

# EPECTELE FUNCȚIONALIZĂRII SUPRAFETEI NANOSTRUCTURILOR DE OXID DE ZINC ASUPRA PERFORMANTELOR SENZORIALE

*Crețu Vasilii*

*Universitatea Tehnică a Moldovei*

## INTRODUCERE

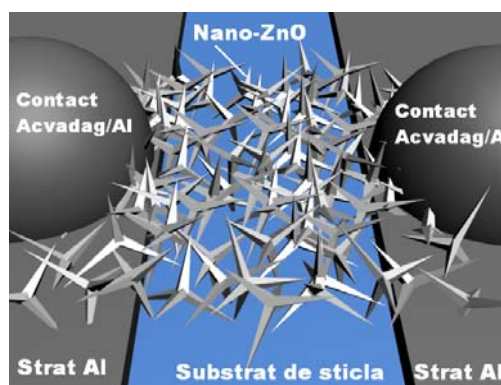
Materialele nanostructurate de oxizi semiconductori au atras atenția grupurilor de cercetători, datorită dependenței proprietăților fizico-chimice față de morfologia lor [1]. Nanostructurile de oxizi semiconductori sunt promițătoare pentru aplicații ca senzorii de gaze. Corespunzător așteptărilor, acestea prezintă performanțe mult mai bune decât materialele în volum raportate anterior [2-3]. Monitorizarea continuă a gazelor inflamabile sau dăunătoare în industrie, sisteme biomedicale sau sisteme de combustie, devin un factor din ce în ce mai important prin creșterea cerințelor față de securitate, durabilitate și renovabilitate. Printre diversele tipuri de senzori elaborați pentru detectarea gazelor menționate mai sus, senzorii de gaze chemorezistivi au fost investigați intens, datorită utilizării lor mai simple și a costului potențial mai redus. [1-5]

În acest context, oxidul de zinc (ZnO) este un material cu un potențial mare în utilizare, având conductibilitatea de tip-n și lățimea benzii interzise (3.37 eV la 300 K pentru materiale de volum) [1]. ZnO a fost studiat intens în ultima perioadă, ca material de bază pentru diverse aplicații moderne, în special pentru aplicații de senzor.[2-7] Problema majoră a aplicațiilor senzoriale este selectivitatea și reglarea sensibilității acestor structuri față de diferite gaze. În lucrarea dată a fost rezolvată problema selectivității senzorilor pe baza de nanostructuri de ZnO, prin aplicarea funcționalizării suprafeței lor cu metale nobile.

## 1. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Nanostructurile de oxid de zinc pur au fost sintetizate conform lucrărilor anterioare [4-5]. Nanostructurile obținute sub formă de rețea au fost îndepărtate de la o masă de nanomaterial mai mare, apoi au fost amplasate pe un substrat cu suprafața izolatoare, apoi fixate cu pastă conductoare (Figura 1). Partea de mijloc a rețelei a fost acoperită cu o mască de 3 mm lățime. Construcția obținută a fost instalată în vid înalt ( $10^{-5}$ Pa) și s-a depus o peliculă de aluminiu la temperatura suportului de 150 °C. În

rezultat s-a obținut o rețea de nanostructuri contactate cu aluminiu la marginile neacoperite de masca metalică, precum este ilustrat în figura 1. Contactul electric este asigurat de către pasta conductoare și de către aluminiul depus atât pe suprafața neprotejată a rețelei de nanostructuri, cât și pe suprafața izolatoare a substratului.



**Figura 1** Structura schematică a senzoriului pe bază de rețea din nanostructuri de ZnO contactată cu aluminiu pe un substrat izolator

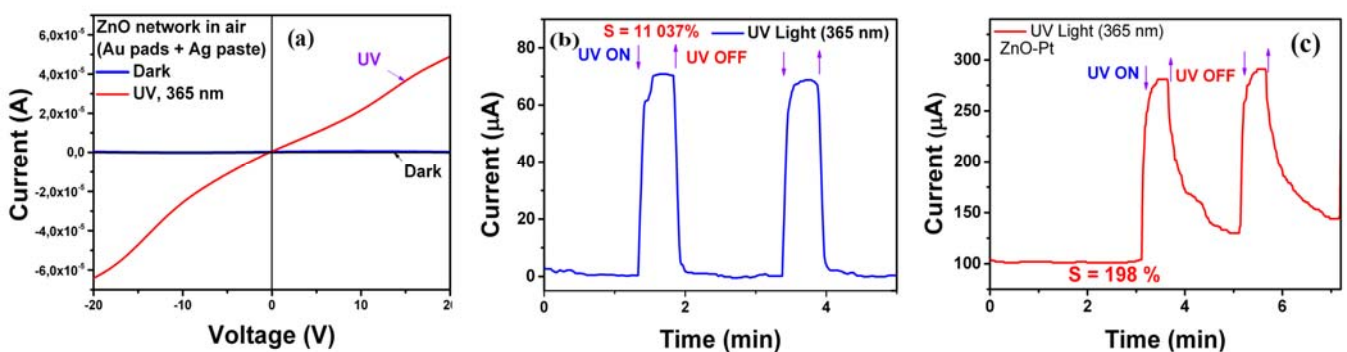
O altă metodă elaborată constă în amplasarea rețelei de nanostructuri pe o suprafață izolatoare (sticlă) cu contacte de aur deja depuse (distanța dintre contacte de 100  $\mu$ m) și alipirea ulterioară a rețelei de ZnO la acestea cu ajutorul pastei de argint. Funcționalizarea a fost realizată prin depunerea în vid într-un timp foarte scurt (5-15s) la temperatura camerei, a unei cantități mici de metal nobil (aur sau platină) pe suprafața rețelei de nanostructuri, astfel încât se depun doar nanopuncte de metal. Curentul electric prin probă a fost măsurat în dependență de aplicarea pe suprafața senzoriului a gazului de test și se efectuează cu ajutorul dispozitivului Agilent U2722A conectat la calculator. Nanorețelele funcționalizate au fost cercetate în calitate de senzori pentru diferite gaze: vapori de amoniac ( $\text{NH}_3$ ), vapori de acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), vapori de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), la diferite temperaturi de operare, în special, au fost alese temperaturile optime de lucru de 300 °C și 400 °C în baza lucrărilor experimentale anterioare. De asemenea nanorețelele au fost cercetate în calitate de senzori de radiație ultravioletă cu lungimea de undă de 365 nm (puterea de 5-10  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ).

## 2. REZULTATE

În această lucrare au fost investigate răspunsul la gaz și selectivitatea nanostructurilor de oxid de zinc funcționalizate cu aur și cu platină. De asemenea, au fost cercetate timpii de răspuns și de recuperare la aplicarea diferitor gaze pentru temperatura de operare a structurii senzor de 300 °C și 400 °C. Răspunsul structurilor senzori la gaz este dat de schimbarea valorii curentului electric, care trece prin proba plasată în aer uscat și trecerea lui în cazul aplicării gazului de test. Pentru funcționalizarea cu platină și aur a fost folosită metoda pulverizării la curent continuu. Timpul de depunere în scopul realizării funcționalizării cu platină a fost de 5 secunde. Pentru depunerea nanopunctelor din aur timpul de funcționalizare a fost de 15 secunde. Ulterior probele cu ambele tipuri de funcționalizare au fost tratate termic la 400 °C timp de 5 minute în scopul activării nanostructurilor.

În figura 2 (a) este prezentată caracteristica curent-tensiune a structurii senzor pe baza de nano-ZnO la întuneric și la iluminarea cu radiație ultravioletă cu lungimea de undă de 365 nm. Conform graficului obținut (Fig 2 (a)), putem afirma că contactele primite sunt quasi-ohmice. Comparând valoarea rezistenței în întuneric cu cea a rezistenței la iluminare a senzorului, putem afirma că structura poate fi folosită într-o aplicație de detector UV. În urma iluminării rețelei de nanostructuri cu radiație ultravioletă (365 nm), la temperatura camerei, se observă un salt foarte mare a curentului electric care trece prin structura dată (figura 2(b)). Răspunsul la radiație ultravioletă a fost determinat conform formulei:

$$S = (I_{UV} - I_{dark}) / I_{dark} * 100\%$$



**Figura 2.** (a) Caracteristica curent-tensiune la întuneric și la iluminare cu radiație ultravioletă (365 nm) a senzorului de nanostructuri ZnO cu contacte de aur. (b) Variația curentului în funcție de timp care demonstrează răspunsul senzorului la iradierea cu lumină ultravioletă cu lungimea de undă de 365 nm la temperatura camerei. (c) Variația curentului în funcție de timp care demonstrează răspunsul senzorului funcționalizat cu platină la lumina ultravioletă 365 nm la temperatura camerei.

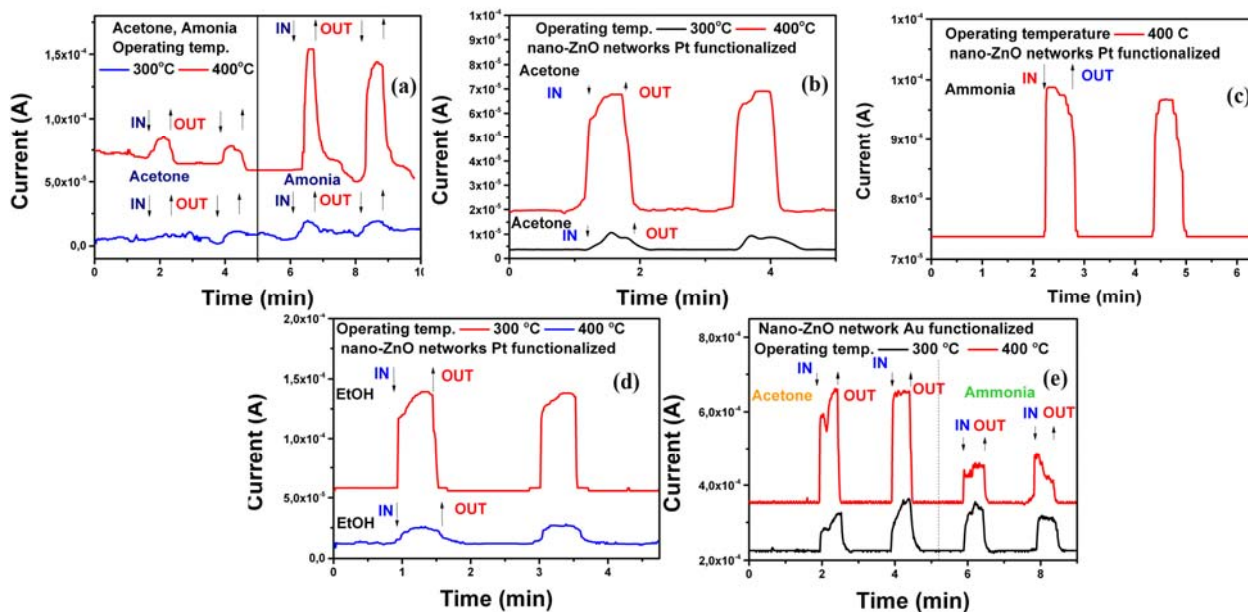
unde  $I_{UV}$ -curentul la radiație UV,  $I_{dark}$ -curentul la întuneric a structurii senzor.

Se poate de afirmat că nanostructurile de oxid de zinc prezintă un interes major pentru elaborarea detectorilor de radiație ultravioletă, deoarece răspunsul lor este de 11037%, ceea ce este mult mai performant ca cele anterior raportate[1,5].

În urma funcționalizării nanostructurilor de oxid de zinc cu platină, răspunsul lor la ultraviolet se modifică. Precum este arătat în figura 2 (c) răspunsul este de aproximativ 198%, totodată curentul de întuneric crește la 100μA, iar timpul de recuperare devine mult mai mare. Acest fapt este cauzat de interacțiunea nanoparticulelor de platină cu nano-structurile, în urma căruia se modifică lărgimea canalului de conducție și în rezultat a curentului electric prin rețeaua de nanostructuri. Astfel pot fi integrate mai simplu în circuit.

În figura 3(a) este prezentat răspunsul la gaz a structurii senzor de ZnO cu contacte de aluminiu depuse în instalația VUP-4. Senzorii au demonstrat un răspuns relativ înalt la vapori de amoniac cu un răspuns de ~129 % și ~174 % la temperatura de operare de 300 °C și 400 °C, respectiv. În același timp, răspunsul la vapori de acetonă este mai inferior, demonstrând o selectivitate mai înaltă la vapori de amoniac. Astfel, putem face concluzia că nanostructurile nefuncționalizate de oxid de zinc au temperatura optimală de operare de 400 °C cu selectivitatea mai mare la vapori de amoniac.

În figura 3 (b) sunt prezentate rezultatele măsurărilor nanostructurilor funcționalizate cu nanoparticule de platină și cu contacte de aur. Se poate observa creșterea semnificativă a răspunsului la acetonă în urma funcționalizării cu platină, demonstrând un răspuns de ~194 % și ~312 % la temperatura de operare de 300 °C și 400 °C, respectiv. În același timp, răspunsul la vapori de amoniac a scăzut considerabil de la ~174 % la ~45



**Figura 3.** Variația curentului în funcție de timp la temperaturile de operare 300°C și 400°C, care demonstrează răspunsul la gaz a structurii senzorii: (a) ZnO pur cu contacte de aluminiu la vapori de acetona și de amoniac; (b) funcționalizat cu platină la vapori de acetona cu contacte de aur; (c) funcționalizat cu platină la vapori de amoniac cu contacte de aur; (d) funcționalizat cu platină la vapori de etanol cu contacte de aur; (e) funcționalizat cu aur la acetona și amoniac cu contacte de aluminiu.

%, aproximativ de 4 ori (Figura 3(c)). Pentru vaporii de etanol nu s-a observat un răspuns detectabil nici la o temperatură de operare folosită în cadrul măsurărilor. Astfel, putem afirma că funcționalizarea cu particule de platină majorează răspunsul senzorilor la vaporii de acetona și micșorează răspunsul la vaporii de amoniac, demonstrând posibilitatea de control a selectivității senzorilor pe bază de nanostructuri de ZnO.

În cazul funcționării cu nanoparticule de aur, se poate observa apariția răspunsului la vaporii de etanol (~77 %) cu temperatura optimală de operare 400 °C (Figura 3(d)). În Figura 3(e) sunt prezentate datele pentru măsurările la vaporii de acetona și amoniac. Se poate observa că răspunsul la amoniac este de ~47 % (la temperatura optimală de operare 300 °C), iar la acetona răspunsul este de ~88 % (la temperatura optimală de operare 400 °C), demonstrând un răspuns comparabil cu cel la vaporii de etanol. Astfel, prin funcționalizarea structurilor de ZnO cu nanoparticule de aur, prin metoda descrisă în această lucrare, nu este posibil controlul selectivității la gazele testate.

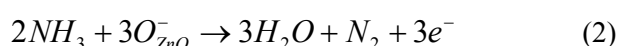
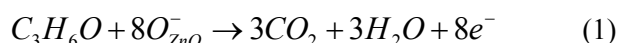
#### **Mecanismul propus de detectare a luminii UV și a vaporilor de etanol, amoniac și acetona**

La expunerea structurii senzor pe bază de nanostructuri de ZnO în aer, speciile de oxigen se vor adsorbi la suprafața nanostructurii de ZnO. În dependență de temperatura de operare, se produce ionosorbția speciilor de oxigen ( $O_2^-$ ,  $O^-$  sau  $O^{2-}$ ). [5] La temperaturi relativ scăzute (>150 °C) predomină

speciile moleculare de oxigen ( $O_2^-$ ). Acestea captează electronii liberi din material conform reacției  $O_{2(g)} + e^- \rightarrow O_{2(ad)}^-$ . Astfel, la suprafața nanostructurilor se formează un strat epuizat de electroni, cu o conductibilitate scăzută în comparație cu partea centrală a nanostructurilor. După funcționalizarea cu aur sau platină a suprafeței nanostructurilor, rezistența senzorului se mărește, din cauza proprietăților catalizatoare ale acestora, care duc la intensificarea adsorbției oxigenului la suprafața nanostructurii. La iradierea suprafeței nanostructurilor cu lumina ultravioletă (365 nm), are loc absorbția fotonilor de lumină în nanomaterial și se generează perechi electron-gol [ $h\nu \rightarrow h^+ + e^-$ ]. Golurile fotogenerate migrează la suprafața nanostructurilor, unde are loc recombinarea cu electronii care sunt captați de către moleculele de oxigen adsorbite, iar electronii liberi contribuie la mărirea curentului prin nanostructuri. Electronii se acumulează treptat în timpul iluminării pînă se ajunge la un echilibru al desorbției și readorbției moleculelor de oxigen, rezultînd o creștere treptată pînă la saturație a curentului prin probă [6]. Cu toate că golurile recombină rapid cu electronii, după deconectarea radiației UV (Fig.2(b)), totuși rămîn încă electroni liberi în nanocristalitele de oxid de zinc. Cu timpul, moleculele de oxigen din nou se adsorb pe suprafața și capturează acești electroni, ceea ce rezultă în micșorarea lentă a curentului electric [6]. Pentru nanostructurile de ZnO funcționalizate cu Au sau

Pt, eficiența absorbției luminii poate fi majorată prin împrăștierea luminii induse de nanoparticulele de aur și platină.

Pentru detectarea vaporilor se folosesc temperaturi de operare relativ înalte (300°C-400 °C), pe suprafața nanostructurilor de ZnO va predomina adsorbția speciilor atomice de oxigen. La expunerea senzorului într-un mediu de gaz reducător, precum vaporii de amoniac, de etanol sau de acetonă, are loc interacțiunea între moleculele de gaz și oxigenul adsorbit la suprafață. Pentru moleculele de acetonă, amoniac și etanol au loc următoarele reacții [7-9]:



În cazul nanostructurilor funcționalizate cu Pt și Au, datorită cantității mai mari de specii de oxigen adsorbite, rezistența în aer a senzorului se va majora. Răspunsul senzorului este dat de relația  $S=R_a/R_g$  (unde:  $R_a$ -rezistența senzorului în aer,  $R_g$ -rezistența senzorului la expunerea în atmosferă de gaz), răspunsul pentru senzorii pe bază de nanostructuri funcționalizate va fi mai mare.

### 3. CONCLUZII

În această lucrare au fost elaborați și cercetați senzori pe bază de rețele de nano-ZnO. A fost demonstrată posibilitatea de control a sensibilității și selectivității senzorilor cu ajutorul funcționalizării suprafeței nanostructurilor cu metale nobile (Au și Pt). Structurile nefuncționalizate, prezintă inițial o selectivitate mai înaltă la vaporii de amoniac (~174%). În urma funcționalizării cu Pt a fost posibilă modificarea selectivității la acetonă, prin micșorarea considerabilă a răspunsului la vaporii de amoniac (aproximativ de 4 ori) și mărirea răspunsului la vaporii de acetonă (~312%). În cazul funcționalizării cu Au, a fost observat un răspuns mai înalt față de vaporii de acetonă în comparație cu vaporii de amoniac la temperatura de operare de 400 °C. În lucrarea dată a fost rezolvată problema selectivității senzorilor de acetonă pe baza de nanostructuri de ZnO, prin aplicarea funcționalizării suprafeței lor cu nanopuncte din Pt.

#### CONTRIBUȚII/MULȚUMIRI

Cercetările expuse în lucrarea dată au fost susținute financiar de AȘM prin Proiectul

Instituțional 45inst-15.817.02.29A la UTM și de STCU prin Granturile 5833 și 5989. Autorul aduce mulțumiri pentru colaborare și suport prof. univ. dr. hab Lupan Oleg și domnului lector asistent Postica Vasile de la Catedra MIB, UTM, Moldova.

#### Bibliografie

- 1. Tiginyanu I.M., Lupan O., Ursaki V.V., Chow L., Enachi M.** Nanostructures of Metal Oxides. *Comprehensive Semiconductor Science & Technology (SEST)// Encyclopedia - edited by S. Wood, R. Fornari, and Hiroshi Kamimura, p. 396-479, 2011.*
- 2. Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Ono L.O., Roldan Cuenya B., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Sontea V., Schulte A.** Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response// *Sensor. Actuat. A 189, p. 399, 2013.*
- 3. Lupan O., Chai G., Chow L.** Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod// *Microelectronic Eng. 85, p. 2220-2225, 2008.*
- 4. Lupan O., Chow L., Chai G., Roldan B., Naitabdi A., Schulte A., Heinrich H.** Nanofabrication and characterization of ZnO nanorod arrays// *Materials Science and Engineering, B 145 p. 57, 2007.*
- 5. Lupan O., Chow L., Chai G.** A single ZnO tetrapod-based sensor// *Sensors and Actuators B 141 p. 511-517, 2009.*
- 6. Zhou J., Gu Y., Hu Y., Mai W., Yeh P., Bao G., Sood A. K., Polla D. L., Wang, Z. L.** Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization// *Applied Physics Letters 94, p.2230-2238, 2009.*
- 7. Al-Hardan N.H., Abdullah M.J., Ahmed N.M., Yam F.K., Abdul Aziz A.** UV photodetector behavior of 2D ZnO plates prepared by electrochemical deposition, *Superlattice and Microstructures 51 p. 765-771, 2012.*
- 8. Wagh M.S., Jain G.H., Patil D.R., Patil S.A., Patil L.A.** Modified zinc oxide thick film resistors as NH3 gas sensor *Sensors and Actuators B 115 p. 128-133, 2006*
- 9. Chia-Ming Chang, Min-Hsiung Hon. Ing-Chi Leu.** Improvement in CO sensing characteristics by decorating ZnO nanorod arrays with Pd nanoparticles and the related mechanisms, *RSC Advances, p. 2469-2475, 2012*