

Proprietățile oxizilor nanostructurați CuO:Sn pentru aplicații senzoriale

LITRA Dinu, CHIRIAC Maxim, LUPAN Cristian

Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică,
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Chișinău,
Republica Moldova
dinu.litra@mib.utm.md

Rezumat – În această lucrare sunt prezentate datele obținute în urma cercetării nanostructurilor de CuO dopate cu Sn cu concentrația de 0.09 at% obținute prin metoda evaporării termice și tratare termică rapidă. Analiza SEM a nanostructurilor de CuO:Sn a făcut posibil vizualizarea suprafeței la scară de ordinul micro și nano, iar ca rezultat s-a determinat dimensiunea stratului sensibil de 700-800 μm între contactele de aur și distribuirea uniformă a nanostructurilor pe suprafață. În urma analizei proprietăților optice a nanostructurilor au fost obținute spectrele de transmisie, absorbție și determinată lățimea benzii optice. În urma investigării proprietăților senzoriale s-a observat generarea răspunsului la 4 gaze Hidrogen, Metan, Amoniac și Dioxid de carbon cu concentrația de 100 ppm la temperatura de 300 °C. Valoarea cea mai mare de răspuns de 170% a fost înregistrată pentru 100 ppm Hidrogen gaz cu un timp de răspuns de 9,6 secunde și cel de recuperare de 13,4 secunde.

Cuvinte cheie – senzor, CuO:Sn, nanostructuri, gaze.

I. INTRODUCERE

În prezent un interes deosebit a atras nanostructurile în baza oxizilor de metal datorită unui domeniu vast de utilizare cum ar fi senzori de gaz, diode emițătoare de lumină, supercondensatori, nanoelectronice ș.a. Majoritatea oxizilor metalici au o bună stabilitate termică și chimică. Cu toate acestea, suprafețele lor pot să nu fie complet umplute, oferindu-le o varietate de proprietăți unice care le fac potențial mare de utilizare în dispozitivele electronice. Aceste proprietăți unice includ banda interzisă largă, constante dielectrice ridicate, caracteristici electrice, optice și electrocromice bune, precum și supraconductivitatea [1–3].

Poluarea aerului este una dintre problemele globale ale lumii. Detectarea diferitelor molecule de gaz și vapori volatili este foarte importantă pentru controlul proceselor chimice, siguranța mediului, aplicațiile medicale și agricole. Detectarea acestor poluanți este o sarcină importantă în multe ramuri ale industriei, științei și ecologiei, cu acest scop sunt utilizați senzorii de gaze în bază de oxizi metalici și polimeri semiconductori [4].

Cele mai promițătoare materiale de tip *p* pentru aplicațiile de detectare a gazelor sunt CuO, Cu₂O, NiO, Co₃O₄ și Cr₂O₃, care au arătat proprietăți de detectare destul de promițătoare pentru detectarea rapidă și fiabilă a acetonei C₃H₆O, C₂H₅OH, NH₃, H₂, CO, NO₂ și H₂S [5,6]. Oxidul de cupru (CuO) a atras un interes sporit datorită proprietăților sale interesante ca semiconductor de tip *p* cu o bandă interzisă îngustă (1,2 eV) și ca bază a mai multor supraconductori de temperatură înaltă [7]. În acest sens, au fost efectuate cercetări asupra oxidului de cupru la rândul sau senzorii de gaz bazați pe nanomateriale reprezintă o tendință în creștere semnificativă de a crește sensibilitatea, selectivitatea, stabilitatea și viteza de răspuns, cu acest scop s-a efectuat doparea cu impurități de Sn.

Există o mulțime de tehnici de sintetizare a oxidului de cupru și ulterior doparea cu impurități, însă în cazul dat a fost utilizată metoda evaporării termice și tratare termică rapidă, deoarece aceasta devine o metodă din ce în ce mai atractivă pentru sinteza nanostructurilor. Astfel au fost sintetizate diferite forme de nanostructuri ZnO, SiC, SnO₂, In₂O₃, MgO, CuO, CuS și Si, inclusiv nanoparticule și nanofire [5,8,9].

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

În calitate de substrat a fost utilizată ceramica pe care s-a efectuat următoarele procese tehnologice precum prelucrarea mecanică (purificarea suprafeței). După aceasta urmează depunerea peliculelor de Cu₂O/CuO:Sn prin metoda evaporării termice. A fost evaporat amestec de cupru cu staniu, urmată de o tratare termică rapidă în oxigen la 600 °C, după care urmează depunerea stratului de metal de Au în calitate de contacte. A fost utilizat aurul deoarece acesta posedă proprietăți electrice excelente, o duritate a contactelor înaltă și o protecție înaltă la temperatură.

Proprietățile morfologice au fost studiate cu ajutorul microscopului electronic de scanare (SEM) la 7 kV. Proprietățile optice au fost cercetate utilizând spectrofotometru Cary. Proprietățile senzoriale au fost cercetate utilizând Keithley 2400, deoarece acesta posedă o precizie înaltă, necesară pentru măsurarea curenților de ordinul micro și nano amperi. Vizualizarea în forma grafică a datelor obținute în timp real a fost realizată de softul LabView. Răspunsul la gaz *S* a fost calculat utilizând valorile curenților și tensiunii măsurate atunci când nanostructurile au fost expuse la aer și respectiv la gaz. Astfel, formula a fost utilizată pentru a determina răspunsul la gaz în procente:

$$S = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{aer}}}{G_{\text{aer}}} \times 100\% \quad (1)$$

unde:

S este răspunsul la gaz;

G_{gaz} este conductanța electrică a senzorului măsurată atunci când este expus la gaz;

G_{aer} este conductanța electrică a senzorului măsurată atunci când este expus la aer;

Răspunsul la UV a fost determinat asemănător, calculat utilizând valorile curenților și tensiunii măsurate la expunerea a nanostructurilor în aer și respectiv la raze UV.

III. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În figura 1 este reprezentată imaginea SEM a unui dispozitiv pe bază de peliculă de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}:\text{Sn}$ și contacte de Au sub formă de meandru. Din figura dată a fost determinată dimensiunea stratului sensibil dintre contactele de aur, de aproximativ 700-800 μm .

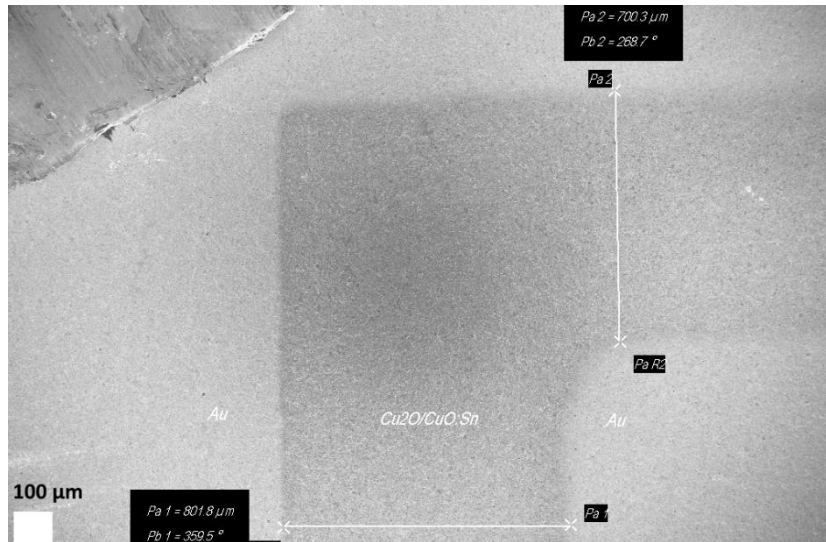


Fig.1. Imaginea SEM a dispozitivului pe baza de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}:\text{Sn}$ cu contacte din Au.

În figura 2 sunt reprezentate imaginile SEM a peliculelor nanostructurate pe bază de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}:\text{Sn}$ la diferite scări. Din figura 2a se observă că pelicula este depusă uniform pe substrat la o scară de 200 nm și nu se observă aglomerări de nanostructuri sau zone unde lipsesc acestea. Din figura 2b la o amplificare de 10 ori mai mare, scara de 20 nm se observă morfologia și dimensiunea nanostructurilor, având forme și dimensiuni diferite.

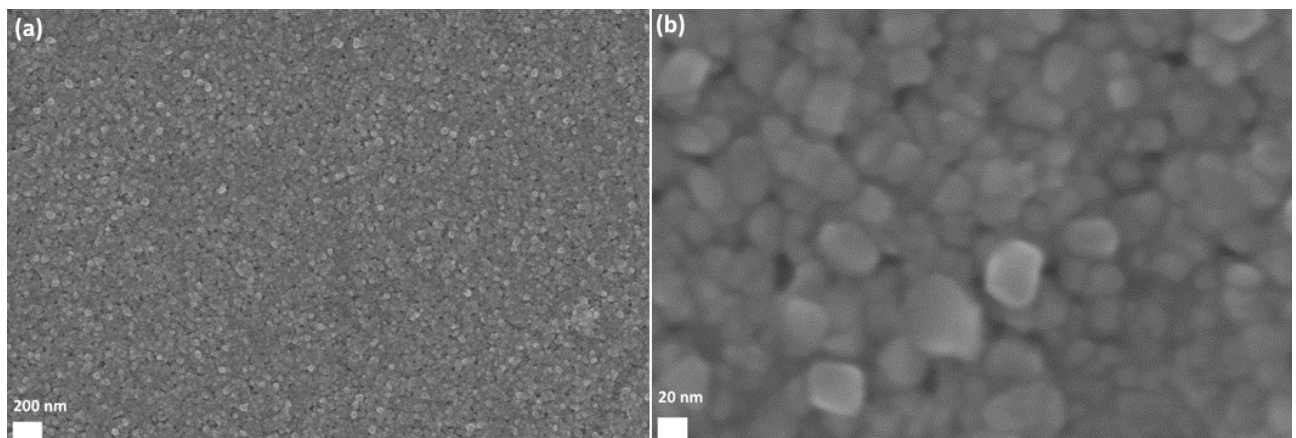


Fig.2. Imaginile SEM a peliculelor de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}:\text{Sn}$ dopat cu 0.09 at.% Sn la diferite scări: (a) 200 nm; (b) 20 nm.

Proprietățile optice ale probei de $\text{CuO}:\text{Sn}$ tratate termic rapid la 650 $^{\circ}\text{C}$ timp de 120 de secunde au fost studiate la lungimea de undă 200-1200 nm folosind un spectrometru Cary 5000, rezultatele fiind prezentate în figura 3. În figura 3a sunt prezentate spectrele de transmisie în lungime de undă 325-1200 nm, observându-se o valoare de transmisie peste 55% între 380-1200 nm.

Spectrele de absorbție sunt prezentate în figura 3b pentru lungimea de undă 250-1200 nm, observând un vârf la 260 nm. În figura 3c este reprezentată dependența dintre $(\alpha h\nu)^2$ ca energie fonică pe axa y ($h\nu$) ca axa x, cunoscut sub

numele de diagrame Tauc [10]. A fost determinată banda interzisă optică directă a probei CuO:Sn prin extrapolarea porțiunii liniare a curbei pe axa ($h\nu$), obținând o valoare de $\sim 3,61$ eV, similar ca în articolele anterioare [11,12]. Valoarea mai mare a benzii optice obținute decât cea cunoscută pentru CuO bulk de ~ 2 eV poate fi atribuită efectului de izolare cuantică [12,13]. Nanoparticulele cu dimensiuni mai mici atribuie o valoare mai mare a benzii interzise [12,14].

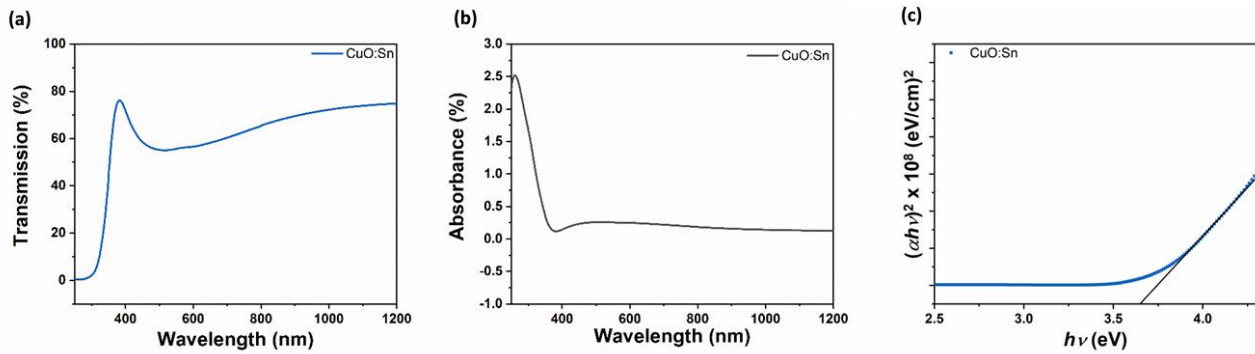


Fig.3. Proprietățile optice ale probei de CuO:Sn tratate termic rapid la 650 °C timp de 120 de sec: (a) Spectre de transmisie; (b) Spectre de absorbție; (c) Reprezentarea grafică a dependenței $(\alpha h\nu)^2$ față de energia fotonului ($h\nu$).

În figura 4 este reprezentat răspunsul dinamic pentru Metan, Hidrogen, Amoniac și Dioxid de carbon cu concentrația 100 ppm la temperatura de 300°C. Un parametru important în procesul de detectare a gazelor este timpul de răspuns și recuperare. Timpul de răspuns reprezintă intervalul de timp în care are loc creșterea răspunsului S de la 10% până la 90%, iar timpul de recuperare reprezintă intervalul de timp în care are loc descreșterea răspunsului S de la 90% până la 10%. Conform datelor timpul de răspuns a nanostructurilor CuO:Sn la Metan a fost aproximativ de 10,5 secunde, iar de recuperare de 43,7 secunde. Pentru Hidrogen de 9,6 sec a reprezentat timpul de răspuns cu un timp de recuperare de 13,4 sec. Amoniacul are un timp de răspuns de 14,9 secunde, cel de recuperare fiind 20 secunde, iar dioxidul de carbon are un timp de răspuns 23,8 secunde și de recuperare 15,56 secunde. În baza acestor date putem spune că cel mai rapid timp de răspuns, respectiv de recuperare a acestor structuri sunt la aplicarea gazului de hidrogenului asupra acestora.

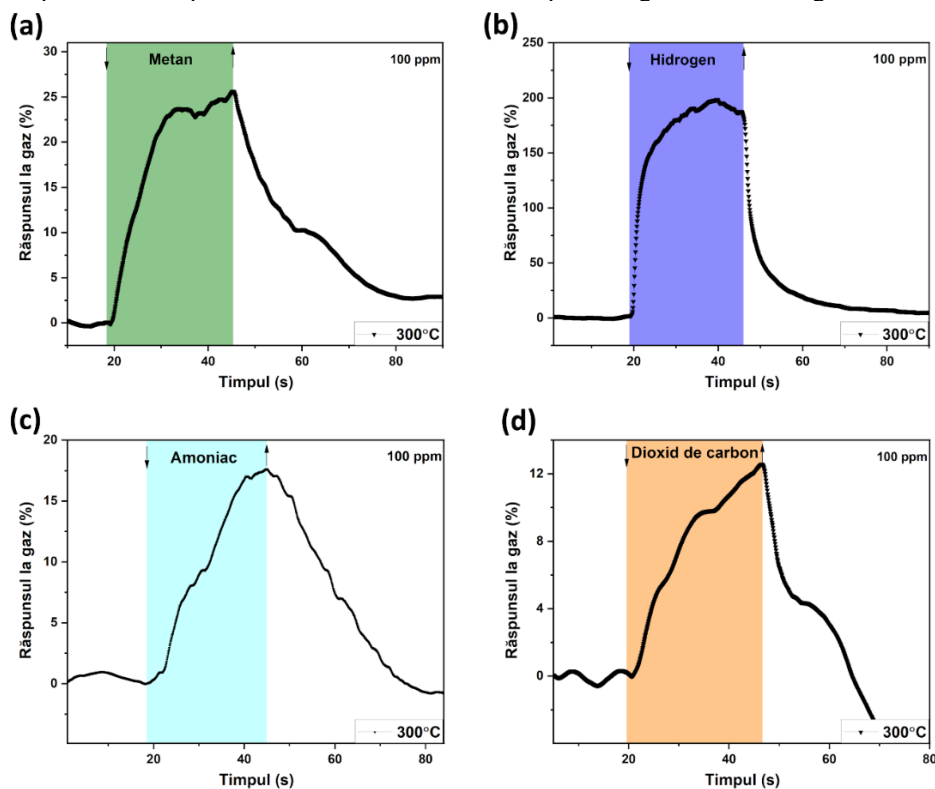


Fig.4. Răspuns dinamic pentru temperatura de operare 300 °C la gazele cu o concentrație de 100 ppm: (a) metan, (b) hidrogen, (c) amoniac, (d) dioxid de carbon pentru nanostructurile de CuO:Sn.

În figura 5 se observă răspunsul la 100 ppm de diferite gaze (metan, hidrogen, amoniac și dioxid de carbon cu concentrația de 100 ppm) nanostructurilor de CuO:Sn la diferite temperature de operare. Din figură se poate de observa că răspunsurile acestor nanostructuri apar la temperaturi de funcționare relativ ridicate (200 – 300 °C). Începând cu

temperatura de 200 °C se observă o sensibilitate ridicată la hidrogen cu o valoare de 40 % comparativ cu celelalte gaze testate, cum ar fi la dioxid de carbon răspuns de 5 %. La temperatura de 250 °C dispare răspuns la dioxid de carbon dar apare răspuns în valoare de 13 % la metan, precum și o sensibilitate mai ridicată la hidrogen având o valoare de 130 %. Răspunsul nanostructurilor respective au o sensibilitate la toate gazele la temperatura de 300 °C, după cum urmează: hidrogen (170 %); metan (23 %); amoniac (16 %) și dioxid de carbon (12 %). În baza rezultatelor obținute putem afirma că aceste structuri sunt selective pentru detectarea 100 ppm hidrogen cu valoarea răspunsului de aproximativ 40 %, 130% și 170% la temperaturile de funcționare de 200 °C, 250 °C și 300 °C, respectiv.

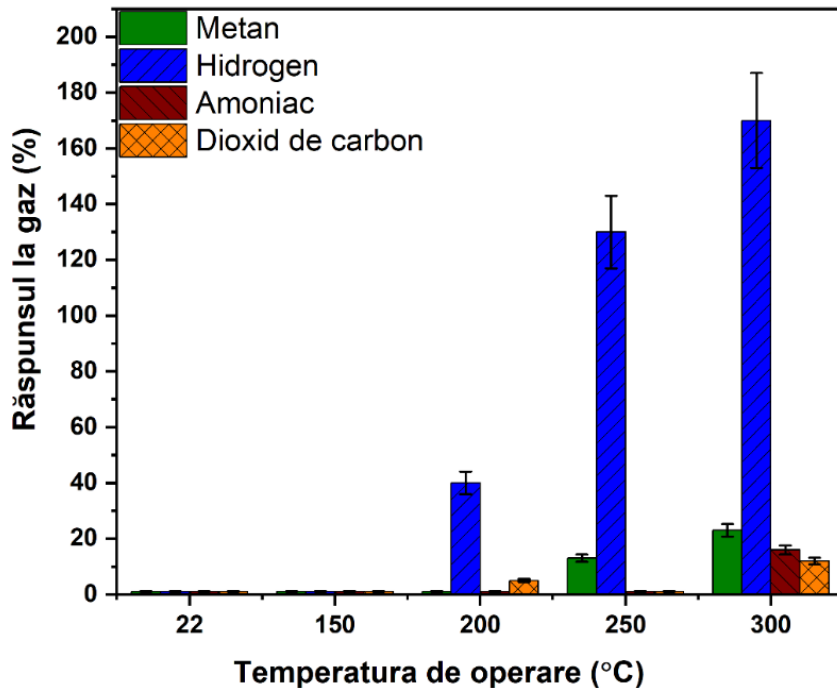


Fig.5. Răspunsul la diferite gaze cu concentrația de 100 ppm în dependență de temperatura de operare a nanostructurilor de CuO:Sn.

În figura 6 este reprezentat răspunsul nanostructurilor de CuO:Sn la ultraviolet cu o lungime de undă 365 nm la temperatura camerei. Conform acestor date timpul de răspuns a acestor nanostructuri constituie aproximativ 13,8 secunde, iar timpul de recuperare 11 secunde, sensibilitatea având valoarea de aproximativ $S \approx 3.2$ %. Acest studiu demonstrează sensibilitatea nanostructurilor la lumină ultravioletă ceea ce face posibil aplicațiile optice.

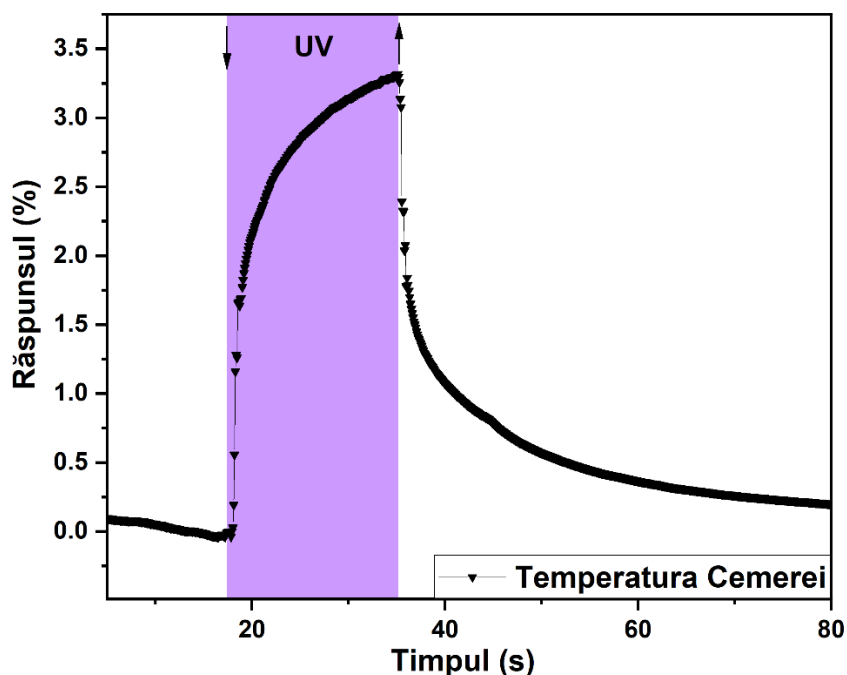


Fig.6. Răspunsul la radiație ultravioletă la temperatura camerei a nanostructurilor de CuO:Sn.

IV. CONCLUZII

Au fost obținute nanostructuri de CuO:Sn, ce au fost integrate în dispozitive senzoriale. Din imaginile SEM s-a observat că stratul sensibil între contactele de Au este de 700-800 μm, nanostructurat și este depus uniform. Au fost cercetate proprietățile optice, unde s-a observat că valoare de transmisie peste 55% între 380-1200 nm. A fost determinată banda optică interzisă de aproximativ 3.61 eV.

Analizând rezultatele obținute în urma cercetării proprietăților senzoriale putem observa că cea mai mare valoare de răspuns ~170% a fost obținută la 300 °C, față de 130% la 250 °C la 100 ppm hidrogen demonstrând influența temperaturii asupra valorii răspunsului. Cu toate că valoarea maximală de răspuns a fost obținută pentru hidrogen dar totuși putem observa răspuns mai mic la alte gaze ceea ce ne vorbește despre o selectivitate relativ scăzută. În cazul timpurilor de răspuns și recuperare cel mai bun rezultat a fost obținut în cazul hidrogenului la 300 °C, 9,6 secunde timp de răspuns și 13,4 secunde cel de recuperare. Rezultatele obținute în urma cercetării proprietăților senzoriale a oxidului de cupru dopat cu staniu ar putea fi utilizate ca recomandări pentru fabricarea senzorilor pentru detectarea hidrogenului.

RECUNOȘTINȚE

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.

BIBLIOGRAFIE

1. Devan, R.S.; Patil, R.A.; Lin, J.-H.; Ma, Y.-R. One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3326–3370, doi:10.1002/adfm.201201008.
2. Wang, Z.L. From Nanogenerators to Piezotronics—A Decade-Long Study of ZnO Nanostructures. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 814–827, doi:10.1557/mrs.2012.186.
3. Mishra, Y.K.; Kaps, S.; Schuchardt, A.; Paulowicz, I.; Jin, X.; Gedamu, D.; Wille, S.; Lupan, O.; Adelung, R. Versatile Fabrication of Complex Shaped Metal Oxide Nano-Microstructures and Their Interconnected Networks for Multifunctional Applications. *KONA Powder Part. J.* **2014**, *31*, 92–110, doi:10.14356/kona.2014015.
4. Viter, R.; Iatsunskyi, I. Metal Oxide Nanostructures in Sensing. In *Nanomaterials Design for Sensing Applications*; Zenkina, O.V.B.T.-N.D. for S.A., Ed.; Elsevier, 2019; pp. 41–91 ISBN 978-0-12-814505-0.
5. Lupan, O.; Postica, V.; Ababii, N.; Hoppe, M.; Cretu, V.; Tiginyanu, I.; Sontea, V.; Pauporté, T.; Viana, B.; Adelung, R. Influence of CuO Nanostructures Morphology on Hydrogen Gas Sensing Performances. *Microelectron. Eng.* **2016**, *164*, 63–70, doi:10.1016/j.mee.2016.07.008.
6. Lupan, O.; Cretu, V.; Postica, V.; Ababii, N.; Polonskyi, O.; Kaidas, V.; Schütt, F.; Mishra, Y.K.; Monaico, E.; Tiginyanu, I.; et al. Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases. *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, *224*, 434–448, doi:10.1016/j.snb.2015.10.042.
7. Zhang, Q.; Zhang, K.; Xu, D.; Yang, G.; Huang, H.; Nie, F.; Liu, C.; Yang, S. CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *60*, 208–337, doi:10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.
8. Schröder, S.; Ababii, N.; Lupan, O.; Drewes, J.; Magariu, N.; Krüger, H.; Strunskus, T.; Adelung, R.; Hansen, S.; Faupel, F. Sensing Performance of CuO/Cu₂O/ZnO:Fe Heterostructure Coated with Thermally Stable Ultrathin Hydrophobic PV3D3 Polymer Layer for Battery Application. *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100642, doi:10.1016/j.mtchem.2021.100642.
9. Huang, L.S.; Yang, S.G.; Li, T.; Gu, B.X.; Du, Y.W.; Lu, Y.N.; Shi, S.Z. Preparation of Large-Scale Cupric Oxide Nanowires by Thermal Evaporation Method. *J. Cryst. Growth* **2004**, *260*, 130–135, doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.08.012.
10. Lupan, C.; Khaledialidusti, R.; Mishra, A.K.; Postica, V.; Terasa, M.-I.; Magariu, N.; Pauporté, T.; Viana, B.; Drewes, J.; Vahl, A.; et al. Pd-Functionalized ZnO:Eu Columnar Films for Room-Temperature Hydrogen Gas Sensing: A Combined Experimental and Computational Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24951–24964, doi:10.1021/acsami.0c02103.
11. Al-Gaashani, R.; Radiman, S.; Tabet, N.; Razak Daud, A. Synthesis and Optical Properties of CuO Nanostructures Obtained via a Novel Thermal Decomposition Method. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 8761–8769, doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.056.
12. Vinothkumar, P.; Manoharan, C.; Shanmugapriya, B.; Bououdina, M. Effect of Reaction Time on Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of Copper Oxide (CuO) Nanostructures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 6249–6262, doi:10.1007/s10854-019-00928-7.
13. Wang, Y.; Meng, D.; Liu, X.; Li, F. Facile Synthesis and Characterization of Hierarchical CuO Nanoarchitectures by a Simple Solution Route. *Cryst. Res. Technol.* **2009**, *44*, 1277–1283, doi:10.1002/crat.200900373.
14. Arun, K.J.; Batra, A.K.; Krishna, A.; Bhat, K.; Aggarwal, M.D.; Francis, P.J.J. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles. *Am. J. Mater. Sci* **2015**, *5*, 36–38, doi:10.5923/s.materials.201502.06.