

CERCETAREA INFLUENȚEI PALADIULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR PELICULELOR DIN OXID DE ZINC

Cristian LUPAN

Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Facultatea Calculatoarea Informatică și
Microelectronică, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica of Moldova

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

Coordonatorul științific **Artur BUZDUGAN**, prof. univ., dr. hab., Universitatea Tehnică a Moldovei

Rezumat. În această lucrare este prezentată o metodă de îmbunătățire a proprietăților peliculelor de oxid de zinc, obținute prin metoda sintezei chimice din soluții prin dopare și funcționalizare cu paladiu. Imaginile SEM și spectrul Raman indică prezența paladiului în pelicula obținută, nanostructurile fiind interconectate cu formă columnară. Cercetările proprietăților senzoriale denotă micșorarea temperaturii de lucru de la 300 °C la 150-250 °C, selectivitate la 100 ppm hidrogen și mărirea răspunsului la hidrogen de la ~1.35 la ~5.6 la temperatura de 300 °C în urma dopării și funcționalizării cu paladiu. Din răspunsul dinamic la 100 ppm hidrogen a fost determinat timpul de răspuns de ~5 s și timpul de recuperare de ~4 s la temperatura de 300 °C. Este demonstrată că doparea și funcționalizarea cu Pd poate fi folosită ca metodă de îmbunătățire a proprietăților senzoriale, cu scopul detectării scurgerilor de hidrogen, gaz ce poate fi utilizat ca sursă alternativă de energie, în locul combustibililor fosili.

Cuvinte cheie: pelicule, ZnO, senzor, funcționalizare, Pd, metal nobil

Introducere

Îmbunătățirea proprietăților dispozitivelor senzoriale pe bază de nanostructuri este un domeniu de interes major de studiu [1]. Aceste dispozitive pot fi utilizate pentru monitorizarea încăperilor pentru detecția gazelor periculoase, precum hidrogenul, compuși volatili, amoniacul, etc. Cu mărirea cotei de utilizare a hidrogenului în diverse aplicații datorită tranziției la energie verde, este necesară detectarea sigură și rapidă a scurgerilor [2].

ZnO reprezintă un material semiconductor cu proprietăți atractive pentru aplicații senzoriale [3], însă cu anumite dezavantaje, ce pot fi eliminate prin doparea cu diferite elemente chimice. Cu ajutorul dopării se pot modifica proprietățile de bază a materialului, combinând proprietățile ambelor materiale, într-un final obținându-se un material cu proprietăți noi și promițătoare [1]. Pd reprezintă un material catalizator pentru ZnO în aplicații senzoriale [4]. Acest metal nobil are un efect benefic pentru detecția hidrogenului și micșorarea temperaturii de operare, datorită solubilității înalte în Pd [4–6].

În lucrarea dată sunt prezentate proprietățile morfologice, senzoriale și spectrul Raman a peliculelor de ZnO și ZnO:Pd funcționalizat cu Pd obținute prin metoda sintezei chimice din soluții.

Partea experimentală

Peliculele de ZnO și ZnO:Pd au fost obținute prin metoda sintezei chimice din soluție, descrisă anterior în [4]. Din analiza EDX s-a observat prezența a 0.1 at% Pd în pelicula obținută. Peliculele au fost tratate termic rapid la 650 °C timp de 60 de secunde și depuse contacte de aur (200 nm) în formă de meandru. Ulterior, pelicula de ZnO:Pd a fost funcționalizată cu Pd, utilizând metoda descrisă în [6]. Cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj au fost obținute imaginile SEM ale suprafeței peliculelor obținute. Ulterior, a fost cercetat spectrul Raman. Dispozitivele obținute pe baza peliculelor au fost testate la o serie de gaze cu concentrația de 100 ppm la diferite temperaturi de operare, utilizând metoda descrisă anterior în [5].

Valoarea răspunsului la gaz (S) a fost determinat utilizând raportul curenților în aer (I_{aer}) și gaz (I_{gaz}), conform Ec. (1):

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

Rezultate și discuții

Imaginile SEM ale peliculelor obținute sunt prezentate în Figura 1. S-a observat din imaginea SEM (figura 1a) la o scară largă depunerea uniformă a nanostructurilor de ZnO. La magnificare mai mare a SEM s-a notat că nanostructurile au formă columnară interconectată (figura 1b). În figura 1c sunt reprezentate pelicule de ZnO:Pd funcționalizat cu Pd, unde se observă de asemenea nanostructuri columnare interconectate, ceea ce semnifică că doparea cu Pd nu afectează semnificativ morfologia. La o rezoluție mai înaltă se observă nanopunctele de Pd de pe suprafața peliculelor columnare (figura 1d).

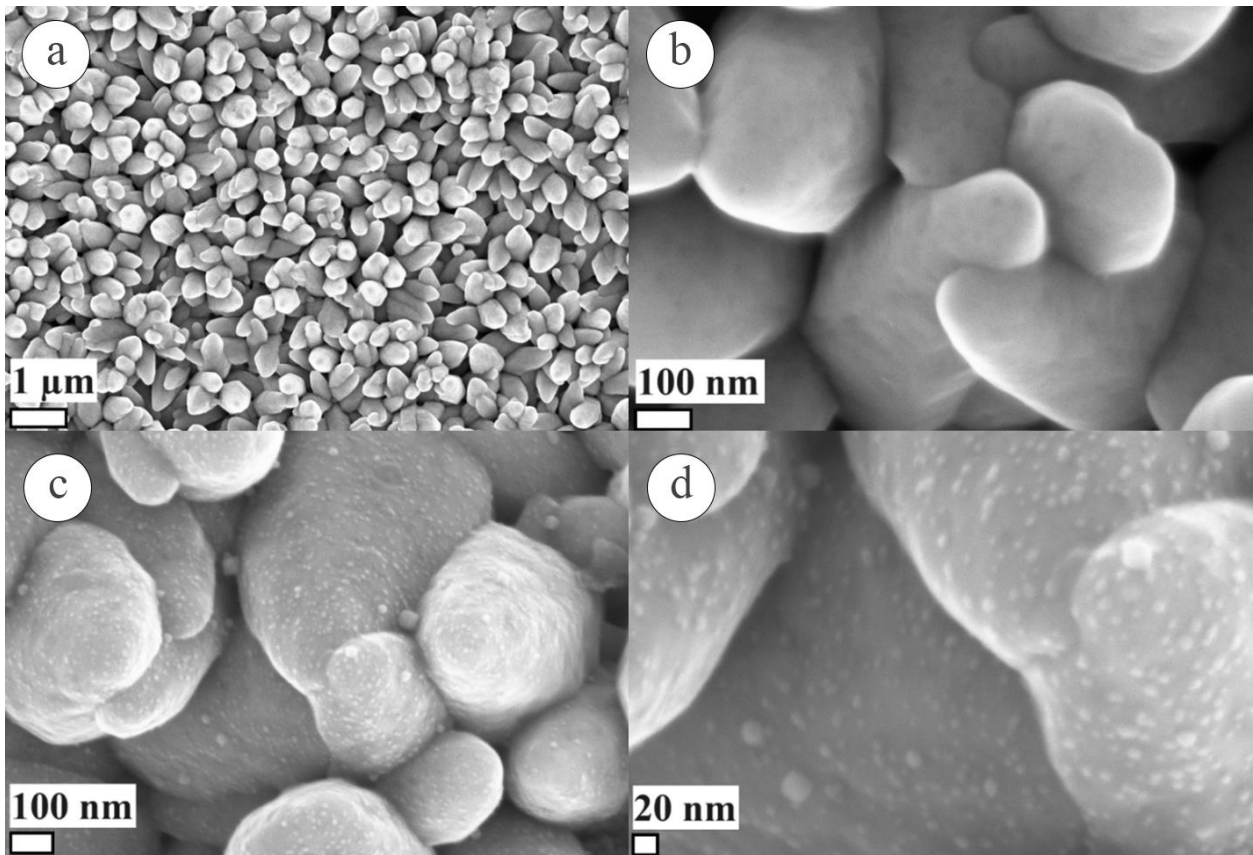


Figura 1. Imagini SEM a peliculei de: (a-b) ZnO; (c-d) ZnO:Pd funcționalizate cu Pd.

În figura 2 este prezentat spectrul Raman, unde sunt observate vârfuri tipice asociate oxidului de zinc și paladiu. Se observă două vârfuri dominante, ce au fost atribuite oxidului de zinc cu structura de tip wurtzit: $E_2(\text{low})$ la $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ și $E_2(\text{high})$ la $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$. Un vârf la $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ a fost atribuit oxidului de paladiu (B_{1g}), ce s-a format în urma dopării, funcționalizării și tratării termice [4].

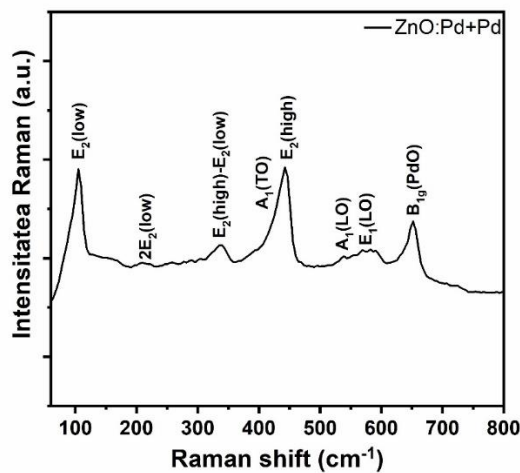
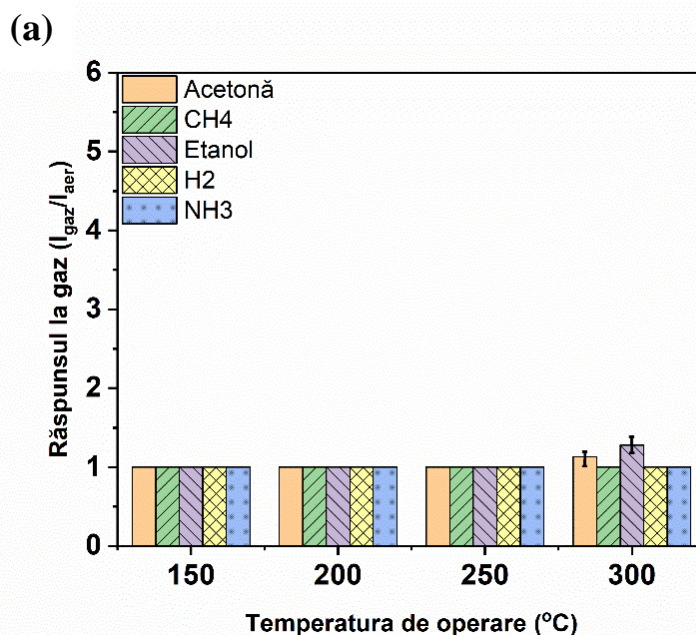


Figura 2. Spectrul Raman a peliculei de ZnO:Pd funcționalizat cu Pd.

Dispozitivele pe bază de pelicule de ZnO și ZnO:Pd funcționalizat cu Pd au fost testate la o serie de gaze cu concentrația de 100 ppm: acetonă, metan, etanol, hidrogen și amoniac, la diferite temperaturi de operare de la temperatura camerei la 300 °C. Răspunsul la gaz a fost comparat în figura 3, observând că senzorul pe bază de ZnO necesită temperaturi înalte de operare (300 °C), iar valoarea răspunsului (~1.2 la acetonă și ~1.35 etanol) este mult mai mică ca la senzorul pe bază de ZnO:Pd funcționalizat cu Pd (~1,6 și ~5.6) pentru 100 ppm acetonă și hidrogen, respectiv. De asemenea s-a observat micșorare a temperaturii optime de lucru, în urma dopării și funcționalizării cu Pd, de la 300 °C până la 150-200 °C la 100 ppm hidrogen. De asemenea s-a observat o selectivitate ridicată la 100 ppm hidrogen în intervalul de temperaturi în urma funcționalizării cu Pd. Aceste îmbunătățiri a proprietăților senzoriale se datorează funcționalizării cu nanopuncte de Pd, care au o importanță majoră [4–6]. La temperaturi de peste 250 °C s-a observat răspuns la compuși volatili (acetonă, etanol), ceea ce este tipic senzorilor pe bază de pelicule de ZnO [5]. Nu s-a observat răspuns la 100 ppm metan și amoniac și la temperatura camerei.



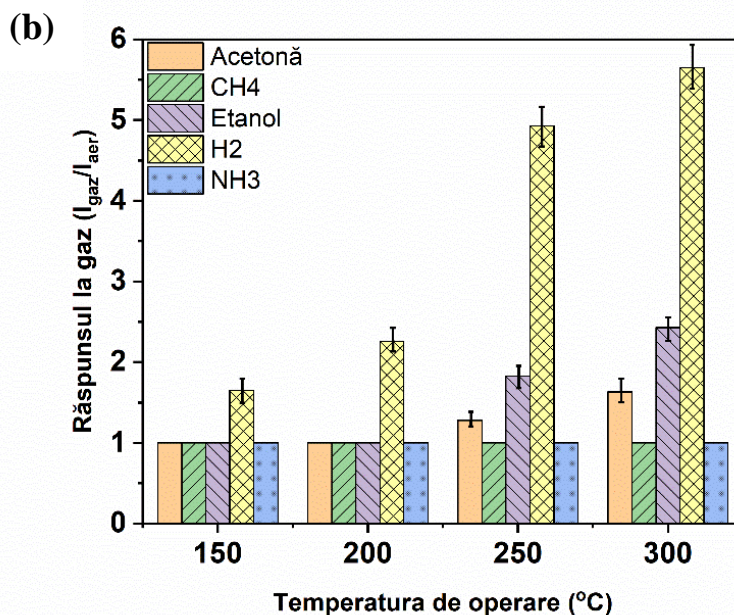


Figura 3. Răspunsul la o serie de gaze cu concentrația de 100 ppm la diferite temperaturi de operare a senzorului pe bază de: (a) ZnO; (b) ZnO:Pd funcționalizat cu Pd.

În figura 4 este reprezentat răspunsul dinamic la 100 ppm hidrogen la temperatura de 300 °C a peliculei de ZnO:Pd funcționalizat cu Pd. Valoarea răspunsului este de ~5.6, iar pentru verificarea repetabilității s-a aplicat 100 ppm hidrogen încă o dată, observându-se o valoare similară de ~5. De asemenea a fost determinat timpul de răspuns și de recuperare, ce reprezintă timpul necesar ca valoarea răspunsului să se modifice de la 10% la 90% și de la 90% la 10% respective. Timpul de răspuns calculat este de ~5 s, iar cel de recuperare de ~4 s.

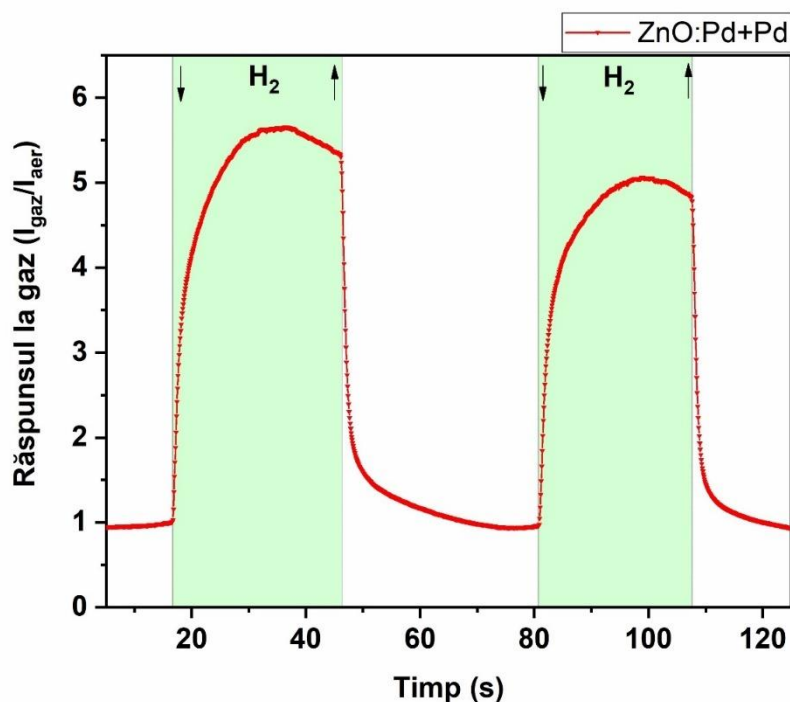


Figura 4. Răspunsul la 100 ppm de hidrogen la 300 °C a senzorului pe bază de ZnO:Pd funcționalizat cu Pd.

Mecanismul de detecție a hidrogenului de senzor, poate fi explicat conform reacției chimice a oxidului de paladiu cu hidrogenul, la temperaturi mai mari de 101 °C [5]:



Expunerea ulterioară conduce la formarea PdH_x, ce facilitează transferul purtătorilor de sarcină și micșorarea lățimii regiunii de sărăcire [5].

Concluzii

Doparea și funcționalizarea cu metale nobile a oxizilor semiconductori permite controlul proprietăților acestora. În lucrarea dată au fost studiate efectele dopării și funcționalizării cu Pd a oxidului de zinc. Proprietățile morfologice și spectrul Raman indică prezența nanopunctelor de Pd în pelicula obținută. În urma testelor la gaz s-a observat micșorarea temperaturii de lucru în urma dopării și funcționalizării cu Pd de la 300 °C la 150 °C pentru 100 ppm hidrogen. De asemenea, Pd a avut un efect asupra selectivității la temperaturi joase, observându-se selectivitate la 100 ppm hidrogen. Senzorul elaborat a demonstrat un timp de răspuns și de recuperare mic, de aproximativ 5 secunde.

Mulțumiri. Lupan Cristian doctorand la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduce sincere mulțumiri Universității din Kiel, Germania, Chair for Multicomponent Materials, Department of Materials Science, și PSL Université, Chimie-ParisTech IRCP, Paris, Franța pentru stagii de practică pe parcursul anului 2023. Cercetările au fost finanțate de Programul de Stat LIFETECH, cod 020404 la UTM.

Referințe:

- [1] Yuan, Z.; Li, R.; Meng, F.; Zhang, J.; Zuo, K.; Han, E. Approaches to Enhancing Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors (Switzerland)* 2019, 19, doi:10.3390/s19071495.
- [2] Lee, J.H.; Kim, J.Y.; Kim, J.H.; Kim, S.S. Enhanced Hydrogen Detection in Ppb-Level by Electrospun SnO₂-Loaded ZnO Nanofibers. *Sensors (Switzerland)* 2019, 19, doi:10.3390/s19030726.
- [3] Lupan, O.; Chow, L.; Chai, G. A Single ZnO Tetrapod-Based Sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 2009, 141, 511–517, doi:10.1016/j.snb.2009.07.011.
- [4] Lupan, O.; Postica, V.; Hoppe, M.; Wolff, N.; Polonskyi, O.; Pauporté, T.; Viana, B.; Majérus, O.; Kienle, L.; Faupel, F.; et al. PdO/PdO₂ Functionalized ZnO:Eu Films for Lower Operating Temperature H₂ Gas Sensing. *Nanoscale* 2018, 10, 14107–14127, doi:10.1039/c8nr03260b.
- [5] 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.
- [6] Lupan, C.; Lupan, O.; M.-I. Terasa, T.; J. Drewes, J.; Polonskyi, O.; Faupel, F.; Adelung, R.; Hansen, S.; Viana, B.; Pauporte, T. H₂ Gas Sensing Properties of a Pd/ZnO:Eu Nanosensor. 2023, 60, doi:10.1117/12.2651116.