

NANOHETEROJONCTIUNI DIN OXID DE CUPRU CuO/Cu₂O PENTRU SENZORI DE GAZE EXPLOZIVE ȘI COMPUȘI VOLATILI

N. ABABII¹, N. MAGARIU¹, M. HOPPE², M. TERASA², V. POSTICA¹, V. CREȚU¹

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

² Institutul de Științe ale Materialelor, Catedra de Nanomateriale Funcționale, Universitatea din Kiel, Germania

Abstract: Nanostructurile de oxid de cupru sunt materiale fascinante datorită proprietăților electrice, optice, termice și senzoriale remarcabile, dat fiind faptul că este posibil stabilizarea fazelor specific în mod unic la dimensiuni nanometrice. În lucrarea dată este prezentată cercetarea heterojoncțiunilor din oxizi semiconductori de dimensiuni nanometrice de CuO/Cu₂O cu diferite grosimi la gazul de hidrogen (H₂) și vapori de etanol, astfel fiind obținute rezultate experimentale care demonstrează sensibilitatea și selectivitatea nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O la vaporii de etanol față de gazul de H₂ cu concentrația de 100 ppm. A fost obținut un răspuns de aproximativ 125% la temperatura de operare de 350 °C.

Cuvinte cheie: nanoheterojoncțiuni, CuO/Cu₂O, senzor de gaz, compuși volatili

Introducere

Domeniile de aplicare a heterojoncțiunilor din oxizi de cupru (CuO, Cu₂O, Cu₃O₄) la scară nanometrică [1,2] sunt destul de largi, așa ca fabricarea fungicidelor [3,4], vopselelor antivegetative [5,6], producerea sticlei mozaice romane [7], senzori de gaze, biosenzori, baterii, conversia energiei solare, supraconductori cu temperatura critică ridicată și emițătorilor de câmp [1,7-10]. Datorită performanțelor lor îmbunătățite și sensibilitatea față de gaze, explicată prin un mecanism specific de detectare, heterojoncțiunile din oxizi semiconductori, nanostructurile de oxizi de cupru au atras o deosebită atenție a cercetătorilor pentru îmbunătățirea considerabilă a sensibilității și selectivității senzorilor în baza lor [1,2]. Cercetarea asupra biosenzorilor și a senzorilor de gaze a condus la diferite combinații de oxizi semiconductori de *tip-p* și de *tip-n* prin formarea de nanoheterojoncțiuni [1]. Majoritatea oxizilor semiconductori de *tip-p*, cum ar fi CuO, sunt cunoscuți de a fi catalizatori excelenți pentru oxidarea compușilor organici volatili (VOC), în special a vaporilor de etanol [1,2,9,10]. Oxizii de cupru (CuO, Cu₂O, Cu₃O₄), precum și alți oxizi de *tip-p* (NiO, Co₃O₄ și Cr₂O₃), sunt cele mai promițătoare materiale care au demonstrat posibilitatea de detectare sensibilă, rapidă și fiabilă a acetonei, etanolului, NH₃, H₂, CO, NO₂ și H₂S [2,9].

În lucrarea dată, este raportată obținerea prin pulverizare a nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O de diferite grosimi prin depunerea straturilor ultra-subțiri de Cu și oxidarea ulterioară în aer cu ajutorul unui tratament termic, precum și cercetarea proprietăților electrice și performanțele senzoriale la gaze explozive și compuși organici volatili, în particular la gazul de hidrogen și vaporii de etanol.

Partea experimentală

Heterojoncțiunile din oxizi semiconductori de dimensiuni nanometrice de CuO/Cu₂O au fost crescute pe un substrat din sticlă (cu dimensiunile de 10 mm × 20 mm × 1 mm) prin pulverizarea straturilor subțiri de Cu (20, 40 și 60 nm, notate prin C2, C4 și C6, respectiv), urmate de un tratament termic în aer la temperatura de 425 °C timp de 20, 40 și 60 min, respectiv. Contactele din Au au fost pulverizate pe suprafața peliculelor din CuO/Cu₂O prin intermediul unei măști de tip meandru. Parametrii electrici ai heterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O au fost înregistrate cu ajutorul Keithley 2400, conectat la un calculator prin intermediul unei interfețe grafice. Timpii de reacție și de recuperare al astfel de structuri senzor au fost calculați ca perioada de timp necesară pentru creșterea și descreșterea a 90% din valoarea absolută a răspunsului, respectiv.

Rezultate și discuții

Pentru a determina cea mai optimală grosime a straturilor depuse pentru formarea nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O prin pulverizare magnetronică, au fost alese trei grosimi diferite ale peliculelor ultra-subțiri, și anume de 20 nm, 40 nm și 60 nm în baza cercetărilor anterioare unde a fost demonstrat că aume grosimea straturilor de suprafață de 20-40 nm obținute prin metoda SCS sunt cele mai optime pentru senzori [1,2]. Heterostructurile superficiale de CuO/Cu₂O formate și integrate în senzori cu contacte din Au au fost testate la gazul de H₂ și vaporii de etanol la diferite temperaturi de operare.

În figura 1a este reprezentat răspunsul la expunerea către gaze (H₂ și vapori de etanol) la diferite temperaturi de operare ale nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O de 20 nm (C2), 40 nm (C4) și 60 nm (C6), respectiv. Concentrația gazelor de test a fost de 100 ppm. Din figura 1a observăm că la toate temperaturile de

operare selectivitatea este mai mare pentru vaporii de etanol. La fel putem observa că la temperatura de operare de 250 °C, cel mai mare răspuns (~75%) este la proba cu grosimea de 60 nm (C6), iar la mărirea temperaturii de operare la 300 °C și 350 °C, cel mai mare răspuns a fost observat la probele cu grosimea de 20 nm (C2), cu un răspuns de ~120% și ~125%, respectiv. La toate grosimile straturilor, 20/60 nm, compuse din nanoheterojuncțiuni de CuO/Cu₂O, observăm tendința de creștere a răspunsului cu creșterea temperaturii de operare. În concluzie, putem afirma că cea mai optimă grosime a straturilor depuse este de ordinul a 20 nm. În figura 1b este prezentată caracteristica volt-ampere la temperatura camerei a structurilor senzor în baza nanoheterojuncțiunilor de CuO/Cu₂O cu diferite grosimi ale straturilor depuse, și anume de 20 nm (C2), 40 nm (C4) și 60 nm (C6), respectiv. În toate cazurile s-a observat formarea de contacte Ohmice. Pentru seturile de probe cu grosimea de 40 nm (C4) s-a observat cele mai mici valori ale curenților electrice, iar pentru cele cu grosimea de 60 nm (C6) cel mai mare valori.

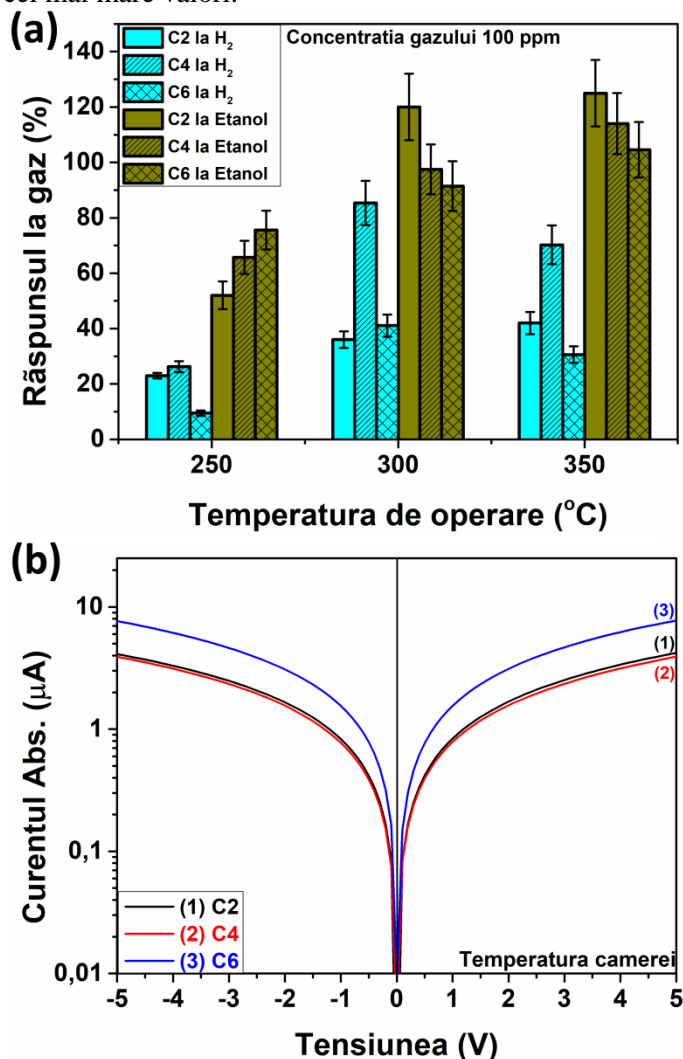


Figura 1. (a) Răspunsul la gaze (H₂ și vaporii de etanol) cu concentrația 100 ppm la diferite temperaturi de operare ale structurilor în baza nanoheterojuncțiunilor de CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor de 20 nm (C2), 40 nm (C4) și 60 nm (C6); (b) Caracteristica volt-ampereică la temperatura camerei a structurilor în baza nanoheterojuncțiunilor de CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor de 20 nm (C2), 40 nm (C4) și 60 nm (C6).

În figura 2 este prezentat răspunsul dinamic la vaporii de etanol cu concentrația de 100 ppm a structurilor de senzori în baza nanoheterojuncțiunilor de CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor de 20 nm (C2), 40 nm (C4) și 60 nm (C6) la temperatura de operare de 300 °C (figura 2a) și 350 °C (figura 2b). Din figura 2a observăm obținerea unui răspuns de ~120% pentru straturile cu grosimea de 20 nm (curba 1) cu un timp de răspuns de $\tau_r = 10$ s și timp de recuperare de $\tau_d = 40$ s. Pentru proba cu grosimea straturilor de 40 nm (curba 2) s-a obținut un răspuns de ~97% cu un timp de răspuns de $\tau_r = 10$ s și un timp de recuperare de $\tau_d = 38$ s, iar pentru proba cu grosimea straturilor de 60 nm (curba 3) s-a obținut un răspuns de ~90% cu un timp de

răspuns de $\tau_r = 13$ s și un timp de recuperare de $\tau_d = 48$ s, respectiv. În figura 2b unde este prezentat răspunsul dinamic la vaporii de etanol cu concentrația de 100 ppm a straturilor în baza nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O la temperatura de operare de 350 °C, s-a obținut un răspuns de ~125% pentru proba cu grosimea straturilor de 20 nm (curba 1). Timpul de răspuns și recuperare în cazul date este de $\tau_r = 19$ s și $\tau_d = 27$ s. Pentru proba cu grosimea straturilor de 40 nm (curba 2) s-a obținut un răspuns de ~114% cu un timp de răspuns de $\tau_r = 20$ s și un timp de recuperare de $\tau_d = 30$ s, iar pentru proba cu grosimea straturilor de 60 nm (curba 3) s-a obținut un răspuns de ~104% cu un timp de răspuns de $\tau_r = 17$ s și un timp de recuperare de $\tau_d = 32$ s, respectiv. Astfel putem menționa faptul că la temperatura de operare de 350 °C are loc mărirea răspunsului pentru toate grosimile straturilor depuse de CuO/Cu₂O, iar cel mai mare răspuns a fost observat pentru proba cu grosimea de 20 nm (C2), la fel s-a observat că la temperatura de operare de 350 °C timpul de recuperare s-a micșorat la toate grosimile straturilor depuse în baza nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O, ceea ce prezintă un avantaj pentru aplicațiile în timp real.

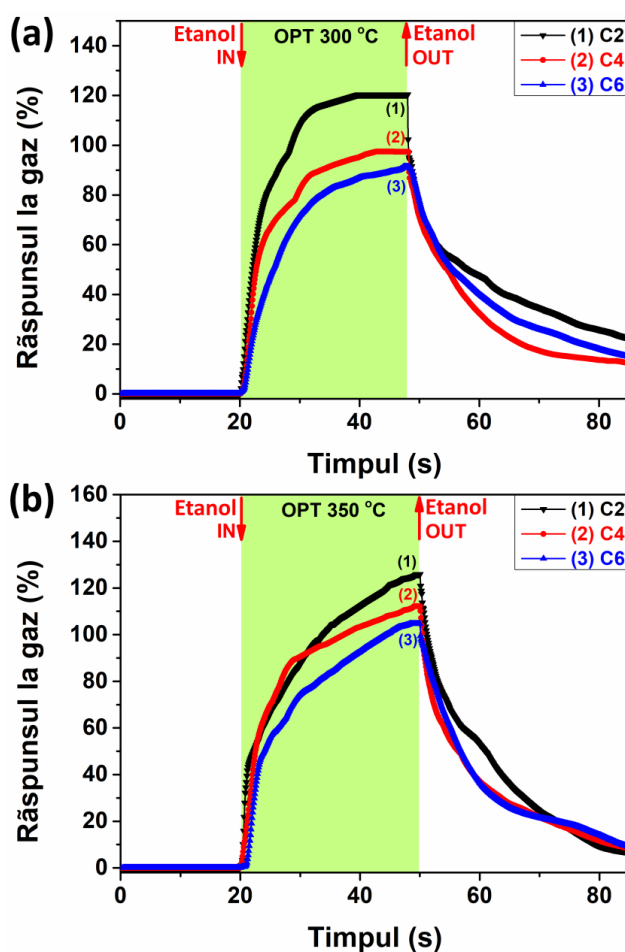


Figura 2. Răspunsul dinamic la vaporii de etanol ale structurilor senzori în baza nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor de 20 nm (C2), 40 nm (C4) și 60 nm (C6) la temperatura de operare de: (a) 300 °C și (b) 350 °C, respectiv.

Concluzii

În lucrarea dată au fost elaborate nanoheterojoncțiuni din oxizi de cupru (CuO/Cu₂O) ca straturi ultrasubțiri (20 – 60 nm) și cercetate proprietățile senzoriale ale lor față de gazul exploziv de H₂ și compuși organici volatili, astfel ca vaporii de etanol. În intervalul temperaturilor de operare cercetate (250 – 350 °C), pentru toate nanoheterojoncțiunile obținute s-a observat o selectivitate excelentă la vaporii de etanol. La fel a fost demonstrat că cea mai optimă grosime a straturilor depuse în baza nanoheterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O este de 20 nm, obținând un răspuns de ~125% cu timpul de răspuns și recuperare de $\tau_r = 19$ s și $\tau_d = 27$ s, respectiv. Rezultatele prezentate sunt de un mare interes pentru aplicațiile în timp real de monitorizare rapidă și selectivă a vaporilor de etanol în încăperi.

Mulțumiri

Ababii Nicolai, Magariu Nicolae și Postica Vasile doctoranzi la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduc sincere mulțumiri prof. univ., dr. hab. Lupan Oleg, conducător la teza de doctor, pentru suport, încurajare și îndrumare în timpul studiilor la UTM, precum și pentru discuțiile fructuoase în cadrul doctoratului, la fel aduc mulțumiri Guvernului Republicii Moldova pentru Bursele de excelență ale Guvernului pe anul 2018 și 2019. Cercetările au fost parțial finanțate de către proiectul pentru Tinerii Cercetători 19.80012.50.04A finanțat de Guvernul Republicii Moldova.

Bibliografie

1. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, N. Ababii, O. Polonskyi, V. Kaidas, F. Schutt, Y.K. Mishra, E. Monaco, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Strunskus, F. Faupel, R. Adelung, Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases. *Sens. Actuators B* 224C (2016) 434-448
2. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, O. Polonskyi, N. Ababii, F. Schutt, V. Kaidas, F. Faupel, R. Adelung,
3. Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in $Zn_xCu_{1-x}O_y$ nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors. *Sens. Actuators B* 230 (2016) 832-843
4. P.E. Russell, A century of fungicide evolution, *J. Agr. Sci.* 143 (2005) 11-25
5. E. Somers, Studies of spray deposits. I.—Effect of spray supplements on the tenacity of a copper fungicide, *J. Sci. Food Agr.* 7 (1956) 160-172
6. I. Omae, General aspects of tin-free antifouling paints, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3431-3448
7. M. Srinivasan, G.W. Swain, Managing the use of copper-based antifouling paints, *Environ. Manage.* 39 (2007) 423-441
8. A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5247-5270
9. K. Han, M. Tao, Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 153-157
10. [9] H.-J. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *Sens. Actuators B* 192 (2014) 607-627
11. [10] S. Sun, X. Zhang, Y. Sun, J. Zhang, S. Yang, X. Song, Z. Yang, A facile strategy for the synthesis of hierarchical CuO nanourchins and their application as non-enzymatic glucose sensors, *RSC Adv.* 3 (2013) 13712-13719