportamentului conducției semnificativ diferite [12]. La temperaturi ridicate de operare (> 150 °C) sunt adsorbite specii de oxigen atomice pe suprafața CuO: $1/2O_{2(g)} \rightarrow O_{(ad)} \rightarrow O_{(ad)}^- + h^+$ [13]. În rezultat, pe suprafața CuO, după adsorbția și ionizarea oxigenului, ec.(1), regiunea îmbogățită de goluri (HAL) este formată cu rezistența mai scăzută. În structura formată din nanocristalite, conducția electrică va avea loc prin regiunea (HAL). Prin expunerea la vapori de etanol și H₂ gaz a structurilor de senzori, care au demonstrat un răspuns mai mare la gaze în funcție de tipul de dopant, pot să apară următoarele reacții [14]:



4. Concluzie

În această lucrare, peliculele nanostructurate de CuO pure și dopate au fost sintetizate prin metoda SCS pe un substrat de sticlă pentru cercetarea sensibilității la gaze. A fost demonstrată o schimbare controlată a selectivității la gaze a senzorilor pe bază de CuO de tip p dopați cu acceptori și donori. Probele de CuO pure au arătat o selectivitate înaltă la vapori de etanol cu S~149%. La doparea peliculelor cu Ag a fost observată o scădere a sensibilității și prin doparea cu aluminiu, selectivitatea a fost schimbată de la vapori de etanol la H₂ gaz cu un răspuns S~175%. Schimbarea selectivității la H₂ gaz a fost observată în cazul dopării cu Zn²⁺. A fost propus mecanismul de detectare a gazelor pentru astfel de structuri de senzori.

REFERINȚE

1. N. El Barbri et al, *Building of a metal oxide gas sensor-based electronic nose to assess the freshness of sardines under cold storage*. Sens. and Actuat. B 128, 2007, pp.235-244 DOI [10.1016/j.snb.2007.06.007](https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.06.007).
2. J. Liu et al, *Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials*. Adv. Mater. 17, 2005, pp. 764-767 DOI 10.1002/adma.200400993.
3. L. Chow et al, *Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response*. Sens. and Actuat. A 189, 2013, pp. 399-408 DOI [10.1016/j.sna.2012.09.006](https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.09.006).
4. O. Lupan et al, *Versatile Growth of Freestanding Orthorhombic α -Molybdenum Trioxide Nano- and Microstructures by Rapid Thermal Processing for Gas Nanosensors*. J. of Phys. Chem. C 118, 2014, pp. 15068-15078 DOI 10.1021/jp5038415.
5. V. Crețu et al, *Cercetarea Proprietăților Senzoriale ale Peliculelor Nanocristaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$* . 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, 2014, pp. 106-109.
6. N. L. Tarwal et al, *A Selective Ethanol Gas Sensor Based on Spray-Derived Ag-ZnO Thin Films*. J. of Mater. Sci. 48, 2013, pp. 48:7274-7282 DOI 10.1007/s10853-013-7547-7.
7. O. Lupan et al, *A Single ZnO Tetrapod-based Sensor*. Sens. and Actuat. B 141 (2), 2009, pp. 511-517 DOI [10.1016/j.snb.2009.07.011](https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.011).
8. L. Chow et al, *FIB fabrication of ZnO nanotetrapod and cross sensor*. Phys. Status Solidi B 247:1628-1632, 2010, DOI 10.1002/pssb.201090013.
9. D. Barreca et al, *Chemical vapor deposition of copper oxide films and entangled quasi-1D nanoarchitectures as innovative gas sensors*. Sens. and Actuat. B 141, 2009, pp. 270-275 DOI [10.1016/j.snb.2009.05.038](https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.05.038).
10. O. Lupan, N. Ababii et al, *Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases*. Sensors And Actuators B: Chemical, 224C, 2016, pp. 434-448.
11. K. M. Kim et al, *Selective Detection of NO_2 Using Cr-Doped CuO Nanorods*. Sensors, 12, 2012, pp. 8013-8025.
12. H. J. Kim et al, *Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview*. Sens. and Actuat. B, 192, 2014, pp. 607-627 DOI [10.1016/j.snb.2013.11.005](https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005).
13. A. Cruccolini et al, *Gas adsorption effects on surface conductivity of nonstoichiometric CuO*. Sens. and Actuat. B, 98, 2004, pp. 227-232 DOI [10.1016/j.snb.2003.10.012](https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.10.012).
14. Y. H. Choi et al, *H_2 and C_2H_5OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route*. Sens. and Actuat. B, 178, 2004, pp. 395-403 DOI [10.1016/j.snb.2012.12.096](https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.096).