

PROPRIETĂȚILE SENZORILOR DIN ZnO DOPAT CU Au LA DIFERITE TEMPERATURII DE OPERARE

Artiom PODMOGHILNII^{1*}, Cristian LUPAN²

¹ 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

² 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: Podmoghilnii, Artiom, artiom.podmoghilnii@mib.utm.md

Rezumat. În această lucrare sunt expuse rezultatele experimentale obținute de la cercetarea structurilor senzor de ZnO:Au la diferite temperaturi de operare. Aceste rezultate au fost obținute din cercetarea senzorului la gazele H₂ și CH₄ cu concentrații de 100 ppm, demonstrând răspunsuri de S(H₂) = 180 și S(CH₄) = 75, respectiv.

Cuvinte cheie: Temperatura de operare, ZnO, ZnO:Au, senzor, CH₄

Introducere

Necesitatea fabricării noilor senzori care ar lucra la temperatura camerei a venit din necesitatea detectării rapide a gazelor periculoase, explozibile și a diferitor compuși periculoși [1]. Datorită raportului ridicat dintre suprafață și volum și cristalinitate, nanostructurile unidimensionale (1-D) de oxid semiconductor, cum ar fi nanofilele, nanocurelele, nanofibrele și nanotuburile, au atras un mare interes față de integrarea lor în dispozitive de detectare de o înaltă performanță, dar și în nanodispozitive. O atenție deosebită a fost acordată dispozitivelor bazate pe nanostructuri individuale 1-D datorită oportunității lor unice de a dezvolta sensibilitate ridicată la temperatura camerei, fiind unul dintre cei mai buni candidați pentru realizarea senzorilor de gaz ultrasensibili cu consum de energie ultra-redus [2]. Senzorii pe bază de ZnO:Au sunt importanți în detectarea amestecurilor de gaze explozibile, de aceia cercetarea acestora este importantă [2]. În continuare sunt expuse tehnologia de obținere și caracteristicile nanostructurilor din ZnO dopate cu Au.

Partea experimentală

Nanofirele de ZnO:Au au fost obținute prin depunere chimică folosind un substrat de sticlă. Soluția de creștere a fost facută din clorura de zinc (ZnCl₂), hidroxid de sodiu și oxigen pompat la nivelul de saturatie. Concentrația de HAuCl₄ în soluția de creștere a variat de la 0.1 la 1.0 μM pentru a investiga efectul de dopare a nanostructurilor. După depunere probele au fost uscate la 150 °C [1].

Rezultate și discuții

În figura 1 sunt reprezentate imaginile SEM ale peliculelor de ZnO dopate cu Au, unde se observă clustere din nanomaterial cu formă granulară și nanofire. Granulele interconectate de pe pelicula nanostructurată depusă reprezintă un avantaj în aplicații senzoriale datorită raportului mare suprafață/volum.

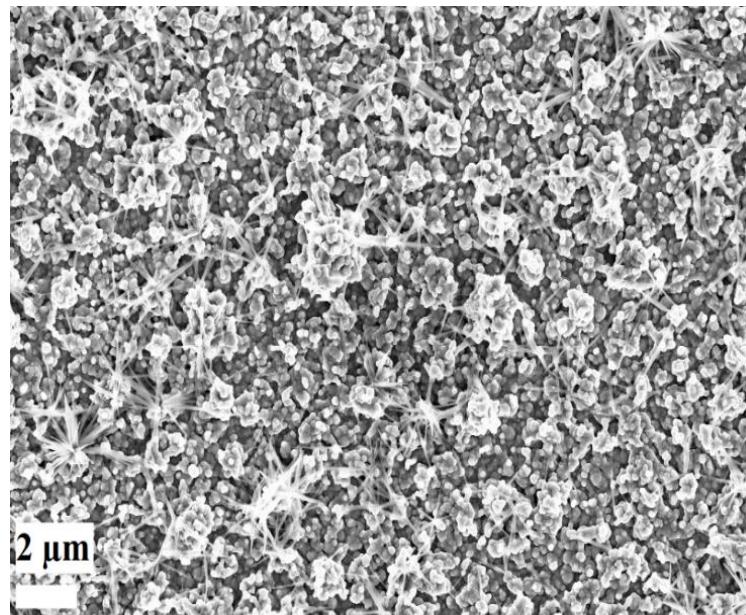


Figura 1. Imaginea SEM a depunerii nanostructurate de ZnO dopate cu Au.

În continuare sunt cercetate proprietățile senzoriale a ZnO:Au tratat termic integrat direct în structura senzor. Răspunsul la gaz (S) a fost calculat prin raportul curenților electrici măsuiați la expunerea la gaz (I_{gaz}) a peliculei integrate în senzor în camera de test și la expunerea în aer (I_{aer}):

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

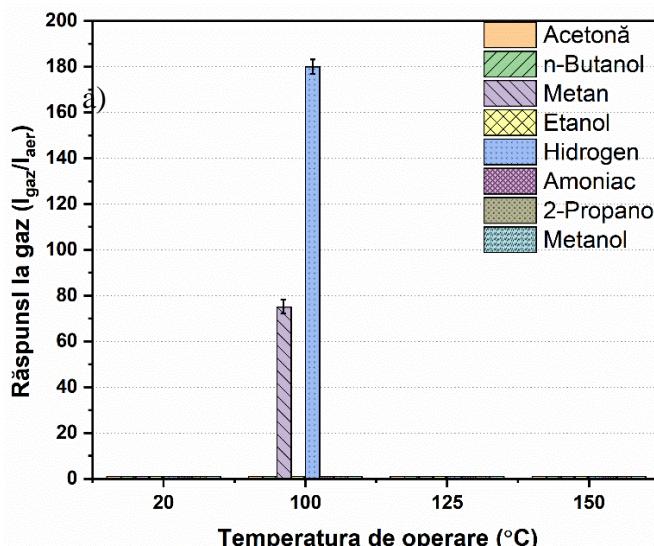


Figura 2. Răspunsul senzorului la aplicarea H_2 și CH_4 gaz.

După cum se observă, răspunsul la H_2 este de ~2.4 ori mai mare decât la CH_4 la temperatura de operare de 100°C.

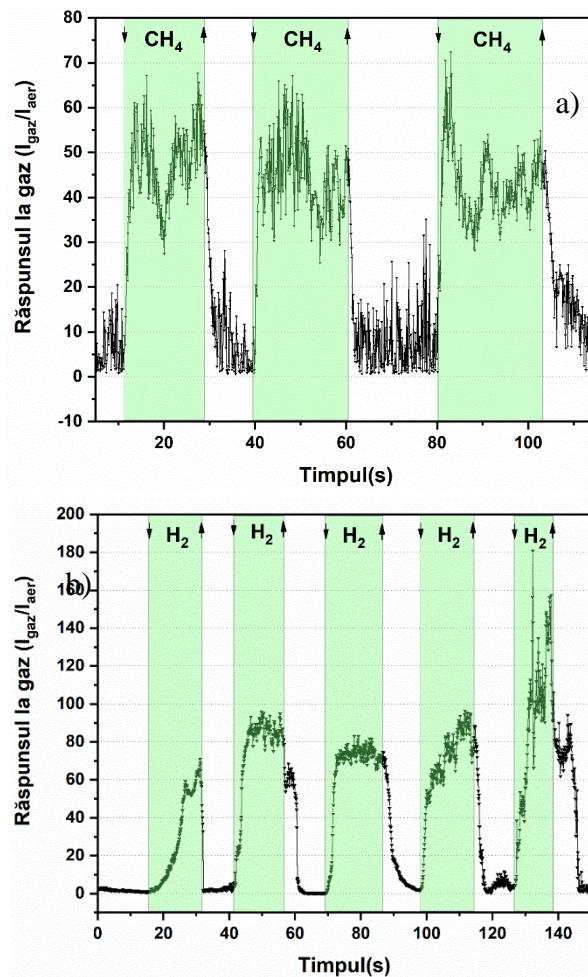


Figura 3. a) Răspunsul dinamic la aplicarea metanului cu concentrația 100 ppm la temperatura de 100°C. b) Răspunsul dinamic la aplicarea hidrogenului cu concentrația de 100 ppm la temperatura de 100°C

Răspunsul dinamic la metan (CH_4) cu concentrația de 100 ppm la temperatură de 100°C este prezentat în figura 3a, cu valoarea de răspuns $S=75$. Timpul de răspuns este 1.3-2 secunde, iar timpul de recuperare 2-2.25 secunde. În figura 3b este prezentat răspunsul dinamic la hidrogen (H_2) cu valoarea de răspuns $S=180$ la concentrația de 100 ppm la temperatură de operare 100°C. Acești parametri depind la rîndul lor de rezistența senzorului și respectiv de curentul inițial.

Răspunsul (S) a senzorului depinde direct de diametrul și lungimea nanofirului. Acest fapt explică influența directă a acestor parametri asupra rezistenței senzorului. Pentru optimizarea lor este necesar modificat morfologia nanostructurilor.

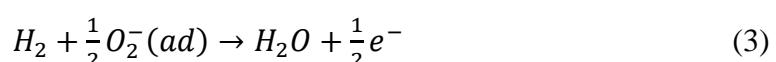
Mecanismul de sesizare se explică precum urmează: la expunerea în aer la temperatură de lucru, speciile de oxigen sunt adsorbite de suprafața nanofirelor prin captarea electronilor liberi din banda de conductie [1].

În prezența aerului, diferite specii de oxigen sunt adsorbite de către suprafața nanofirului ZnO , prin captarea electronilor liberi din banda de conductie:



Acest lucru duce la formarea unei regiuni cu rezistență electrică ridicată la suprafața nanofirului.

În timpul expunerii la hidrogen, moleculele acestuia sunt oxidate de către oxigenul adsorbit după cum urmează:



Electronii eliberați vor contribui la mărarea canalului de conductie [1].

Concluzii

În urma efectuării cercetărilor au fost obținute date utile, care pot fi utilizate pentru fabricarea senzorilor de gaze în scopuri industriale și casnice. Reieșind din graficele obținute putem deduce că acești senzori au cea mai mare sensibilitate la 100 de grade Celsius. Răspunsul senzorului depinde de metoda de prelucrare, material și diametrul nanoparticulelor. Senzorii investigați arătată un răspuns la 2 gaze: H₂ (S = 180) și CH₄ (S = 75) și este selectiv față de alte gaze.

Mulțumiri. Podmoghilnii Artiom 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 stagiu 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, J. SU, F. LABAT, I. CIOFINI, H. CAVERS, R. ADELUNG, O. POLONSKYI, F. FAUPEL, L. KIENLE, B. VIANA, T. PAUPORTE. Low-Temperature Solution Synthesis of Au-Modified ZnO Nanowires for Highly Efficient Hydrogen Nanosensors. In: *ACS Applied Material & Interfaces*, 2019, 11, 32115-32126.
2. O. LUPAN, V. POSTICA, T. PAUPORTE, B. VIANA, M. TERASA, R. ADELUNG. Room temperature gas nanosensors based on individual and multiple networked Au-modified ZnO nanowires. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 299, 126977