

EFECTELE FORMĂRII NANO-HETEROJOCȚIUNILOR NON-PLANARE A OXIZILOR DE TITAN ȘI ZINC ASUPRA SELECTIVITĂȚII SENZORIALE

N. MAGARIU¹, M. ULFA², A. SEREACOV¹

¹Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

²Universitatea PSL, Chimie ParisTech, Institutul de Cercetări Chimice din Paris IRCP, Paris, Franța.

Abstract: Problema poluării aerului este una globală. În lucrarea dată am studiat caracteristicile structurilor senzori în baza oxidului de zinc dopați cu argint și cu paladiu. Aceste structuri de senzori au fost testate la concentrații mici de hidrogen și etanol. S-a studiat care este răspunsul la ambele gaze, pentru determinarea celui mai bun material senzor, la fel a fost determinată care este cea mai mică temperatură de operare. În lucrare este prezentată caracteristica dinamică la gaz pentru a verifica dacă senzorul elaborat are același răspuns la gaz după un anumit interval de timp, apoi sunt prezentați timpii de răspuns și de recuperare calculați pînă și după aplicarea gazului de test.

Cuvinte-cheie: senzor de gaz, oxid de titan, oxid de zinc, heterojoncțiuni.

Introducere

Cercetătorii din diferite țări caută cele mai bune mijloace pentru a preveni poluarea. Pentru depistarea gazelor eliminate în atmosferă se folosesc diferite dispozitive și abordări tehnice. Multe dispozitive au la bază pentru funcționare încorporați senzori de gaze, care pot detecta diferite specii, precum CO, CO₂, etanolul, amoniacul și multe alte specii de gaze periculoase sau nocive. Astfel pentru depistarea vaporilor și a gazelor respective se elaborează senzori de gaze care sunt compuși din diverse materiale, inclusiv și din diferiți semiconductori și oxizi. Oxidul de zinc este un semiconductor de tip *n* care are lățimea benzii interzise între 3,1-3,3 eV [1]. Pentru modificarea benzii interzise la producerea oxidului de zinc se folosesc diferite impurități precum oxidul de titan, paladiu [2], argint, cadmiu, europiu, fier și alte materiale. Cel mai important avantaj al ZnO constă în faptul că substraturile de ZnO sunt comercializate și sunt acum în uz curent. ZnO a atras atenția și pentru producerea de tranzistori cu strat subțire. Datorită abilității de a fi depus pe substraturi flexibile și mobilităților sale superioare celor obținute prin tehnologiile bazate pe semiconductoare organice. Prin doparea cu Mn sau cu metale de tip 3D, ZnO devine un material interesant și adecvat utilizării în producerea dispozitivelor spintronice [5]. Proprietățile optice ale oxidului de titan, care determină caracteristicile fotocatalitice depind și de proprietățile structurale ale acestuia, de aceea studierea proprietăților structurale reprezintă un aspect important în investigarea acestui tip de material [3]. În dependență de lățimea benzii interzise a oxidului de titan se cunosc 3 tipuri de forme ale oxidului de titan: anatase, rutil și brookit [4]. În această lucrare sunt cercetate caracteristicile structurilor senzori în baza oxidului de zinc dopat cu impurități de argint și paladiu. La fel sunt investigate și efectele formării nano-heterojoncțiunilor non-planare a oxizilor de titan și zinc asupra selectivității senzoriale.

I. Experimental

Una din cele mai simple și eficiente metode de elaborare a oxidului de zinc este metoda sintezei din soluții chimice (SCS) care permite de a crește destul de eficient semiconductorii oxidici puri și dopați cu impurități conform literaturii de specialitate [6, 7]. Sticla-substrat pe care s-a depus oxidul de zinc a fost curățată preventiv, apoi a fost sensibilizată în soluție de SnCl₂·2H₂O/HCl. Reagenții inițiali pentru formarea soluției complexe sunt sulfatul de zinc care a fost folosit ca precursor cationic și hidroxid de sodiu. Toate soluțiile de reagenți chimici au fost de o puritate analitică fără nici o purificare ulterioară. Soluția de ZnSO₄ a fost gradual adăugată la soluția de NaOH care a fost amestecată continuu cu un agitator magnetic până când soluția a devenit transparentă. Doparea se realizează prin introducerea ionilor de argint și de paladiu în soluția complexă. După depunerea chimică SCS a peliculelor, se produce clătirea în apă deionizată și uscarea într-un flux fierbinte de aer la ~150 °C timp de 1 min. Tratamentul termic post-creștere se aplică obligator pentru materialele depuse SCS în scopul îmbunătățirii proprietăților structurale, chimice și optice, precum și pentru a diversifica domeniul de aplicare a nanomaterialelor respective. După ce s-au obținut peliculele de oxid de zinc dopate cu ioni de paladiu și ioni de argint, deasupra s-a depus un strat de oxid de titan prin metoda pulverizării. Ulterior, aceste nano-heterostructuri cu stratul deasupra de oxid de titan peste oxidul de zinc au fost testate pentru detectarea gazului de hidrogen și etanol. Ambele tipuri de structuri senzori au fost cercetate la concentrații mici ale gazului, care sunt de 100 ppm. Pentru a determina răspunsul la ambele gaze, senzorii au fost supuși testării la diferite temperaturi de operare, începând cu temperatura de 150 °C, mărind treptat valoarea acesteia cu 25 °C. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile de mai jos.

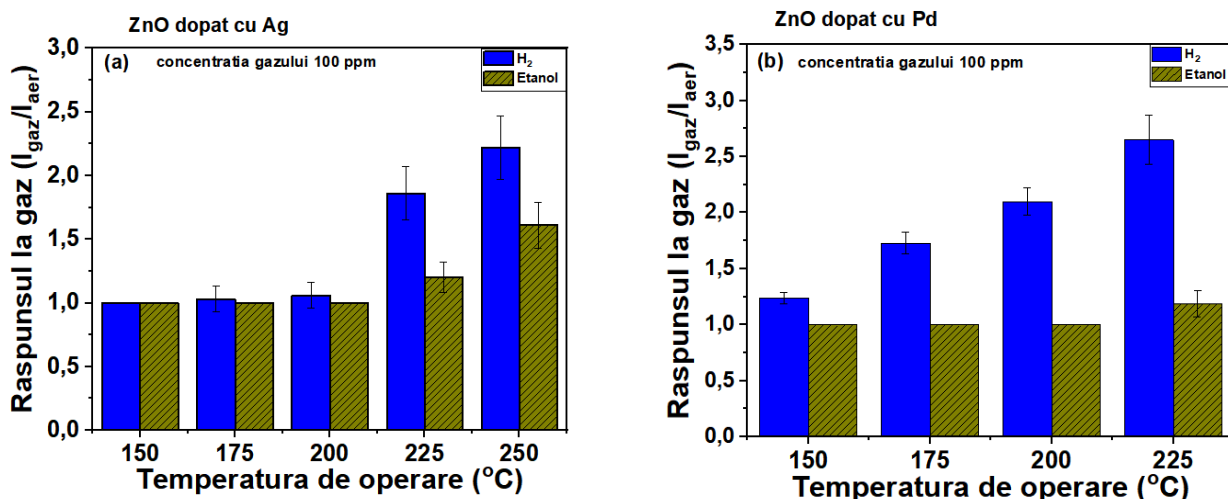


Figura 1. Răspunsul obținut la diferite temperaturi de operare după aplicarea gazelor de hidrogen și etanol ale nano-heterostructurilor TiO₂/ZnO dopate cu: (a) Ag și (b) Pd.

Pentru determinarea valorii răspunsului senzorului asupra gazului studiat s-a utilizat următoarea relație

$$R = \frac{I_{gas}}{I_{air}} \quad (1)$$

În **figura 1.a** este prezentat răspunsul senzorului pe bază de nano-heterostructuri cu stratul deasupra de oxid de titan peste oxid de zinc dopat cu ioni de argint. Din figura dată putem menționa că răspunsul față de hidrogen este la temperatura de 175 °C. Deci senzorul detectează atomii de hidrogen la temperatura de 175 °C, însă etanolul nu este detectat. Mărind temperatura cu 25 °C și ajungând la temperatura de operare de 200 °C senzorul are răspuns și la etanol. Însă răspunsul față de hidrogen este mai înalt comparativ cu vaporii de etanol. Observăm că treptat cu mărirea temperaturii de operare răspunsul structurii senzor față de hidrogen se mărește.

În **figura 1.b** este reprezentat răspunsul senzorului pe bază de nano-heterostructuri cu stratul deasupra de oxid de titan peste oxid de zinc dopat cu paladiu. Analizând graficul dat putem spune că răspunsul față de hidrogen este începând cu temperatura de operare de 150 °C. Mărind treptat temperatura de operare, răspunsul față de hidrogen se îmbunătățește, iar față de vaporii de etanol apare primul răspuns abia la temperatura de 225 °C.

Analizând toate acestea putem menționa că impuritățile de paladiu din structura oxidului de zinc cu dioxid de titan au dus la îmbunătățirea răspunsului față de hidrogen. La temperatura de 225 °C s-au obținut cele mai înalte răspunsuri la hidrogen, deci vom arăta compararea dinamică la hidrogen pentru ambii senzori pe bază de oxid de zinc. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura de mai jos.

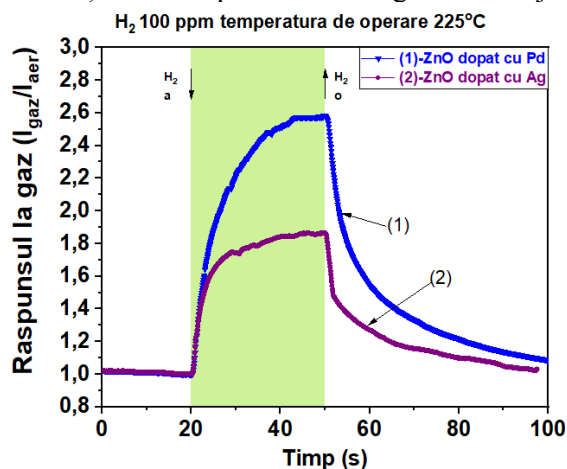


Figura 2. Răspunsul față de hidrogen a structurilor senzori de gaz în baza oxidului de zinc dopați cu impurități de paladiu (1) și argint (2).

Datorită faptului că s-a obținut un răspuns înalt față de hidrogen a senzorului dopat cu impurități de paladiu s-a decis de a verifica răspunsul față de hidrogen la temperatura de 225 °C.

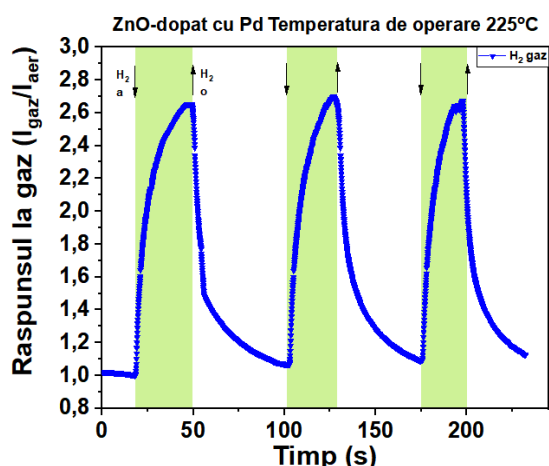


Figura 3. Răspunsul dinamic față de hidrogen (100 ppm) a nano-heterostructurii cu stratul de oxid de titan deasupra peste oxid de zinc dopat cu paladiu.

Din datele reprezentate putem afirma că cea mai bună nano-heterostructură este aceea dopată cu paladiu, fiindcă are răspuns față de hidrogen începând cu cea mai mică temperatură de operare, vom calcula timpii de răspuns și de recuperare. Datele obținute sunt indicate în următorul tabel.

Tabelul 1. Indicarea timpilor de răspuns și de recuperare

Temperatura de operare (°C)	Timp de răspuns (s)	Timp de recuperare (s)
150	21,24	>50
175	19,35	49,5
200	17,26	37,86
225	13,1	23,87

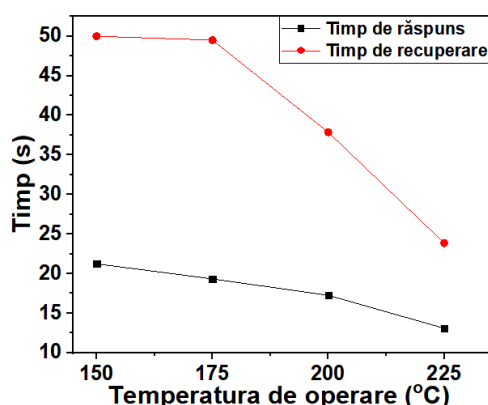


Figura 4. Timpii de răspuns și recuperare față de temperatura de operare.

Analizând tabelul și graficul timpilor de răspuns și de recuperare ajungem la concluzia că odată cu creșterea temperaturii s-a îmbunătățit-micșorat timpul de răspuns de la 21,24 secunde până la 13,1 secunde. Însă cel mai mult s-a modificat timpul de recuperare, de la recuperarea parțială la temperatura de 150 °C până la 23,87 s la temperatura de 225 °C.

Concluzii

Nano-heterostructura din TiO₂/ZnO dopat cu paladiu este selectivă la hidrogen începând cu temperatura de operare de 150 °C. Modificând treptat temperatura, răspunsul se îmbunătățește doar la hidrogen, etanolul fiind sesizat doar la 225 °C de către acest material. Comparativ cu nano-heterostructura

TiO₂/ZnO dopat cu impurități de argint, aceasta are răspuns mai mic față de cea cu paladiu. Deci structurile senzori pe baza oxidului de zinc dopați cu paladiu și acoperiți cu un strat subțire de dioxid de titan au o selectivitate înaltă la hidrogen la o temperatură relativ mică de operare.

Mulțumiri

Magariu Nicolae, doctorand anul 2 din cadrul Școlii Doctorale, Știința Calculatoarelor, Electronică și Energetică, aduce mulțumiri domnului profesor universitar dr.hab. Lupan Oleg pentru suportul și ghidarea activă în cadrul studiilor de doctorat la UTM. Magariu Nicolae aduce mulțumiri Guvernului Republicii Moldova pentru acordarea Bursei de Excelență pe domenii pentru anul 2019, conform hotărârii de Guvern nr.4 din data de 18.01.2019. Cercetările au fost parțial finanțate de Universitatea Tehnică a Moldovei și de către proiectul Instituțional inst-15.817.02.29A.

Bibliografie

1. Srikant V., Clarke D. R. *On the optical band gap of zinc oxide. Journal of Applied Physics*, 83(10), 5447–5451. (1998).
2. Lupan O., Postica V., Hoppe M., Wolff N., Polonskyi O., Pauporté T., Viana B., Majérus O., Kienle L., Faupel F. and Adelung R. *PdO/PdO₂ functionalized ZnO : Pd films for loweroperating temperature H₂ gas sensing* *Nanoscale*, 2018, **10**, 14107-14127
3. A. Molea, V. Popescu *Proprietățile structurale ale dioxidului de titan A X Conferinta Nationala multidisciplinara- cu participare international "Profesorul Dorin Pavel-fondatorul hidroenergeticii romanesti" SEBES, 2010* 89-94
4. M.Yang , *Band gap engineering and carrier transport in TiO₂ for solar energy harvesting* p.1-142
5. Noushin, N., Renheng, B. , Fan, W. , Lan, F. , Antonio T., *Ultraporous Electron-Depleted ZnO Nanoparticle Networksfor Highly Sensitive Portable Visible-Blind UV Photodetectors*, *Advacend. Material.* 2015, 27, 4336–4343
6. Lupan O. *Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive* Teză de doctor habilitat în tehnică: Universitatea Tehnică a Moldovei; 2011, p.1-335.
7. Lupan O. *Tehnologia obținerii oxizilor ZnO, Cu₂O, SiO₂ cu încălzirea fonică pentru dispozitive cu semiconductori* Teză de doctor; Universitatea Tehnică a Moldovei; 2005, p. 1-151.