

PROPRIETĂȚILE NANOBAGHETELOR DE ZnO:Sn

Tudor ZADOROJNEAC¹, Dinu LITRA¹, Philipp SCHADTE², Cristian LUPAN¹

¹Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală,, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Chișinău, Republica Moldova,

²Catedra pentru Materiale Avansate, Departamentul pentru Știința Materialelor, Universitatea Kiel, Kaiserstr. 2, D-24143, Kiel, Germania,

*Autorul corespondent: Cristian Lupan, cristian.lupan@mib.utm.md

Rezumat. În această lucrare, sunt prezentate rezultatele obținute în urma investigațiilor efectuate asupra nanobaghetelor de ZnO dopate cu Sn obținute prin metodă hidrotermală. A fost utilizată microscopia electronică cu scanare cu scopul analizei morfologice a nanostructurilor de oxid de Zn dopat cu Sn, spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie cu scopul determinării componenței chimice și difracția cu raze X pentru analiza structurală. Dopajul cu Sn este considerat a fi factorul cheie care modifică proprietățile morfologice și senzoriale pentru utilizarea în aplicații în fotodectoare miniaturizate, diode luminiscente, sursă de lumină laser și senzori de gaze.

Cuvinte cheie: oxid de zinc, Sn, morfologie, dopare, hidrotermală.

Introducere

În ultimul deceniu nanotehnologia a generat multă atenție în domeniul științei și ingineriei. Una dintre aplicațiile interesante au fost senzorii de oxid de metal nanostructurat care acționează ca nas electronic pentru a detecta compuși organici volatili toxici (VOC). Dopajul și funcționalizarea cu metale nobile s-a dovedit experimental a fi modalități eficiente de îmbunătățire a proprietăților de detectare, în principal prin adaptarea energiei de activare, adsorbție și desorbție a ionilor de oxigen și viteze de reacție. În majoritatea cazurilor, modificarea suprafeței poate fi benefică și pentru transportul de electroni. Prin urmare, combinația dintre structura ierarhică și suprafața modificată ar putea îmbunătăți și mai mult proprietățile de detectare ale senzorilor în baza oxizilor metalici [1]. Rezultatele obținute au demonstrat că senzorii în baza oxizilor metalici ZnO au o sensibilitate înaltă față de gazele cercetate. În plus, Sn s-a dovedit a fi un dopant eficient care a îmbunătățit proprietățile de detectare ale senzorilor de gaz ZnO [2]. Au fost investigate proprietățile morfologice utilizând microscopia electronică cu scanare (SEM), difracția cu raze X (XRD) și spectroscopia cu dispersie de energie (EDX).

Proprietățile excelente a oxizului de Zn, cum ar fi o bandă interzisă largă (3,37 eV la 300 K), o energie mare de legare a excitonului (60 meV) și un punct de topire mare de 1975 °C asigură aplicații în fotodectoare miniaturizate, diode luminiscente, sursă de lumină laser și nanosenzori în medii dure. Un alt domeniu important în care sunt utilizate aceste nanostructuri este celulele solare organice care au fost propuse ca alternative cu costuri reduse față de panourile anorganice, în ciuda eficienței lor mai scăzute [3]. Pentru ZnO, adăugarea de impurități induce adesea modificări dramatice ale proprietăților lor electrice și optice, ceea ce sugerează noi aplicații. Sb și Ag acești dopanți complecși, introduși prin tehnici de sinteză, pot defini tipul de conductivitate și proprietățile optice și electrice ale ZnO. Metoda de creștere a soluției, pe de altă parte, este o metodă ușoară, cu temperatură scăzută și cu cost redus, care poate produce material ZnO stoichiometric și de înaltă calitate [4].

Partea experimentală

Nanobaghetele date au fost obținute prin metoda hidrotermală. În calitate de substrat s-a folosit plăcuțe de sticlă sau de Si. Reactorul a fost montat pe o placă fierbinte la o temperatură fixă în intervalul 60-95 °C, iar reacția a fost lăsată să se desfășoare pentru diferite durate de timp între 10 și 60 de minute. Nanocristalele de ZnO s-au format la o valoare a pH-ului de 10-11. După un interval de timp

predeterminat la 60–95 °C, alimentarea plitei de încălzire a fost oprită. Reactorul a fost lăsat pe placa fierbinte timp de 30 de minute pentru a se răci la 40°C. În cele din urmă, substraturile au fost scufundate și clătite în apă deionizată și apoi probele au fost uscate în aer la 150 °C timp de 5 minute [5].

Rezultate și discuții

Tehnica microscopiei electronice este una dintre cele mai utilizate tehnici utilizate în domeniul nanotehnologiilor, care permit vizualizarea suprafeței specimenului. Această tehnică utilizează interacțiunea dintre electroni cu specimenul pentru generarea de imagini topologice.

În figura 1 sunt reprezentate imaginile SEM a nanostructurilor de ZnO:Sn, unde se observă că pe suprafața substratului nanostructurile sunt distribuite uniform și nu sunt prezente suprafețe unde lipesc acestea (figura 1a). La mărire se observă că majoritatea nanostructurilor au o formă hexagonală (figura 1b), care nu este hexagonală perfectă dar modificată, datorită dopării cu Sn, mai îndetaliat acest lucru poate fi observat (figura 1c,d) la scara de 100 și 20 nm. În acest caz forma hexagonală imperfectă a nanostructurilor care se obține datorită dopării cu Sn este mai evidențiată în comparație cu asemenea nanostructuri raportate de alți autori [6,7].

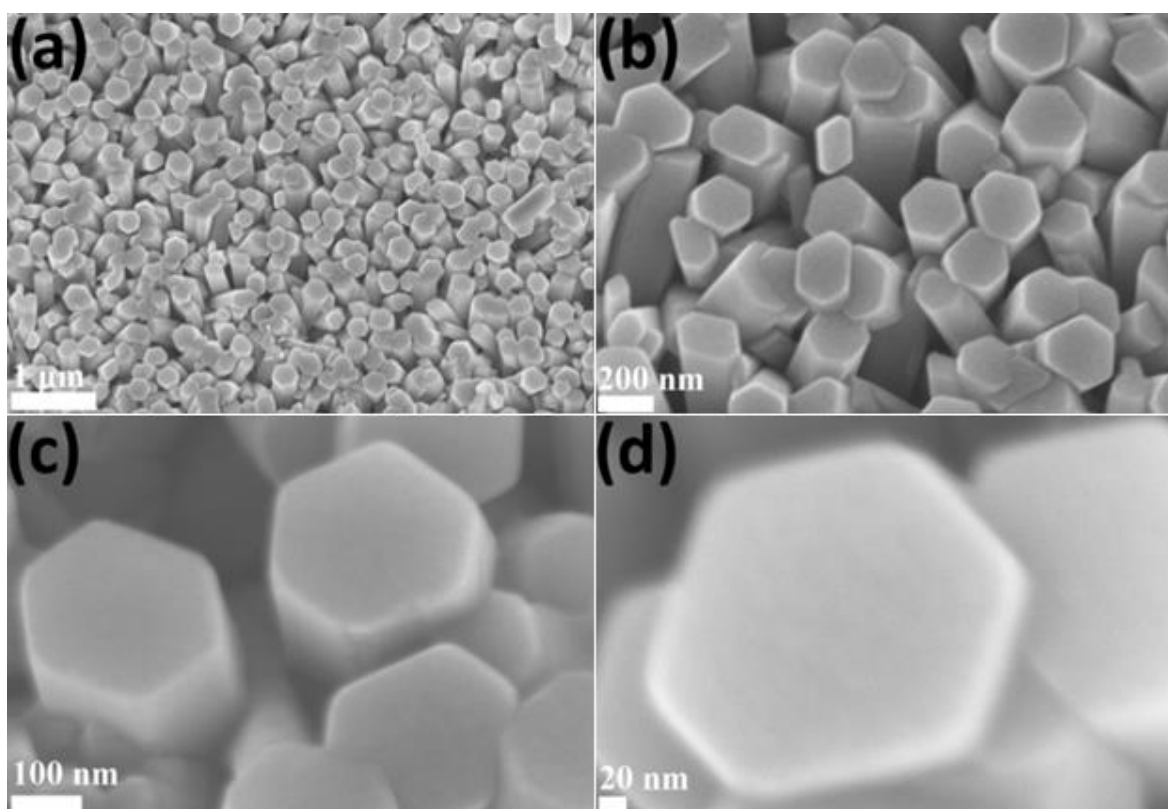


Figura 1. Imagini SEM a nanobaghetelor de ZnO:Sn obținute prin metoda hidrotermală: (a), (b) – vedere generală a nanorodurilor de ZnO:Sn la scara de 1 μm și 200 nm. (c), (d) – prezentarea nanorodurilor individuale de ZnO:Sn la scara de 100 și 20 nm.

Structura cristalului a fost investigată prin difracție de raze X (XRD). În figura 2 este prezentat modelul XRD al ZnO:Sn în intervalul de 20-80° 2θ, observând vârfurile ZnO și un singur vârf Zn₂SnO₄. Nu au fost detectate vârfuri de SnO₂ conform, posibil din cauza concentrației scăzute de dopaj, observate în studiul EDX. Se observă o cristalinitate ridicată a nanostructurilor ZnO:Sn datorită raportului semnal/zgomot bun al vârfurilor ZnO, cu cel mai înalt vârf la 34,3° pentru vârfurile (0002) ZnO, ceea ce înseamnă că nanorodurile sunt orientate preferențial de-a lungul axei c [8].

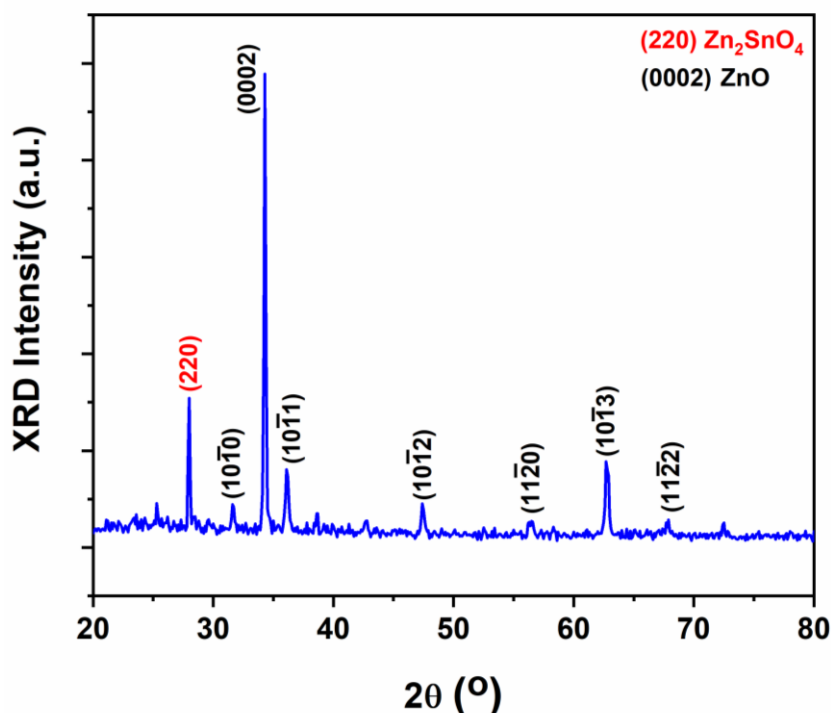


Figura 2. Difractograma XRD a ZnO:Sn crescut prin metoda hidrotermală

Proprietățile chimice au fost studiate folosind EDX. Spectroscopia EDX este implicată în detectarea compoziției elementare a substanței prin utilizarea microscopului electronic cu scanare. EDX este capabil să detecteze elemente care au un număr atomic mai mare decât borul și aceste elemente pot fi detectate la o concentrație de cel puțin 0,01%. Aplicarea EDX include evaluarea și identificarea materialelor, identificarea contaminării [9].

În tabelul 1 sunt prezentate elementele și at% ale acestora care au fost detectate în timpul studiului EDX, observându-se o concentrație de dopaj de 0,24% în aceste nanostructuri.

Tabelul 1.

Elemente detectate în timpul mapării EDX a nanobaghetelor ZnO:Sn

Element	Atomic %
O	49.79
Zn	49.97
Sn	0.24
Total	100.00

Maparea EDX este prezentată în figura 2, unde s-au observat elemente chimice de pe suprafața filmelor. Elementele individuale Zn, O și Sn sunt prezentate în figurile 3b,3c și 3d, observând că Sn este bine distribuit la suprafață, ceea ce înseamnă că nanorodurile ZnO:Sn sunt dopate uniform.

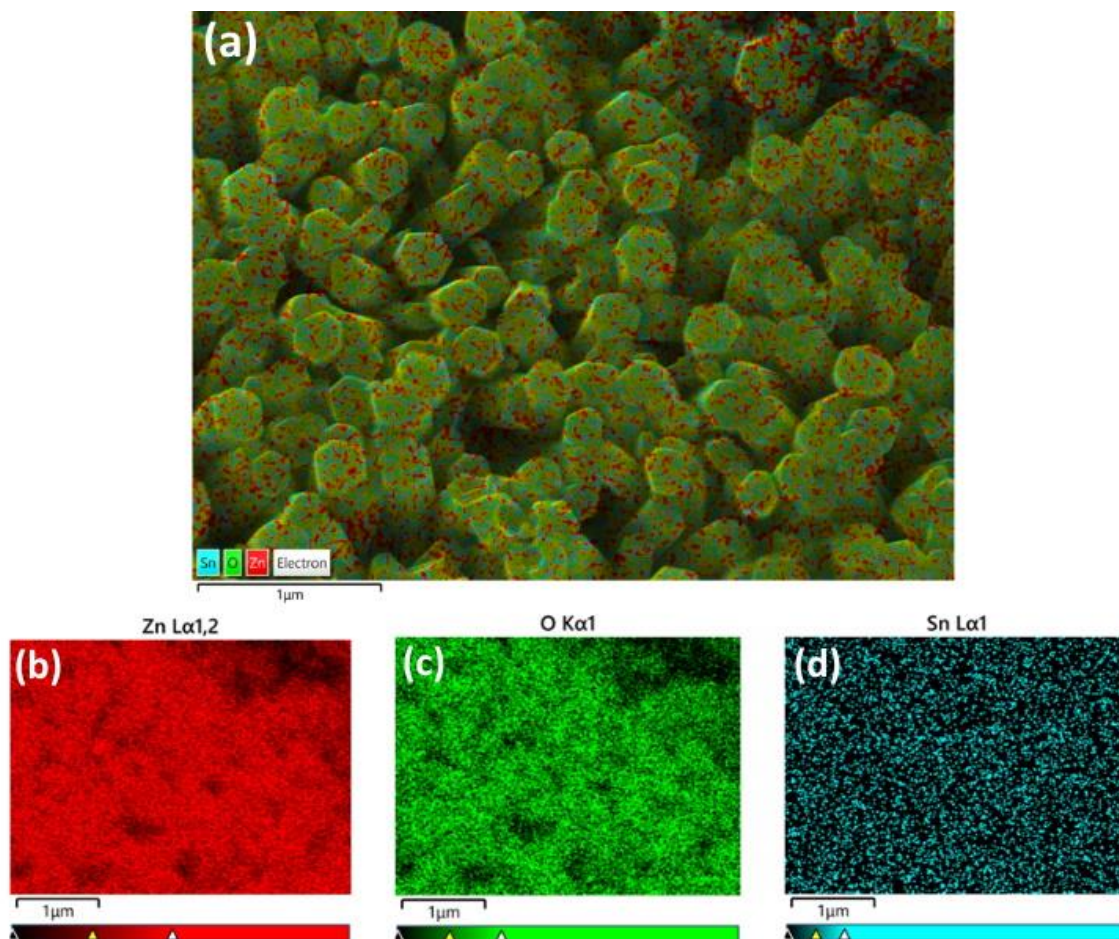


Figura 3. (a) Maparea EDX a tuturor elementelor din nanostructuri. Maparea EDX pentru (b) Zn, (c) O și (d) Sn.

Concluzii

În această lucrare sunt prezentate rezultatele obținute în urma cercetărilor asupra nanobaghetelor de ZnO dopate cu Sn obținute prin metoda hidrotermală. Obținerea imaginilor SEM a făcut posibil analiza suprafeței nanobaghetelor la o scară de 20 nm astfel în același timp și compararea rezultatelor cu alți autori, de unde sa evidențiat cateva aspecte pozitive. Analiza difracției cu raze X a arătat o cristalinitate ridicată a nanostructurilor ZnO:Sn cu cel mai înalt vârf la $34,3^\circ$ pentru vârful (0002) ZnO. Analiza a arătat o concentrație de dopaj de 0,24% de Sn în aceste nanostructuri ceea ce poate fi observat în tabelul 1. Din maparea EDX s-a observat repartizarea uniformă a dopajului de Sn.

Mulțumiri. Autorii sunt recunoscători Universității Tehnice din Moldova, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, în special Prof. Univ. Dr. Hab. O. Lupan pentru suport. This paper was partially supported by the Technical University of Moldova and the ANCD-NARD Grant No. 20.80009.5007.09 at TUM.

Referințe

1. Mingshui YAO, Fei DING, Yuebin CAO, Peng HU, Junmei FAN, Chen LU, Fangli YUAN, Changyong SHI, Yunfa CHEN. "Sn doped ZnO layered porous nanocrystals with hierarchical structures and modified surfaces for gas sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical* 201 (2014): 255-265.
2. F. PARAGUAY D, M. MIKI-YOSHIDA, J. MORALES, J. SOLIS, W. ESTRADA L. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films*, 373 (2000) 137-140.

3. F.Z. BEDIA, A. BEDIA, M. AILLERIE, N. MALOUFI, B. BENYOUCEF. "Structural, optical and electrical properties of Sn-doped zinc oxide transparent films interesting for organic solar cells (OSCs)." *Energy procedia* 74 (2015): 539-546.
4. Oleg LUPAN, Lee CHOW, Luis K. ONO, Beatriz Roldan CUENYA, Guangyu CHAI, Hani KHALLAF, Sanghoon PARK, and Alfons SCHULTE. "Synthesis and characterization of Ag- or Sb-doped ZnO nanorods by a facile hydrothermal route." *The Journal of Physical Chemistry C* 114.29 (2010): 12401-12408.
5. D. POLSONGKRAM, P. CHAMNINOK, S. PUKIRD, L. CHOW, O. LUPAN, G. CHAI, H. KHALLAF, S. PARK, A. SCHULTE. "Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method." *Physica B: Condensed Matter* 403.19-20 (2008): 3713-3717.
6. Jian-Hui SUN, Shu-Ying DONG, Jing-Lan FENG, Xiao-Jing YIN, Xiao-Chuan ZHAO. "Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for Methylene Blue degradation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 335.1-2 (2011): 145-150.
7. Changle WU, Li SHEN, Huaguang YU, Qingli HUANG, Yong Cai ZHANG. "Synthesis of Sn-doped ZnO nanorods and their photocatalytic properties." *Materials Research Bulletin* 46.7 (2011): 1107-1112.
8. Cristian LUPAN, Abhishek Kumar MISHRA, Niklas WOLFF, Jonas DREWES, Helge KRUGER, Alexander VAHL, Oleg LUPAN, Thierry PAUपोर्टÉ, Bruno VIANA, Lorenz KIENLE, Rainer ADELUNG, Nora H de LEEUW, and Sandra HANSEN. Nanosensors Based on a Single ZnO: Eu Nanowire for Hydrogen Gas Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2022) 14(36), 41196-41207.
9. M. Abd MUTALIB, M.A. RAHMAN, M.H.D. OTHMAN, A.F. ISMAIL, J. JAAFAR. "Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy." *Membrane characterization*. Elsevier, 2017. 161-179.