

PROPRIETĂȚILE NANODISPOZITIVELOR PE BAZA NANOFIRELOR DE ZnO:Eu

Cristian LUPAN

Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, grupa MN-201M, Facultatea Calculatoare Informatică și Microelectronică, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Moldova

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

Rezumat. În această lucrare sunt prezentate proprietățile morfologice, structurale și senzoriale ale rețelelor de nanofire de ZnO:Eu și a nanodispozitivelor pe baza unui singur nanofir din acest material. Au fost depuse din soluții chimice rețele uniforme de nanofire de ZnO:Eu, cu morfologia controlată de parametrii tehnologici. Nanodispozitivul elaborat are o selectivitate înaltă la 100 ppm hidrogen și un răspuns maxim de aproximativ 15 ori la temperatura de operare de 150 °C.

Cuvinte cheie: nanodispozitive, ZnO:Eu, hidrogen, rețele de nanofire.

Introducere

Hidrogenul reprezintă un gaz promițător pentru utilizarea în viitor în sectoarele energetice staționare și de transport, fiind o sursă de energie curată, ecologică, ce nu produce gaze cu efect de seră. Însă, acest gaz este unul inodor, incolor și explozibil în amestecul între 4% și 75% cu aerul [1]. Datorită acestor proprietăți și măririi cotei de utilizare a acestuia pe viitor a apărut necesitatea dezvoltării dispozitivelor senzoriale de dimensiuni mici pentru detecția sigură și rapidă a acestui gaz în transport sau încăperi industriale, la diferite condiții ale mediului.

Oxidul de zinc reprezintă un material des utilizat pentru aplicații senzoriale și alte dispozitive, însă îi lipsește selectivitatea la anumite gaze [2]. Selectivitatea oxidului de zinc este una din proprietățile acestuia, ce poate fi modificată cu ajutorul dopării în procesul tehnologic. Există o multitudine de materiale, ce pot fi utilizate pentru dopare, printre care și elementele pământurilor rare precum Eu, Yb, Tb, etc., ce sunt utilizate datorită proprietăților sale conductive, magnetice, electrochimice și luminescente, precum și cele senzoriale [2, 3].

În acest articol au fost studiate proprietățile morfologice, structurale și senzoriale a rețelelor de nanofire și a nanodispozitivelor pe bază de un singur nanofir de ZnO:Eu.

Partea experimentală

Rețelele de nanofire de ZnO:Eu au fost obținute prin metoda electrochimică [4], într-o celulă chimică cu trei electrozi: de lucru, de referință și de numărare. Au fost utilizați ca precursori ZnCl₂ și KCl pentru soluția de oxid de zinc și EuCl₃ pentru dopare. Ulterior prin metoda “in-situ lift-out” [5] a fost selectat câte un nanofir și integrat în dispozitive senzoriale, cu ajutorul FIB-SEM. Cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (SEM) a fost studiată morfologia rețelelor de nanofire. Proprietățile structurale au fost studiate cu ajutorul difracției cu raze X (XRD) la 30 kV. Ulterior au fost studiate proprietățile electrice și senzoriale ale dispozitivului elaborat cu ajutorul unei instalații de tip “home-made”, având la bază unitatea programabilă sursă-măsurător Keithley-2400, vizualizate și salvate în timp real cu o aplicație în LabView.

Rezultate și discuții

Imaginea SEM a rețelelor de nanofire de oxid de zinc dopate cu Europiu sunt reprezentate în figura 1. Nanostructurile sunt distribuite uniform pe suprafața substratului, ceea ce indică depunerea uniformă, având morfologia unor nanofire, cu margini bine determinate și cu diametrul de până la 100 nm, ceea ce reprezintă un avantaj pentru integrarea ulterioară a acestora în dispozitive senzoriale de dimensiuni reduse.

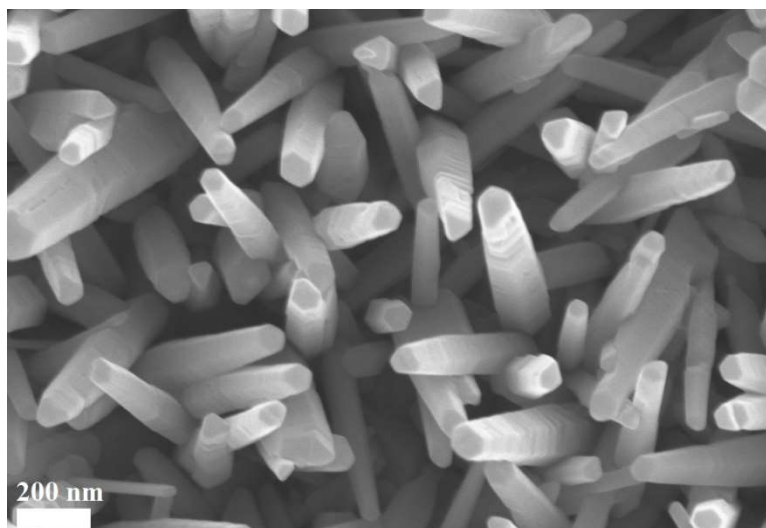


Figura 1. Imaginea SEM a rețelelor de nanofire de ZnO:Eu

În figura 2 este reprezentată difractograma XRD a rețelelor de nanofire de ZnO:Eu, măsurată în intervalul de $20 - 130^\circ$, cu pasul de scanare de 0.05° . Vârfurile de difracție ale oxidului de zinc au fost atribuite unui plan cristalin specific conform valorii 2θ (PDF 036-1451). A fost observat un vârf de difracție a Eu_2O_3 la 42.47° , atribuit fazei cubice a oxidului dat, conform PDF 03-065-3182. De asemenea, au fost observate vârfuri de difracție, ce au fost atribuite substratului de SnO_2 pe care au fost depuse rețelele de nanofire.

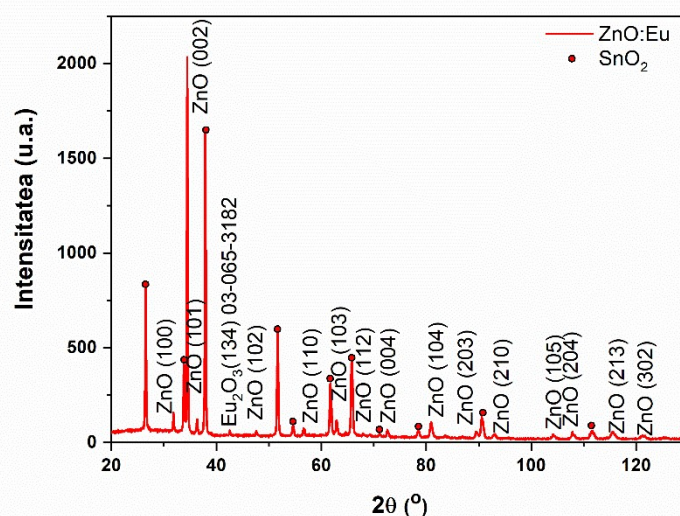


Figura 2. Difractograma XRD a rețelelor de nanofire de ZnO:Eu

Nanodispozitivele elaborate au fost cercetate în calitate de nanosenzori pe baza nanofirelor individuale de oxid de zinc dopat cu Europiu au fost testate la o serie de gaze: acetona, n-butanol, metanol, etanol, hidrogen, amoniac și 2-propanol pentru a cerceta proprietățile senzoriale. Valoarea răspunsului (S) a fost determinată utilizând raportul curenților la expunerea la gaz (I_{gaz}) și la expunerea în aer (I_{aer}):

$$S = \frac{I_{\text{gaz}}}{I_{\text{aer}}} \quad (1)$$

Compararea răspunsului la o serie de gaze și compuși organici volatili față de temperatura de operare este reprezentată în figura 3a, unde se observă un răspuns maxim de aproximativ 15 ori la temperatura de operare de 150°C pentru 100 ppm hidrogen. De asemenea, se observă o selectivitate la 100 ppm hidrogen, la temperaturile de operare în intervalul de la $100 - 150^\circ\text{C}$. Nu a fost observat un răspuns la temperatura camerei a dispozitivului elaborat.

Răspunsul dinamic la 100 ppm de hidrogen la temperatura de operare de 150 °C este reprezentat în figura 3b. Din graficul dat se observă că valoarea maximă a răspunsului este de aproximativ 13 ori, fiind determinați timpul de răspuns de ~12.6 s și timpul de recuperare de ~22 s. Aceste rezultate sunt promițătoare pentru integrarea ulterioară în circuite cu dispozitive senzoriale pentru monitorizarea scurgerilor de hidrogen în încăperi sau transport.

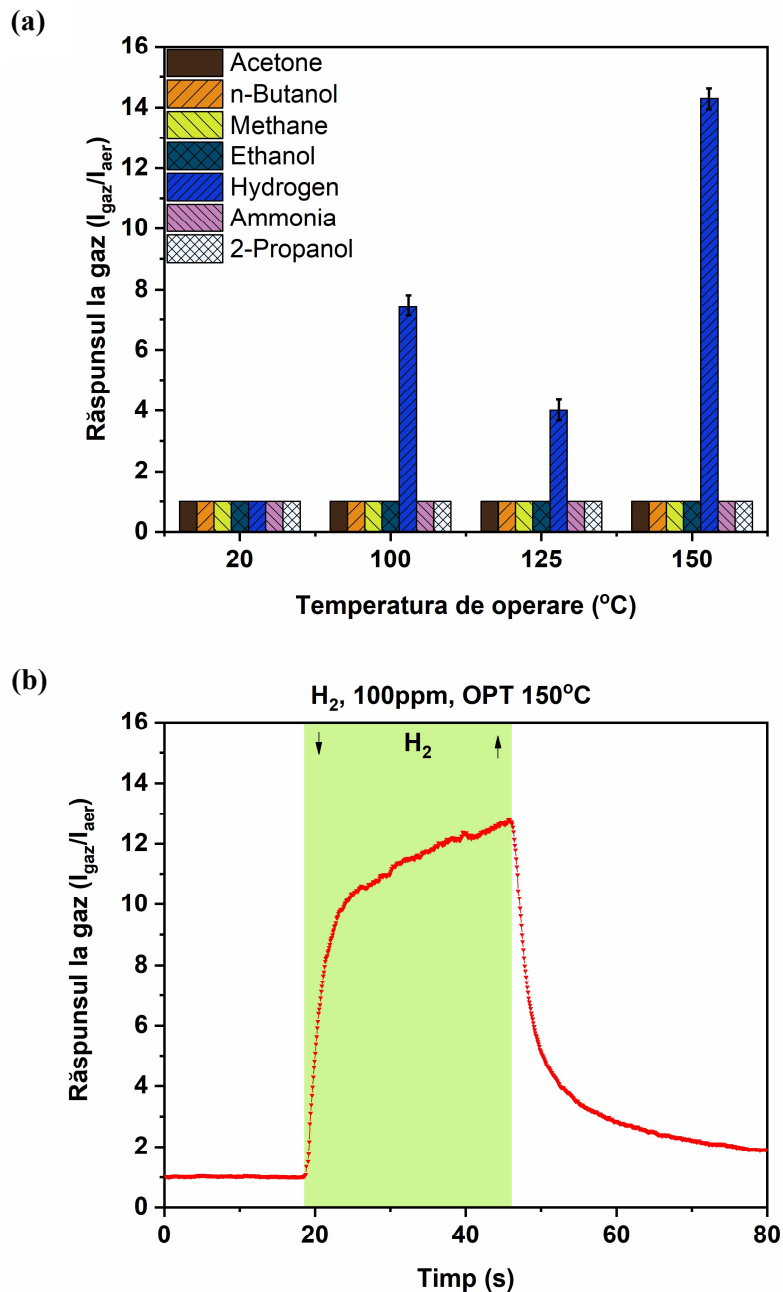
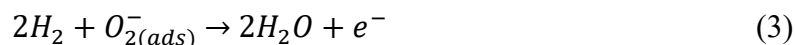
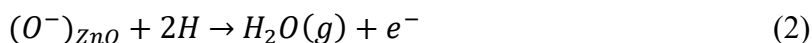


Figura 3. (a) Compararea răspunsului la o serie de gaze la diferite temperaturi de operare a nanosenzorului dintr-un nanofir de ZnO:Eu; (b) Răspunsul dinamic la 100 ppm hidrogen la temperatura de operare de 150 °C

Mecanismul de detecție a nanosenzorului pe baza nanofirului de oxid de zinc dopat cu Europiu, poate fi explicat prin faptul că la aplicarea hidrogenului, care este un gaz reducător, la interacțiunea cu suprafața nanosenzorului dintr-un material de tip n, își va micșora rezistența electrică și mări curentul, precum în rezultatele obținute [6]. Reacțiile ce au loc la suprafață pot fi sumarizate prin următoarele relații [5]:



Datorită obținerii sarcinii negative la suprafața nanofirului de oxid de zinc dopat cu europiu se creează o regiune de sărăcire ce conduce la modificări ale valorii rezistenței electrice la aplicarea gazelor, iar la eliminarea acestuia își revine la valorile inițiale.

Concluzii

Au fost obținute rețele de nanofire de oxid de zinc dopat cu Europiu, depuse uniform pe substrat prin metoda electrochimică. A fost detectate vârfuri XRD a oxidului de Europiu, ceea ce indică doparea cu succes a nanomaterialului. A fost obținută selectivitatea la 100 ppm de hidrogen în intervalul de temperaturi de operare 100 – 150 °C, cu o valoarea maximă a răspunsului de aproximativ 15 ori la temperatura de operare de 150 °C, cu timpi de răspuns și de recuperare relativ mici. Aceste rezultatele promițătoare la detecția hidrogenului pot fi utilizate pentru integrarea ulterioară în sisteme de monitorizare a încăperilor industriale și a transportului ce utilizează hidrogen, pentru detecția sigură și rapidă a acestui gaz.

Mulțumiri. Lupan Cristian este recunoscător Univesității Tehnice a Moldovei, în special conducătorului profesor universitar, doctor habilitat Trofim Viorel pentru ghidarea pe parcursul tezei de master. De asemenea, echipei de la Centrul Nanotehnologii și Nanosenzori a UTM pentru ghidarea pe parcursul măsurărilor. Lupan Cristian gratefully acknowledges Kiel University, Functional Nanomaterials, Germany and PSL Université, Chimie-ParisTech IRCP, CNRS, Paris, France for internship positions in 2018-2019, especially Professor Adelung team and Professor Pauporte, and TUM for constant support.

Referințe

1. CARCASSI, M. N. și F. FINESCHI. Deflagrations of H₂-air and CH₄-air lean mixtures in a vented multi-compartment environment. *Energy* [online]. 2005, **30**(8 SPEC. ISS.), 1439-1451. ISSN 03605442. Valabil la: doi:10.1016/j.energy.2004.02.012
2. HASTIR, Anita; Nipin KOHLI și Ravi Chand SINGH. Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb , Dy and Er) doped ZnO sensor. *Journal of Physical and Chemistry of Solids* [online]. 2017, **105**(January), 23-34. ISSN 0022-3697. Valabil la: doi:10.1016/j.jpics.2017.02.004
3. LUPAN, Cristian; Rasoul KHALEDIALIDUSTI; Abhishek Kumar MISHRA; Vasile POSTICA; Maik Ivo TERASA; Nicolae MAGARIU; Thierry PAUपोर्टÉ; Bruno VIANA; Jonas DREWES; Alexander VAHL; Franz FAUPEL și Rainer ADELUNG. Pd-Functionalized ZnO:Eu Columnar Films for Room-Temperature Hydrogen Gas Sensing: A Combined Experimental and Computational Approach. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2020, **12**(22), 24951-24964. ISSN 19448252. Valabil la: doi:10.1021/acsami.0c02103
4. LUPAN, O.; T. PAUपोर्टÉ; B. VIANA; P. ASCHEHOUG; M. AHMADI; B. Roldan CUENYA; Y. RUDZEVICH; Y. LIN și L. CHOW. Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **282**, 782-788. ISSN 01694332. Valabil la: doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.053
5. LUPAN, Oleg; Guangyu CHAI și Lee CHOW. Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod. *Microelectronic Engineering* [online]. 2008, **85**(11), 2220-2225. ISSN 01679317. Valabil la: doi:10.1016/j.mee.2008.06.021
6. KOHLMANN, Niklas; Luka HANSEN; Cristian LUPAN; Ulrich SCHU; Armin REIMERS; Fabian SCHU; Rainer ADELUNG; Holger KERSTEN și Lorenz KIENLE. Fabrication of ZnO Nanobrushes by H₂ – C₂H₂ Plasma Etching for H₂ Sensing Applications [online]. 2021. Valabil la: doi:10.1021/acsami.1c18679