

# Doparea Oxidului de Cupru pentru Aplicații Senzoriale

Ababii N., Postica V., Crețu V., Railean S., Șonțea V.,  
Lupan O.

Catedra de Microelectronică și Inginerie Biomedicală  
Universitatea Tehnică a Moldovei  
Chișinău, Republica Moldova  
railean@mail.utm.md

Monaico E.

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor  
Universitatea Tehnică a Moldovei  
Chișinău, Republica Moldova  
m\_eduard\_y@yahoo.com

**Abstract**—Nanostructured Al- and Ag-doped films were deposited by synthesis from aqueous chemical solutions SCS. It was demonstrated change in selectivity of sensors based on the doped films. For Ag-doped films has been obtained higher response to ethanol vapors, while Al-doped films was found a higher response to hydrogen gas. Developed sensors demonstrate relatively fast response/recovery times at operating temperature of 300 °C.

**Termeni cheie**—oxid de cupru, etanol, senzor, dopare, nanomateriale, tratament termic.

## I. INTRODUCERE

Împreună cu dezvoltarea medicinei și industriei a apărut o necesitate de a monitoriza poluarea mediului, de a detecta gazele toxice, inflamabile, speciile chimice, pentru a mări siguranța publică, industrială și casnică. În acest context, apare necesitatea de elaborare a senzorilor cost-efectivi și robuști, detectarea rapidă și cu siguranță a gazelor toxice și inflamabile.

Sensibilizarea electronică este un instrument puternic pentru a modifica concentrația purtătorilor de sarcină în oxizii semiconductori și reprezintă un factor cheie pentru dirijarea sensibilității și selectivității senzorilor [1]. Doparea cu impurități este cea mai eficientă metodă pentru sensibilizarea electronică [1]. În acest context, metodele chimice de sinteză din soluții apoase oferă un mod simplu de dopare a oxizilor semiconductori [2-3]. Au fost demonstrate date promițătoare privind mărirea sensibilității la etanol și modificarea selectivității prin doparea oxizilor [1]. În cazul dopării cu Cr al nanobaghetelor de CuO a fost demonstrată o schimbare a selectivității la NO<sub>2</sub> [4]. Astfel apare un interes față de studiul parametrilor structurilor senzori din CuO dopat cu diferite impurități pentru mărirea selectivității la hidrogen și etanol, gaze care sunt importante din punct de vedere industrial.

În prezent sunt foarte puține rapoarte privind proprietățile senzoriale ale CuO dopat, în lucrarea dată am studiat sensibilitatea și selectivitatea senzorilor bazați pe pelicule nanostructurate de CuO:Al și CuO:Ag depuse prin metoda chimică din soluții SCS. A fost efectuată tratarea termică în sobă (TA) a peliculelor nanostructurate pentru a spori proprietățile senzoriale. Pentru a studia selectivitatea senzorilor s-au efectuat măsurări la 100 ppm de etanol, metan și hidrogen gaz la temperatura de operare (OPT) de 300 °C.

## II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### A. Sinteza peliculelor nanostructurate de CuO:Al și CuO:Ag

Peliculele nanostructurate de oxid de cupru dopat cu Al și Ag au fost depuse prin metoda SCS. Procesele de curățire a substratului și detalii tehnologice a metodei SCS sunt descrise în lucrările anterioare [3]. Grosimea peliculelor cercetate a fost măsurată în secțiune cu ajutorul SEM și este în jur de 0.8-0.9 μm. Doparea cu Al și Ag s-a efectuat prin adăugarea de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> și AgNO<sub>3</sub>, respectiv, la soluția complexă de cupru.

### B. Caracterizarea

Probele de CuO dopate cu Al și Ag au fost studiate cu ajutorul metodei de difracție de raze-X (XRD) folosind difractometrul cu o sursă de radiație CuKα. Analiza compozițională a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei EDX în combinație cu microscopul electronic cu baleiaj SEM. Diferite tehnici de caracterizare indică cristalinitatea peliculelor de CuO dopat cu Al și Ag. Măsurările sensibilității la gaze și analiza datelor au fost efectuate conform raportului [5].

## III. REZULTATE

### A. Caracterizarea morfologică

În Fig. 1 sunt prezentate imaginile SEM ale morfologiei probelor de CuO dopate cu: (a) Ag și (b) Al, tratate TA la 650 °C timp de 30 min. Peliculele nanostructurate sunt compuse din nanocristalite interconectate bine evidențiate. Se poate observa că în cazul dopării cu Al mărimea nanocristalitelor este mai mică (50 – 150 nm) decât în cazul dopării cu Ag (50 – 300 nm). Astfel este demonstrat că și raportul suprafața/volum se poate modifica prin tipul dopantului, ca rezultat se poate dirija selectivitatea și sensibilitatea senzorilor [1]. Cu ajutorul tehnicii EDX s-a determinat concentrația dopanților în CuO, concentrația de Al este de 0.4 wt%, iar Ag este de 0.6 wt%.

### B. Caracterizarea structurală

În Fig. 2 sunt prezentate rezultatele analizei structurale XRD pentru probele de CuO dopate cu Al și Ag, tratate termic la 650 °C timp de 30 min. A fost detectată faza tenorite (structură monoclinică JCPDS # 00-045-0937). Vîrfuri ce corespund fazelor de Al sau Ag n-au fost detectate, ceea ce confirmă incorporarea cu succes a ionilor de Al și Ag, fără a modifica faza cristalină de tenorite [3].

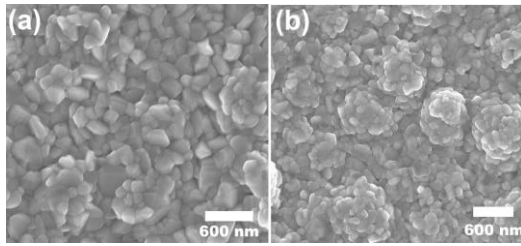


Fig. 1. Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de CuO dopate cu: a) Ag și b) Al, tratate termic TA la 650 °C timp de 30 min.

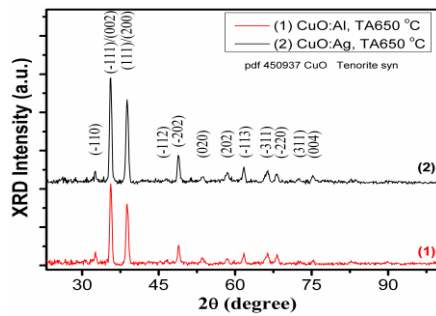


Fig. 2. Rezultatele studiului XRD ale peliculelor nanostructurate de CuO dopate cu: a) Al și b) Ag, tratate termic TA la 650 °C timp de 30 min.

### C. Cercetarea proprietăților senzoriale

În calitate de contacte electrice pentru structurile senzori s-a folosit un strat subțire de Al, depus prin evaporare în vid cu ajutorul unei măști de tip meandru. Grosimea meandruului este de 1 mm. În Figura 3 sunt prezentate datele cercetării sensibilității la temperatura de operare OPT 300 °C a structurilor senzoriilor pe bază de CuO dopat cu Al și Ag tratate TA la 650 °C. Probele dopate cu Al au sensibilitate mai mare la hidrogen (răspuns de ~ 31 %), iar proba dopată cu Ag are o sensibilitate bună la vaporii de etanol (de ~41 %). Timpul de răspuns al structurilor senzoriilor pe bază de CuO:Al este de 4.5 s, iar timpul de recuperare este mult mai mare 25.8 s. În cazul senzorului pe bază de CuO:Ag timpul de răspuns (17.9 s) este aproximativ comparabil cu timpul de recuperare (14.7 s).

Selectivitatea distinctă a senzorilor pe bază de CuO dopat cu Al și Ag poate fi explicată, după cum s-a discutat anterior, datorită mărimilor diferite ale nanocristalitelor, precum și gradului diferit de ionizare a impurităților respective. Astfel în cazul nanocristalitelor mai mici (CuO:Al) difuzia și adsorbția moleculelor de hidrogen este mai favorabilă, în timp ce pentru peliculele nanostructurate cu nanocristalite relativ mai mari (CuO:Ag) difuzia și adsorbția moleculelor de etanol prevalează. Altă cauză poate fi sensibilizarea electronică complementară produsă prin dopare, care modifică concentrația purtătorilor de sarcină în CuO [1]. Astfel în cazul incorporării ionilor de Ag<sup>1+</sup> în vacanțele de Cu<sup>2+</sup> sunt generate goluri pentru a efectua compensarea, în rezultat concentrația totală de goluri se mărește [3]. În celălalt caz, în urma incorporării ionilor de Al<sup>3+</sup> se generează electroni care recombina cu golurile, și ca rezultat concentrația totală de goluri se micșorează [3].

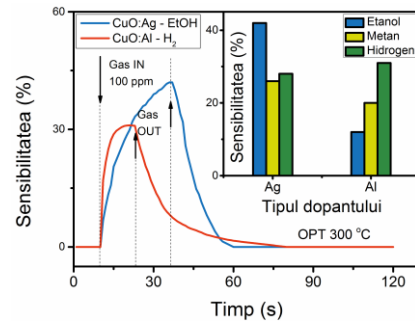
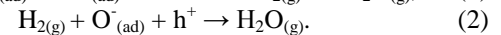
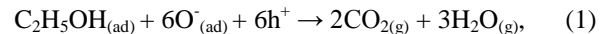


Fig. 3. Răspunsul dinamic ale structurilor senzoriilor pe bază de CuO dopat cu Al față de 100 ppm de H<sub>2</sub> și CuO dopat cu Ag față de 100 ppm vaporii de etanol. Temperatura de operare a structurilor este de 300 °C. În inserție este demonstrată selectivitatea structurilor senzoriilor studiate aici.

Mecanismul de sesizare al structurilor senzoriilor poate fi propus și lămurit prin modelul de ionosorbție [1-2,5]. La OPT de 300 °C pe suprafața CuO se adsorb specii atomice de oxigen (O<sup>-</sup>), care captează electroni (e<sup>-</sup>) și generează goluri (h<sup>+</sup>). Astfel la suprafață apare un strat de acumulare a h<sup>+</sup> (HAL). Rezistența HAL este mai mică în comparație cu rezistența părții centrale a nanocristalitelor. Astfel conducția are loc la suprafața oxidului. La expunerea vaporilor de etanol sau hidrogen, moleculele acestora interacționează cu oxigenul adsorbit conform relațiilor [1-2,5]:



În rezultatul concentrația de goluri se micșorează și lățimea HAL devine mai mică, micșorând rezistența senzorului [1,3].

### CONTRIBUȚII/MULȚUMIRI

Lucrarea dată a fost susținută financiar parțial de AȘM prin Proiectul Instituțional 45inst-15.817.02.29A la UTM și de STCU prin Grantul 5989. Autorii aduc mulțumiri pentru colaborare și suport Prof. Dr. L. Chow de la UCF, SUA, și Prof. Dr. R. Adelung de la Universitatea din Kiel, Germania.

### BIBLIOGRAFIE

- [1] H.-J. Kim, and J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensor using p-type oxide semiconductors: Overview," *Sens. Actuat. B*, vol. 192, pp. 607-627, November 2013.
- [2] O. Lupan, S. Shishiyuan, L. Chow, and T. Shishiyuan, "Nanostructured zinc oxide gas sensor by successive ionic layer adsorption and reaction method and rapid processing," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3338-3345, October 2007.
- [3] V. Crețu, V. Postica, N. Ababii, V. Trofim, V. Sontea, and O. Lupan, "Cercetarea Proprietăților Senzoriale ale Peliculelor Nanocristaline de Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>," *ICMCS*, vol. 8, pp. 106-110, October 2014.
- [4] K.-W. Kim, P.-S. Cho, S.-J. Kim, J.-H. Lee, C.-Y. Kang, J.-S. Kim, and S.-J. Yoon, "The selective detection of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH using SnO<sub>2</sub>-ZnO thin film gas sensor prepared by combinatorial solution deposition," *Sens. Actuat. B*, vol. 123, pp. 318-324, September 2004.
- [5] O. Lupan, G. Chai, and L. Chow, "Novel Hydrogen Gas Sensor," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 2220-2225, July 2008.