

EFECTELE FUNCȚIONALIZĂRII OXIDULUI DE TITAN ASUPRA PERFORMANȚELOR SENZORIALE

N. ABABII¹, M. ULFA², M. HOPPE³, A. VAHL⁴

¹ Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova

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

³ Institutul de Științe ale Materialelor, Catedra de Nanomateriale Funcționale, Universitatea din Kiel, Germania

⁴ Institutul de Științe ale Materialelor, Catedra pentru Materiale Multicomponente, Universitatea din Kiel, Germania

Abstract : Cererile ridicate de aplicații pentru senzori de înaltă performanță indică importanța controlului precis al parametrilor oxizilor semiconductorilor. Pentru a îmbunătăți aceste performanțe prezentăm în lucrarea dată pelicule subțiri de TiO₂ depuse prin metoda depunerii straturilor atomice și prin pulverizare, iar apoi și funcționalizate cu metale nobile, astfel demonstrând ridicarea selectivității față de H₂ gaz și a rapidității cu timpi de răspuns de ordinul a 0,6 s.

Cuvinte cheie: TiO₂, pelicule subțiri, straturi atomice, pulverizare, sensor de gaz, funcționalizare

Introducere

Viața cotidiană modernă se bazează tot mai mult pe monitorizarea, detectarea și acționarea tuturor lucrurilor care ne înconjoară așa cum ar fi temperatura, umiditatea, dar nu în ultimul rând calitatea aerului precum și detectarea rapidă a gazelor sau a vaporilor nocivi și explozivi. Toate acestea duc la necesitatea de senzori de gaze cu o selectivitate și rapiditate ridicată pentru a crea o preîntimpinare pentru oamenii din jur că a fost atins un anumit prag critic. În acest context senzorii bazați pe oxizi metalici semiconductori au atras un interes sporit datorită dimensiunilor, costurilor, fiabilității și posibilității de a detecta diferite gaze ușor inflamabile și toxice sau doar pentru monitorizarea calității aerului înconjurător [1-5]. Cu toate acestea senzorii bazați pe oxizi metalici semiconductori rămân încă o provocare care necesită investigații suplimentare pentru îmbunătățirea proprietăților sale senzoriale [6-8]. Unul dintre cele mai intens cercetate materiale din acest domeniu este oxidul de titan (TiO₂) datorită proprietăților sale fizice, electrice și chimice excepționale [8-12].

În această lucrare au fost cercetate efectele funcționalizării cu metale nobile ale peliculelor subțiri de TiO₂ obținute prin două metode diferite așa ca depunerea straturilor atomice [13] și prin pulverizare [14]. În acest context, funcționalizarea cu nanoparticule metalice nobile (de exemplu, Au, Ag, Pt, etc.) ale peliculelor subțiri de TiO₂ obținute prin metodele expuse mai sus pentru aplicații de detectarea gazelor au fost raportate mai puțin [15, 16], deaceia expunem rezultatele experimentale noi.

Partea experimentală

Peliculele subțiri de TiO₂ au fost depuse pe substrat din sticlă prin metoda depunerii straturilor atomice [13] și prin pulverizare [14], după care au fost tratate termic în sobă (TA) la 450 și 600 °C, respectiv. Funcționalizarea cu metale nobile s-a efectuat în atmosferă de argon la temperatura camerei timp de 1 secundă. Contactele din Au au fost depuse printr-o mască de tip meandru pentru a forma structuri senzori. Parametrii senzoriali ai peliculelor subțiri de TiO₂ au fost măsurați cu utilizarea dispozitivului Keithley 2400 care permite aplicarea tensiunii și colectarea datelor în timp real, astfel conductanța senzorilor a fost măsurată în aer, dar și sub influența atmosferei gazului de testare. Timpii de reacție ai senzorului și de recuperare au fost calculați ca timpii pentru atingere și de recuperare a 90% din valorile totale, respectiv.

Rezultate și discuții

În figura 1 este reprezentat răspunsul la gaze cu concentrația 100 ppm (hidrogen gaz și vapori de etanol) față de temperatura de operare a peliculelor ultra-subțiri de TiO₂ (a) și a peliculelor subțiri de TiO₂ funcționalizate cu aur (b) obținute prin metoda depunerii straturilor atomice. Din figura 1a observăm răspunsul la gaze a peliculelor subțiri de TiO₂ tratate termic TA la 450 °C unde la toate temperaturile de operare structurile senzorilor au răspuns la ambele gaze însă sunt selectivi la H₂ gaz cu răspunsul de aproximativ 400%, 600% și 250% la temperaturile de operare de 200 °C, 250 °C și 300 °C, respectiv. În figura 1b este reprezentat răspunsul la gaze a peliculelor subțiri de TiO₂ tratate termic TA la 600 °C timp de 1 oră și funcționalizate cu nanopuncte de Au, astfel din figură observăm că răspunsul la gaze s-a micșorat însă la temperaturi mai joase de la 275 °C până la 325 °C senzorii au răspuns numai la H₂ gaz ceea ce reprezintă

un rezultat bun, la fel putem observa că cu creșterea temperaturii de operare de la 350 °C până la 400 °C apare un răspuns mic și la vaporii de etanol, dar selectivitatea la fel rămâne pentru H₂ gaz.

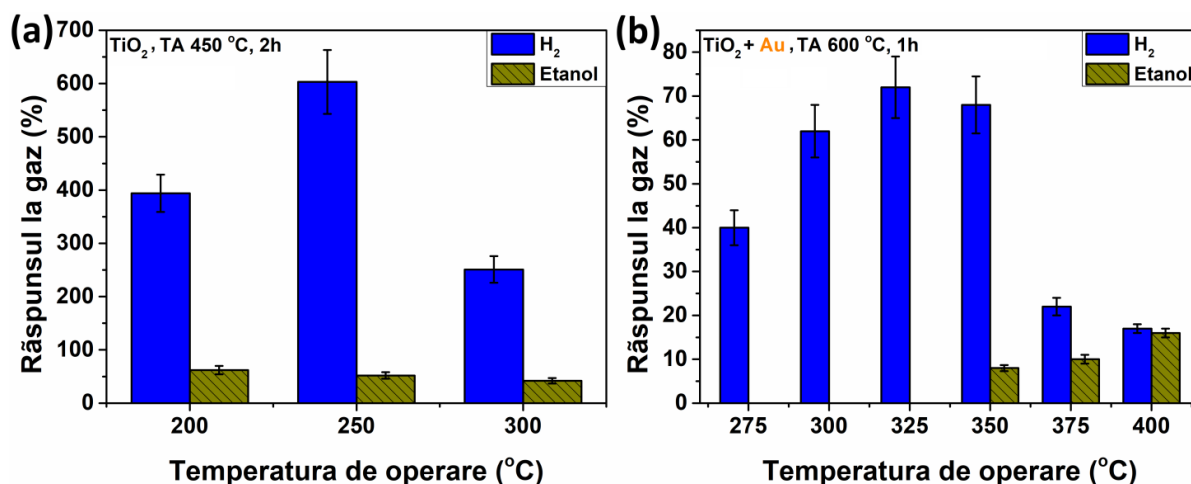


Figura 1. Răspunsul la gaze (hidrogen gaz și vapori de etanol) față de temperatura de operare a peliculelor subțiri de TiO₂ (a); și a peliculelor subțiri de TiO₂ funcționalizate cu aur (b) obținute prin metoda depunerii straturilor atomice.

În figura 2 este reprezentat răspunsul la gaze cu concentrația 100 ppm (hidrogen gaz și vapori de etanol) față de temperatura de operare a peliculelor subțiri de TiO₂ (a) și a peliculelor subțiri de TiO₂ funcționalizate cu argint-platină (b) depuse prin metoda pulverizării. Din figura 2a observăm răspunsul la gaze a peliculelor subțiri de TiO₂ tratate termic TA la 600 °C unde la toate temperaturile de operare senzorii au răspuns la ambele gaze, însă sunt selectivi la H₂ gaz cu răspunsul de aproximativ 190%, 580% și 610% la temperaturile de operare de 200 °C, 250 °C și 300 °C, respectiv.

În figura 2b este reprezentat răspunsul la gaze al peliculelor subțiri de TiO₂ tratate termic TA la 600 °C și funcționalizate cu argint-platină. Din această figură observăm că la toate temperaturile de operare răspunsul este față de ambele gaze, însă este mai mic față de peliculele nefuncționalizate. Astfel, dacă pentru peliculele nefuncționalizate senzorii indicau un comportament electric de *tip-p*, aici la H₂ gaz senzorii au prezentat o comportare de *tip-n*, ceea ce permite o detectare și a hidrogenului și a vaporilor de etanol cu o selectivitate foarte ridicată la toate temperaturile de operare.

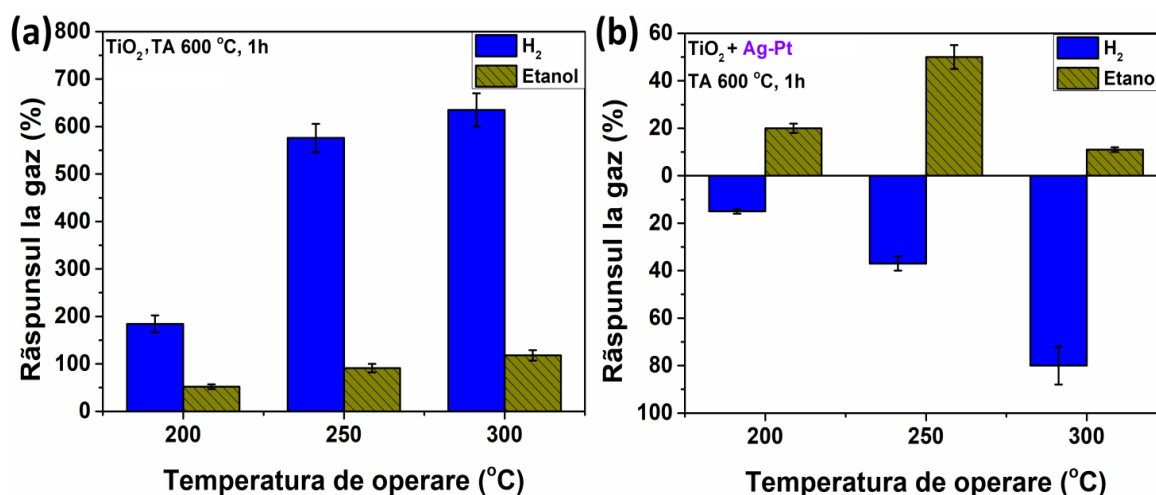


Figura 2. Răspunsul la gaze (hidrogen gaz și vapori de etanol) față de temperatura de operare a peliculelor subțiri de TiO₂ (a); și a peliculelor subțiri de TiO₂ funcționalizate cu nanopuncte din argint-platină (b) depuse prin metoda pulverizării.

Acest fapt de schimbare a comportării tipului de conductibilitate se datorează efectelor care au loc la suprafața peliculelor semiconductoare la prezența nanopunctelor de argint-platină, deci la aplicarea vaporilor de etanol rezistența peliculelor crește, iar la aplicarea H₂ gaz rezistența peliculelor scade.

În figura 3 sunt prezentate răspunsurile dinamice la H₂ gaz ale peliculelor subțiri de TiO₂ cu și fără funcționalizare obținute prin metoda depunerii straturilor atomice (a), dar și a peliculelor subțiri de TiO₂ cu și fără funcționalizare depuse prin metoda pulverizării (b). Din figura 3a putem observa răspunsul dinamic la H₂ gaz cu concentrația 100 ppm a peliculelor subțiri de TiO₂ cu funcționalizare (curba 2) și fără (curba 1) obținute prin metoda depunerii straturilor atomice, astfel obținând pentru curba 1 răspunsul de aproximativ 600% cu timpul de răspuns de $\tau_r = 9$ s și timpul de recuperare de $\tau_d = 5$ s, iar în cazul funcționalizării (curba 2) răspunsul de aproximativ 70% cu timpul de răspuns de $\tau_r = 0,6$ s și timpul de recuperare de $\tau_d = 4$ s, respectiv. În figura 3b observăm răspunsul dinamic la H₂ gaz cu concentrația 100 ppm a peliculelor subțiri de TiO₂ cu funcționalizare (curba 2) și fără (curba 1) depuse prin metoda pulverizării, astfel obținând pentru curba 1 răspunsul de aproximativ 610% cu timpul de răspuns de $\tau_r = 11$ s și timpul de recuperare de $\tau_d = 3,8$ s, iar în cazul funcționalizării (curba 2) răspunsul de aproximativ 70% cu timpul de răspuns de $\tau_r = 1$ s și timpul de recuperare de $\tau_d > 20$ s, respectiv.

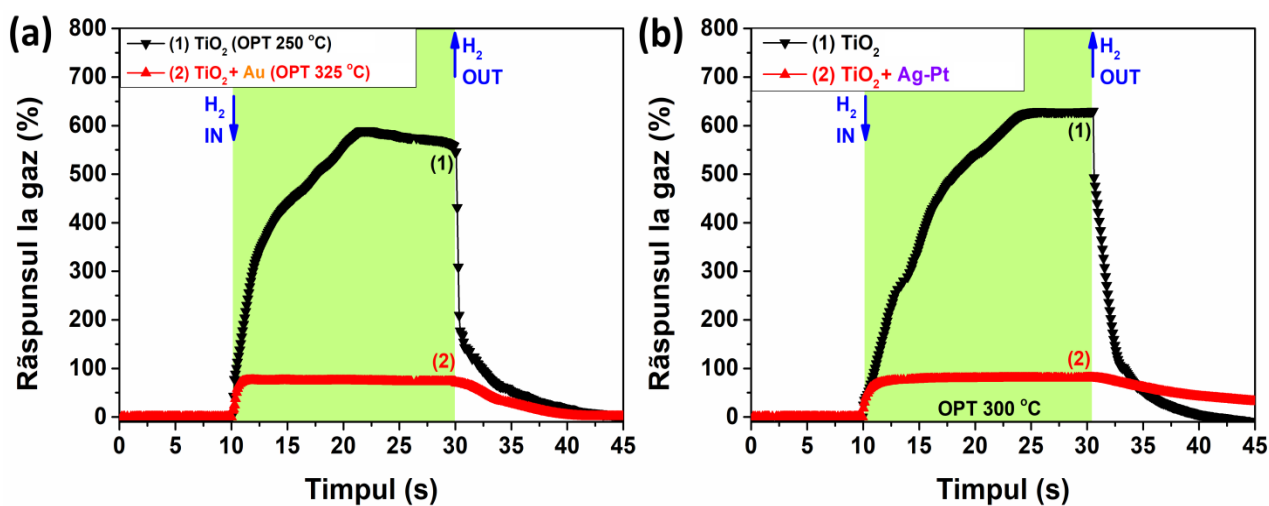


Figura 3. Răspunsul dinamic la H₂ gaz a peliculelor subțiri de TiO₂ cu și fără funcționalizare obținute prin metoda depunerii straturilor atomice (a); și a peliculelor subțiri de TiO₂ cu și fără funcționalizare depuse prin metoda pulverizării (b).

Concluzii

În concluzii putem afirma că peliculele subțiri de TiO₂ obținute prin metodele depunerii straturilor atomice și prin pulverizare au demonstrat o selectivitate relativ bună față de H₂ gaz. De exemplu, pentru peliculele obținute prin depunerea straturilor atomice, răspunsul este de peste 600%, iar prin metoda pulverizării, răspunsul este de peste 610%. S-a demonstrat că prin funcționalizarea peliculelor cu metale nobile a fost posibil să se mărească considerabil selectivitatea peliculele subțiri de TiO₂ și să se observe comportamentul de *tip-p* pentru H₂ gaz și comportamentul de *tip-n* la vaporii de etanol a peliculelor subțiri de TiO₂ funcționalizate cu argint-platină. La fel prin funcționalizare s-a observat că e posibil de ridicat rapiditatea răspunsului la H₂ gaz, obținând timpul de răspuns pentru peliculele obținute prin metoda depunerii straturilor atomice de $\tau_r = 0,6$ s, iar pentru peliculele depuse prin pulverizare de $\tau_r = 1$ s. Aceste rezultate sunt foarte importante pentru dezvoltarea ulterioară a heterostructurilor senzoriale și îmbunătățirea siguranței pentru viața cotidiană modernă.

Mulțumiri

Ababii Nicolai, doctorand la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduce sincere mulțumiri profesorului universitar dr. hab. Lupan Oleg, conducătorul de doctorat, pentru suport, încurajare și îndrumare în timpul studiilor la UTM la ciclurile 1, 2 și 3, precum și pentru discuțiile fructuoase în cadrul doctoraturii, la fel aduce mulțumiri Guvernului Republicii Moldova pentru Bursa de excelență a Guvernului pentru anul 2018. Cercetările au fost parțial finanțate de proiectul Instituțional inst-15.817.02.29A finanțat de Guvernul Republicii Moldova.

Bibliografie

1. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, O. Polonskyi, N. Ababii, F. Schütt, V. Kaidas, F. Faupel, R. Adelung,

- Non-planar nanoscale p – p heterojunctions formation in $Zn_xCu_{1-x}O_y$ nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 230 (2016)
2. M. Hoppe, N. Ababii, V. Postica, O. Lupan, O. Polonskyi, F. Schütt, S. Kaps, L.F. Sukhodub, V. Sontea, T. Strunskus, F. Faupel, R. Adelung, (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al heterojunctions for volatile organic compound detection, *Sensors Actuators B Chem.* 255
 3. B. Bourrounet, T. Talou, A. Gaset, Application of a multi-gas-sensor device in the meat industry for boar-taint detection, *Sensors Actuators B Chem.* 27 (1995) 250–254.
 4. O. Lupan, V. Postica, R. Adelung, F. Labat, I. Ciofini, U. Schürmann, L. Kienle, L. Chow, B. Viana, T. Pauporté, Functionalized Pd/ZnO Nanowires for Nanosensors, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 12 (2018) 1700321.
 5. V. Postica, F. Schütt, R. Adelung, O. Lupan, Schottky Diode Based on a Single Carbon–Nanotube–ZnO Hybrid Tetrapod for Selective Sensing Applications, *Adv. Mater. Interfaces.* 4 (2017) 1700507.
 6. O. Lupan, V. Postica, F. Labat, I. Ciofini, T. Pauporté, R. Adelung, Ultra-sensitive and selective hydrogen nanosensor with fast response at room temperature based on a single Pd/ZnO nanowire, *Sensors Actuators B Chem.* 254 (2018) 1259–1270.
 7. G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, *Sensors.* 10 (2010) 5469–5502.
 8. S. Wu, Z. Weng, X. Liu, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, Functionalized TiO₂ Based Nanomaterials for Biomedical Applications, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 5464–5481.
 9. Y.-K. Jun, H.-S. Kim, J.-H. Lee, S.-H. Hong, High H₂ sensing behavior of TiO₂ films formed by thermal oxidation, *Sensors Actuators B Chem.* 107 (2005) 264–270.
 10. N. Chen, D. Deng, Y. Li, X. Liu, X. Xing, X. Xiao, Y. Wang, TiO₂ nanoparticles functionalized by Pd nanoparticles for gas-sensing application with enhanced butane response performances, *Sci. Rep.* 7 (2017) 7692.
 11. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
 12. C. Xiang, Z. She, Y. Zou, J. Cheng, H. Chu, S. Qiu, H. Zhang, L. Sun, F. Xu, A room-temperature hydrogen sensor based on Pd nanoparticles doped TiO₂ nanotubes, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16343–16348.
 13. O. Lupan, V. Postica, N. Ababii, T. Reimer, S. Shree, M. Hoppe, O. Polonskyi, V. Sontea, S. Chemnitz, F. Faupel, R. Adelung, Ultra-thin TiO₂ films by atomic layer deposition and surface functionalization with Au nanodots for sensing applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 87 (2018) 44–53.
 14. V. Postica, A. Vahl, J. Strobel, D. Santos-Carballal, O. Lupan, A. Cadi-Essadek, N.H. de Leeuw, F. Schütt, O. Polonskyi, T. Strunskus, M. Baum, L. Kienle, R. Adelung, F. Faupel, Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compound sensing: experiments and theory, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 23669–23682.
 15. C. Marichy, N. Pinna, Atomic layer deposition to materials for gas sensing applications, *Adv. Mater. Interfaces* 3 (2016) 1600335.
 16. V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, TiO₂ nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties, *Sensors* 13 (2013).