

Cercetarea Proprietăților Senzoriale ale Peliculelor Nanocristaline de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$

Vasilii Crețu, Vasile Postica, Nicolai Ababii, Viorel Trofim, Victor Sontea, Oleg Lupan
Technical University of Moldova
vasilii.cretu@yahoo.com

Abstract — Peliculele nanocristaline de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ au fost depuse folosind metoda sintezei chimică din soluții (SCS). Pentru cercetările senzoriale ale peliculelor depuse probele au fost tratate termic în sobă (TA) sau/și tratate termic rapid (RTA) la diferite temperaturi și durate de tratament. Caracterizarea morfologică, structurală, vibrațională și componența chimică au fost cercetate cu ajutorul SEM, difracția de raze-X (XRD), spectroscopia micro-Raman și tehnica EDX, cu ajutorul cărora s-a demonstrat incorporarea atomilor de Zn în rețeaua cristalină a $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$. S-a cercetat influența parametrilor tratamentelor termice, temperatura de operare și concentrația de Zn în peliculele nanocristaline de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ asupra sensibilității și selectivității la diferite gaze precum hidrogen, etanol și metan.

Index Terms — Sinteza chimică, Nanostructuri, Oxizi, CuO, senzori.

I. INTRODUCTION

Oxizii metalici sunt pe larg folosiți pentru detectarea gazelor nocive, explozibile, ușor inflamabile etc. Senzorii de gaze bazați pe oxizii semiconductori oferă așa avantaje precum costul scăzut de producție, simplitatea structurii dispozitivului final, robustețea în aplicațiile practice și adaptabilitatea la o varietate largă de gaze oxidante și reducătoare. Cele mai reprezentative materiale precum SnO_2 și ZnO , care manifestă o conductibilitate electrică de n -tip, sunt pe larg cercetate și folosite pentru fabricarea senzorilor de gaze, pe când oxizii semiconductori cu o conductibilitate electrică de p -tip, precum NiO , CuO , Cr_2O_3 , au avut parte de mai puțină atenție [1].

Oxidul de cupru (CuO) este un semiconductor cu o conductibilitate electrică de p -tip cu lățimea benzii interzise de 1.2-1.9 eV și este studiat pentru aplicații în senzori de gaze [2]. Așa parametri ale senzorilor precum sensibilitatea, timpul de recuperare și răspuns, selectivitatea și funcționarea de lungă durată sunt dependenți de raportul suprafeței la volum, prezența porilor, mărimea cristalitelor, orientarea cristalografică și concentrația de dopare [3].

Etanolul ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) este pe larg folosit în industrie, iar în ultimele decenii a atras o deosebită atenție în calitate de sursă regenerabilă pentru celulele de combustibil [4]. Deasemenea are o largă aplicare în industria alimentară în calitate de aliment, în special în băuturile alcoolice, și farmaceutică în calitate de solvent pentru prepararea medicamentelor [4].

În lucrarea dată s-a studiat sensibilitatea și selectivitatea senzorilor bazați pe pelicule nanocristaline de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ la etanol în dependență de diferite concentrații de Zn în pelicule, temperatura și durata tratamentului termic în sobă (TA) și tratament termic rapid (RTA). Pentru cercetarea selectivității la etanol probele au fost expuse de asemenea la H_2 și CH_4 . A fost cercetată și dependența răspunsului față de concentrația de etanol prin expunere la 10, 100, 500 ppm de etanol.

II. EXPERIMENTAL

1. Sinteza peliculelor nanostructurate de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ prin metoda sintezei chimice din soluții

În calitate de substrat s-a folosit sticla, care a fost curățată în soluție de HCl timp de 10 min, apoi clătită în apă deionizată, curățată în H_2SO_4 timp de 10 min, apoi clătită în apă deionizată, curățată în HNO_3 timp de 10 min și clătită în apă deionizată. Soluția complexă de zinc a fost formată din amestecul de sulfat de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hidroxid de sodiu (NaOH), sulfat de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) și tiosulfat de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Procesul de sinteză al peliculelor prin metoda SCS este descris în lucrarea precedentă [5].

Peliculele depuse de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ au fost uscate într-un flux fierbinte de aer la temperatura de 150 °C timp de 5 min, iar în final au fost tratate la diferite temperaturi și durate de tratament TA și RTA. Grosimea peliculelor studiate este aproximativ 0.95 μm .

2. Caracterizarea

Probele de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ au fost studiate cu ajutorul metodei de difracție de raze-X (XRD) folosind difractometrul pe pulberi Rigaky „DB/MAX” cu o sursă de radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) și un filtru de Ni. Rata de scanare a fost instalată de 0.05 °/s de la valoarea unghiului 2θ de 10 ° la 90 °. Analiza compozițională a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei EDX în combinație cu SEM. Diferite tehnici de caracterizare au demonstrat cristalinitatea peliculelor de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$.

Informația despre modurile vibraționale a fost obținută cu ajutorul măsurărilor micro-Raman cu spectrometrul Horiba Jobin Yvon LabRam IR înzestrat cu un detector cuplat cu sarcină (CCD). Rezoluția spectrală al acestui sistem este de 2 μm . Probele au fost excitate cu ajutorul unui laser Helium Neon ($\lambda \sim 633 \text{ nm}$) cu energia fotonilor de 1.96 eV și o putere mai mică de 4 mW. Răspunsul față de gaze a fost studiat precum este descris în lucrarea [5].

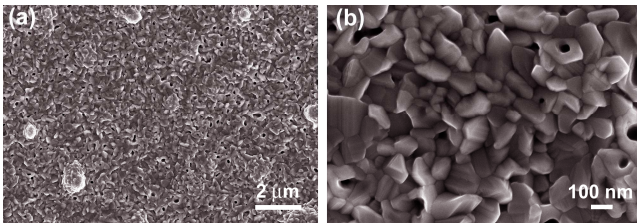


Fig. 1. Imaginele SEM ale peliculelor nanostructurate de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ depuse prin metoda SCS tratate termic TA la 650 °C timp de 30 min.

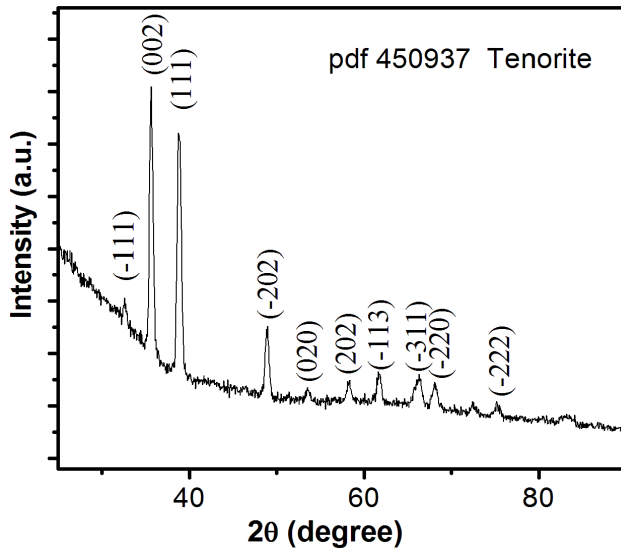


Fig. 2 Măsurările XRD ale probelor de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ tratate termic TA la 650 °C timp de 30 min.

III. REZULTATE

1. Caracterizarea morfologică

Durata menținerii în soluții și numărul scufundărilor au o influență mare asupra parametrilor de creștere pentru a controla morfologia peliculelor nanocristaline prin metoda SCS [5]. În Figura 1 sunt prezentate imaginele SEM ale probelor de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ cu 3.0wt%Zn. Se pot observa nanocristalitele care în urma TA la 650 °C timp de 30 min se penetrează și între care se formează pori. Razele nanocristalitelor se estimează în intervalul 100-200 nm.

2. Analiza structurală

În Figura 2 sunt prezentate măsurările XRD ale probelor de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ tratate TA la 650 °C timp de 30 min. Anterior [2] s-a observat că probele ne-tratate posedă o fază cristalină de tip cuprite (Cu_2O) cu o structură cubică (grupa spațială: $\text{Pn-}3\text{m}$; $a = 4.2685 \text{ \AA}$). Conform cartei PDF 050667 au fost detectate vîrfurile ce aparțin planurilor cristalografice (111) și (200).

În urma tratamentului TA s-a observat apariția unei faze cristaline dominante de tenorite (CuO), Figura 2, cu o structură monoclinică (grupa spațială: $\text{C}_{2h}^6\text{-C}2/c$; $a=4.6837 \text{ \AA}$, $b=3.4226 \text{ \AA}$, $c=5.1288 \text{ \AA}$, $\beta=99.54^\circ$). Conform cartei PDF 450937 au fost detectate vîrfurile ce aparțin planurilor cristalografice (-111), (002), (111), (-202), (020), (-113), (-311), (-220) și (-222).

3. Dispersia Micro Raman

Oxidul de cupru (CuO) posedă 12 ramuri fononice deoarece sunt 4 atomi în celula primitivă. Analiza teoretică prezice următoarele moduri vibraționale [6]:

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u$$

Există 3 moduri vibraționale acustice cu simetria $A_u + 2B_u$. Printre cele 9 moduri optice, 3 sunt Raman-active ($A_g + 2B_g$), iar restul 6 ($3A_u + 3B_u$) sunt IR-active. În modurile A_g și B_g vibrează doar atomii de oxigen, cu un deplasament de-a lungul axei b pentru modul A_g și perpendicular pe axa b pentru modul B_g . Modurile vibraționale IR active implică vibrația ambilor tipuri de atomi, O și Cu. Momentul de dipol indus este de-a lungul axei b pentru modul A_u și perpendicular pe axa b pentru modul B_u [6].

În Figura 3 este prezentat spectrul dispersiei Micro-Raman pentru proba de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ și tratată TA la 650 °C timp de 30 min. Au fost detectate vîrfurile la valorile 288, 330, 624, 1102 cm^{-1} ce aparțin modurilor vibraționale A_g , B_g^1 și B_g^2 , respectiv.

4. Proprietățile senzoriale

Pentru studierea selectivității probelor de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ au fost expuse la 100 ppm de etanol, CH_4 și H_2 . Răspunsul față de gaze sau notăm aici pe scurt sensibilitatea S a probelor a fost calculată conform relației [5]:

$$S \approx \frac{|R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}|}{R_{\text{air}}} \quad (1)$$

unde R_{air} prezintă rezistența în aer iar R_{gas} prezintă rezistența în urma expunerii la gaze.

Efectul tratamentului termic în sobă asupra senzorilor.

S-a cercetat dependența răspunsului la gaze (100 ppm H_2 , 100 ppm Etanol și 100 ppm CH_4) față de timpul tratamentului TA la 650 °C pentru peliculele nanostructurate de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ cu 2.7wt%Zn la temperatura de operare 400 °C. Din Figura 4a se pot face concluzii că timpul optimal de tratament TA în sobă este de 30 min, cu o selectivitate mai mare la 100 ppm H_2 . Cu mărirea timpului tratamentului TA se observă scăderea sensibilității și selectivității. În Figura 4b este prezentată dependența răspunsului la gaze etanol față de concentrația de Zn în peliculele nanostructurate de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ la temperatura de operare 400 °C. Se poate observa că cea mai mare S a fost înregistrată pentru concentrația de 1.9wt%Zn la 100 ppm etanol.

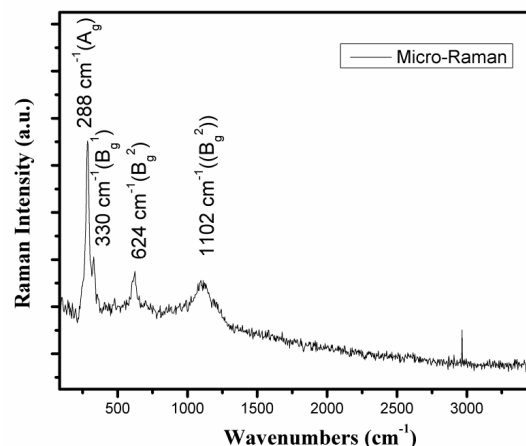


Fig. 3. Spectrul dispersiei Micro-Raman pentru proba de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ tratată TA la 650 °C timp de 30 min.

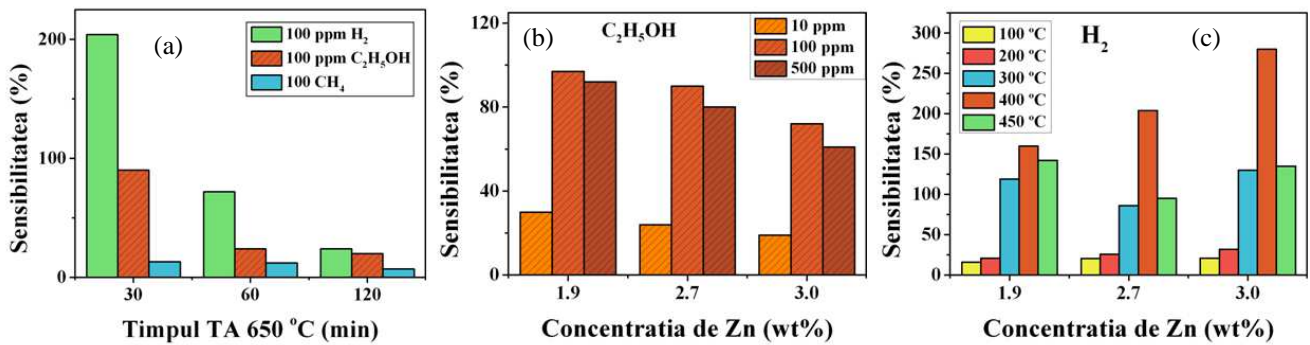


Fig. 4. (a) Dependența răspunsului la gaze *S* față de timpul tratamentului TA la 650 °C ale peliculelor nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ cu 2.7wt%Zn la temperatura de operare de 400 °C; (b) Dependența răspunsului la gaze *S* la diferite concentrații de etanol față de concentrația de Zn în peliculele nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ tratate TA la 650 °C timp de 30 min la temperatura de operare 400 °C; (c) Dependența răspunsului la gaze *S* la 100 ppm H_2 față de concentrația de Zn în peliculele nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ tratate TA la 650 °C timp de 30 min pentru diferite temperaturi de operare.

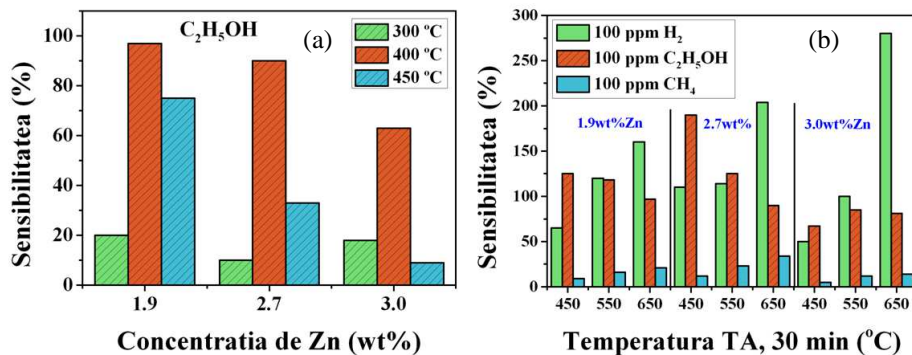


Fig. 5. (a) Dependența răspunsului la gaze *S* la 100 ppm etanol față de concentrația de Zn în peliculele nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ tratate TA la 650 °C timp de 30 min pentru diferite temperaturi de operare; (b) Dependența răspunsului la gaze *S* față de temperatura tratamentului TA timp de 30 min ale peliculelor nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ cu diferite concentrații de Zn la temperatura de operare 400 °C.

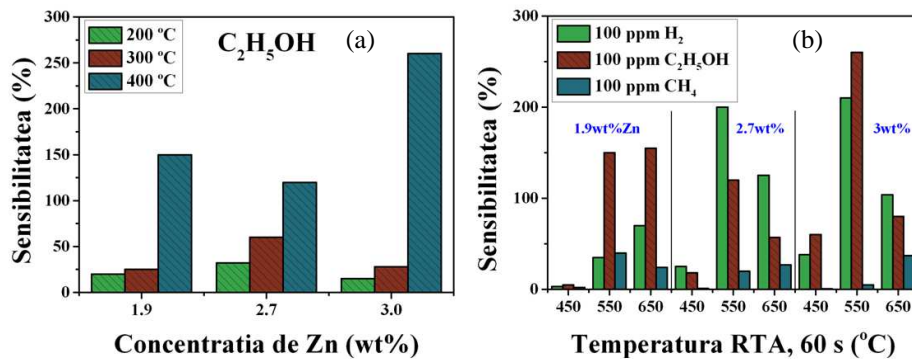


Fig. 6. (a) Dependența răspunsului la gaze *S* la 100 ppm etanol față de concentrația de Zn în peliculele nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ tratate TA la 650 °C timp de 30 min pentru diferite temperaturi de operare; (b) Dependența răspunsului la gaze *S* la gaze față de temperatura tratamentului RTA timp de 60 s ale peliculelor nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ cu diferite concentrații de Zn la temperatura de operare 400 °C.

În Figura 4c este prezentată dependența răspunsului la gaze *S* la 100 ppm H_2 față de temperatura de operare al probelor de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ cu diferite concentrații de Zn. Temperatura optimă de operare este de 400 °C pentru concentrația de 3.0wt%Zn în peliculele nanostructurate. Pentru 100 ppm etanol temperatura optimă de operare este la fel de 400 °C iar concentrația optimă de dopare al peliculelor nanostructurate este de 1.9wt%Zn (Figura 5a).

La fel s-a cercetat și dependența temperaturii tratamentului TA în sobă. În Figura 5b este prezentată dependența sensibilității la 100 ppm de H_2 , CH_4 și etanol pentru peliculele nanocrystaline de $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ cu diferite concentrații de Zn la temperatura de operare 400 °C. Pentru temperatura tratamentului TA de 300 °C timp de 30 min nu

s-a observat nici un răspuns față de gazele examinate. Din Figura 5b se observă următoarele tendințe pentru cele trei concentrații de dopare cu Zn: cu mărirea temperaturii de tratament se observă mărirea sensibilității la CH_4 , însă este relativ mai mică ca pentru etanol și hidrogen; se observă că la 450 °C de tratare TA cea mai mare sensibilitate este la etanol pentru toate cele 3 concentrații de dopare, iar cu mărirea temperaturii de tratament la 650 °C se observă micșorarea sensibilității la etanol și mărirea sensibilității la H_2 , astfel la temperaturi mai joase de tratament selectivitatea este mai mare pentru etanol, pe cînd la temperaturi mai înalte de tratament selectivitatea este mai mare pentru H_2 . În rezultat putem evidenția 2 regimuri optime pentru detectarea etanolului și a H_2 , pentru etanol

– TA la 450 °C timp de 30 min cu 2.7wt%Zn, iar pentru H₂ – TA la 650 °C timp de 30 min cu 3wt%Zn.

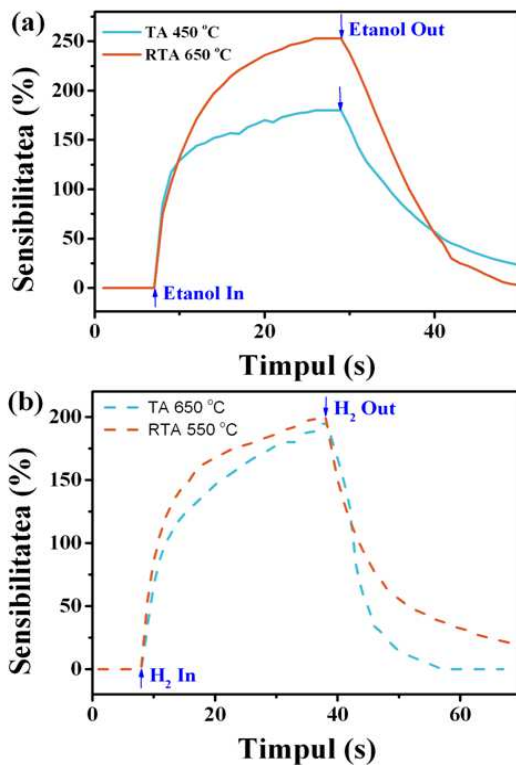


Fig. 7. (a) Compararea dependenței sensibilității la 100 ppm etanol în timp ale peliculelor nanostructurate de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ tratate TA la 450 °C timp de 30 min și RTA la 650 °C timp de 60 s; (b) Compararea dependenței sensibilității la 100 ppm H₂ în timp ale peliculelor nanostructurate de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ tratate TA la 650 °C timp de 30 min și RTA la 550 °C timp de 60 s.

Tratamentul termic rapid

De asemenea s-a cercetat și efectul tratamentului termic rapid (RTA) asupra proprietăților senzoriale ale peliculelor nanocristaline de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$. În Figura 6a este prezentată dependența sensibilității la 100 ppm etanol față de concentrația de Zn în peliculele nanostructurate tratate RTA la 550 °C (60 s) la diferite temperaturi de operare, după cum se observă cea mai optimă temperatură de operare este de 400 °C, iar cea mai optimă concentrație de Zn este de 3wt%.

În Figura 6b este prezentată dependența răspunsului la gaze la 100 ppm de H₂ și etanol pentru probele de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ cu diferite concentrații de Zn la temperatura de operare 400 °C. Se poate observa că cea mai mare selectivitate pentru etanol o prezintă probele cu concentrația de 1.9wt%Zn, iar cea mai mare selectivitate pentru H₂ sunt pentru probele cu concentrația 2.7wt%Zn.

S-au comparat răspunsurile dinamice pentru cele mai bune regimuri de tratament TA și RTA la 100 ppm etanol (Figura 7a) și 100 ppm H₂ (Figura 7b). Din Figura 7a se observă că timpul de răspuns este aproximativ același pentru ambele tipuri de tratamente (TA 450 °C timp de 30 min și RTA 650 °C timp de 60 s), iar timpul de recuperare este mult mai mare pentru proba tratată TA. În cazul răspunsului la H₂ (Figura 7b) se observă aceeași tendință cu timpul de răspuns însă timpul de recuperare este mai mare pentru probele tratate RTA.

VI. CONCLUZII

Cu ajutorul tehnicii SCS a fost posibilă sinteza peliculelor nanocristaline de $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$ iar metodele de caracterizare precum XRD și Raman au demonstrat o cristalinitate înaltă. Peliculele depuse ne-tratate au demonstrat o fază cristalină de cuprite, iar în urma tratamentului termic s-a observat apariția fazei cristaline dominante de tenorite. Timpul optimal de tratament TA este de 30 min, iar pentru tratamentul RTA este de 60 s. Temperatura de operare optimă ale probelor este de 400 °C. S-a observat că pentru probele tratate TA la temperatura de 450 °C selectivitatea este mai mare la 100 ppm de etanol, iar pentru tratamentul la 650 °C selectivitatea este mai mare la H₂. În cazul tratamentului RTA a fost obținută o selectivitate mai mare la 100 ppm etanol la concentrația de 1.9wt%Zn în pelicule, iar la concentrația de 2.7wt%Zn selectivitatea este mai mare la 100 ppm H₂. Timpul de răspuns pentru probe este aproximativ comparabil pentru ambele tipuri de tratamente și pentru ambele tipuri de gaze, etanol și H₂, pe când timpul de recuperare în cazul răspunsului la etanol este mai mare pentru probele tratate TA, iar în cazul răspunsului la H₂ timpul de recuperare este mai mare pentru probele tratate RTA.

MULȚUMIRI

Autorii mulțumesc în mod deosebit STCU și ASM pentru suportul financiar prin Proiectul 09_STCU_A/5833. Autorii aduc sincere mulțumiri pentru colaborare în cadrul Proiectului dat Profesorului Dr. Lee Chow de la Universitatea UCF, SUA.

REFERINȚE

- [1] H. Kim, J. Lee “Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview” *Sensors and Actuators B* 192, 2014, p. 607-627.
- [2] N. D. Hoa, N. V. Quy, M. A. Tuan, N. V. Hieu “Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties sensor” *Physica E* 42, 2009, p. 146-149.
- [3] Y. Choi, D. Kim, S. Hong, K. S. Hong “H₂ and C₂H₅OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route” *Sensors and Actuators B* 178, 2013, p. 395-403.
- [4] A. S. Adekunle, O. S. Oluwafemi, V. Ncapayi, R. E. Sadiku, J. T. Agee, S. O. Ojo and S. P. Songca “Ethanol Sensor Based On Platinum-MWCNT-NiO Nanoparticles Platform Electrode” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 2012, p. 2695-2709.
- [5] V. Postica, N. Ababii, V. Crețu “Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method” Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM ediția 2013.
- [6] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, and P. Krüger, “Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy” *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, p. 10232-10237.