

INFLUENȚA UMIDITĂȚII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ALE PELICULELOR NANOSTRUCTURATE DE ZnO:Fe

Vasile POSTICA, drd.

Universitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: În lucrarea dată se cercetează influența vaporilor de apă asupra proprietăților senzoriale ale peliculelor nanostructurate de oxid de zinc dopate cu fier (ZnO:Fe). Peliculele nanostructurate au fost depuse pe substrat de sticlă prin metoda sintezei din soluții chimice (SCS) apoase la temperaturi relativ joase (90 - 95 °C). Structurile senzor în baza ZnO:Fe cu grosimea de ~ 1.2 μm au fost expuse la 100 ppm de vapori de etanol la diferite valori a umidității relative (RH) de ~ 30% și ~ 70%, pentru a studia influența vaporilor de apă asupra răspunsului în dependență de temperatura de operare. Rezultatele au demonstrat scăderea răspunsului la valori mai mari ale RH în special la temperaturi de operare ridicate (> 300 °C), demonstrând necesitatea de elaborare a metodelor de protecție sau inhibare a influenței vaporilor de apă asupra valorii răspunsului, ceea ce este important pentru aplicații practice.

Cuvinte cheie: oxid de zinc, ZnO:Fe, pelicule nanostructurate, senzori de gaze, umiditate relativă, vapori de etanol.

1. Introducere

Senzorii de gaze conductometrici pe bază de semiconductori oxizi (ZnO, SnO₂, In₂O₃, etc.) au atras o atenție deosebită din partea comunității din cauza numeroaselor avantaje precum costul mic de sinteză, ușurința în exploatare și sensibilitatea înaltă la speciile de gaze reducătoare și oxidante (H₂, CH₄, CO, etanol, etc.) [1-3]. Pe piață deja sunt prezente numeroase modele de senzori de gaze de la diverse companii și se folosesc pe larg în aplicații simple precum detectoare de gaze toxice sau explozibile, controlul calității aerului în automobile, etc. [1]. Totuși încă mai există o serie de obstacole care împiedică extinderea ariei de implementare a senzorilor de tipul dat. Una din cele mai importante obstacole este influența majoră a vaporilor de apă asupra proprietăților senzoriale a micro- și nanostructurilor de oxizi de metale [1, 4]. Se cunoaște că vaporii de apă sunt prezenți în aerul ambiant și poate varia foarte larg în decursul anului, în special în timpul ploilor. Astfel apare necesitatea elaborării diferitor strategii de inhibare a influenței vaporilor de apă, adică a umidității relative, asupra proprietăților senzoriale a oxizilor de metale cu scopul ca senzorii instalați în afara încăperilor sau automobilelor să nu fie influențați și să nu producă alarme eronate/false.

O serie de lucrări au demonstrat că influența vaporilor asupra răspunsului senzorilor de gaze este datorată adsorbției grupelor hidroxile (OH⁻) pe suprafața oxizilor, ceea ce micșorează cantitatea de specii de oxigen adsorbite, și respectiv a răspunsului senzorului față de gaze [1, 5]. Acest proces se mai numește și “intoxicarea cu grupe hidroxil” și se cunoaște de a fi dominantă la temperaturi de operare mai joase, în special al temperatura camerei [5]. Astfel problema dată devine foarte importantă pentru senzorii de gaze pe bază de oxizi de metale care lucrează la temperatura camerei.

În lucrările precedente s-au raportat proprietățile excelente de detectare rapidă a vaporilor de etanol a peliculelor nanostructurate de ZnO:Fe, însă nu s-a cercetat influența vaporilor de apă [6]. Astfel în lucrarea dată se cercetează influența concentrației relativ mare a vaporilor de apă (RH ~ 70%) asupra răspunsului la vapori de etanol a peliculelor nanostructurate de ZnO:Fe.

2. Partea experimentală

Peliculele nanostructurate de ZnO:Fe au fost sintetizate prin metoda deja descrisă în lucrarea precedentă [6]. În cazul dat s-au folosit probe cu o cantitate de 0.8 at% Fe. Grosimea peliculelor este de ~ 1.2 μm (măsurată în secțiune cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj, SEM). Proprietățile morfologice, chimice, structurale și Raman au fost raportate în detaliu anterior [6]. Peliculele sunt compuse din granule de ZnO:Fe cu diametrul de ~ 400 nm, care sunt parțial interconectate. Structurile senzor de tip Au/ZnO:Fe/Au au fost fabricate conform procedurii descrise în lucrările [6, 7], demonstrând o caracteristică liniară (adică formarea contactelor Ohmice). Senzorii au fost măsurăți la 100 ppm de vapori de etanol în regiunea temperaturilor de operare 150 – 350 °C (cu pasul de 50 °C) la două valori diferite a RH (~ 30% și ~ 70%). Măsurările electrice au fost efectuate cu ajutorul dispozitivului Keithley 2400 conectat la calculator prin intermediul unei aplicații elaborate în LabView.

3. Rezultate și discuții

Investigațiile precedente au demonstrat selectivitatea înaltă a peliculelor nanostructurate de ZnO:Fe la vaporii de etanol față de alte gaze precum gazul de hidrogen (H_2), metan (CH_4) și monoxidul de carbon (CO) [6]. Astfel, în lucrarea dată se va cerceta doar influența umidității asupra răspunsului la vaporii de etanol, și anume cu concentrația de 100 ppm.

Figura 1a demonstrează răspunsul (S) structurii senzor la vaporii de etanol față de temperatura de operare (în diapazonul de 150 – 350 °C cu pasul de 50 °C). Răspunsul la gaz a fost definit ca raportul rezistențelor în aer (R_{aer}) și în expunerea la vaporii de etanol (R_{etanol}). Se poate observa că temperatura de operare optimă este de 300 °C în ambele cazuri. Astfel vaporii de apă nu influențează asupra parametrului dat. În cazul valorii RH de 30%, răspunsul maxim este de 9, în timp ce la 70% este de 2.8. De asemenea, se observă că cu mărirea RH, răspunsul la vaporii de etanol a scăzut esențial. Figura 1b demonstrează pierderea în răspuns (P , %), definită ca:

$$P = 100\% - \left(\frac{100\% \cdot S_{30\%}}{S_{70\%}} \right) \quad (1)$$

unde $S_{30\%}$ și $S_{70\%}$ prezintă răspunsurile senzorului la 30% și 70% RH, respectiv. Astfel, cu mărirea temperaturii de operare de la 150 la 300 °C, pierderea în răspuns se mărește treptat de la ~ 40% la ~ 70%. În cazul temperaturii de operare de 350 °C nu s-au observat modificări esențiale din cauza răspunsului mic al senzorului.

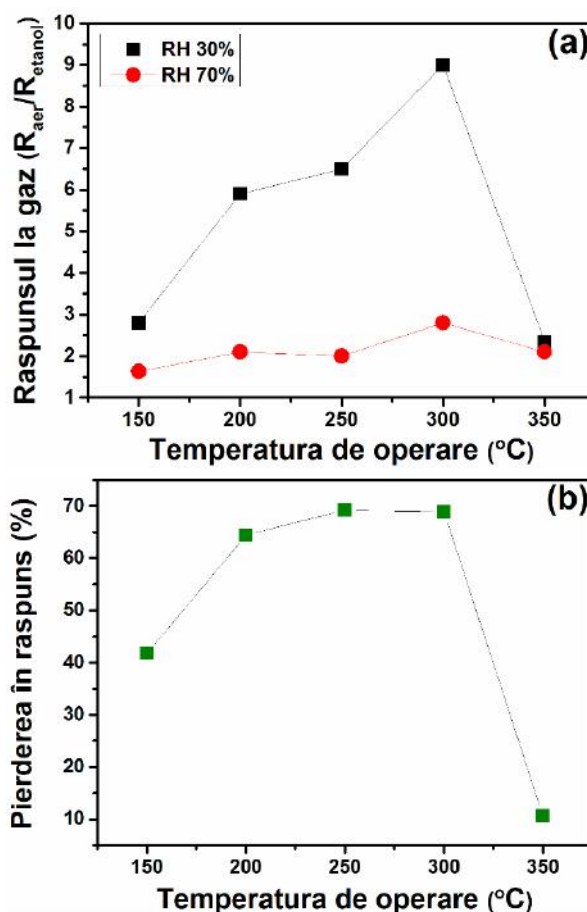
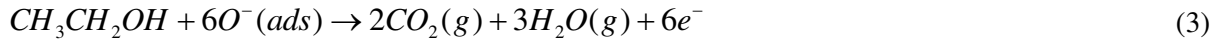


Fig. 1. (a) Răspunsul nanostructurilor de ZnO:Fe la 100 ppm de vaporii de etanol față de temperatura de operare și valoarea umidității relative (RH). (b) Dependența pierderii răspunsului structurii senzorului de ZnO:Fe la modificarea RH de la 30 la 70% față de temperatura de operare.

Micșorarea răspunsului structurii senzor la vaporii de etanol cu mărirea valorii RH de la 30% la 70% poate fi explicată după cum urmează. La expunerea în aer a peliculelor ZnO:Fe, pe suprafața lui se adsorb specii de oxigen prin captarea electronilor liberi conform ecuației [8, 9]:



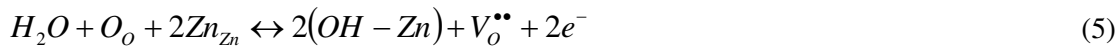
În rezultat, la suprafața ZnO:Fe vom avea o regiune epuizată de electroni cu o rezistivitate electrică mai înaltă [8], ceea ce va crea între granule o barieră de potențial cu înălțimea qV_s . Aceste bariere vor scădea esențial valoarea curentului ce curge prin pelicula nanostructurată (vezi Figura 2a). La introducerea vaporilor de etanol, moleculele de etanol se vor oxida conform ecuației:



În rezultat se vor elibera electroni ce vor îngusta grosimea regiunii epuizate de electroni liberi precum și micșorarea înălțimei barierei de potențial, qV_s (vezi Figura 2b). Astfel răspunsul sensorului este dependent de variația înălțimei barierei de potențial ($q\Delta V_s$) conform relației [8, 9]:

$$S \approx \exp\left(-\frac{q\Delta V_s}{2kT}\right) \quad (4)$$

În cazul expunerii sensorului în aer umed (cu prezența vaporilor de apă), pe suprafața ZnO:Fe se vor adsorbi grupe hidroxil (OH) cu generarea electronilor conform ecuației (vezi Figura 2c) [10]:



Generarea electronilor adăugători conduc la o regiune epuizată mai îngustă, și respectiv la o înălțime a barierei de potențial mai mică (vezi Figura 2c). În rezultat la introducerea vaporilor de etanol se va obține o modulare a barierei de potențial mai mică ($q\Delta V_s$, vezi Figura 2d) ca în cazul expunerii ZnO:Fe în aer uscat.

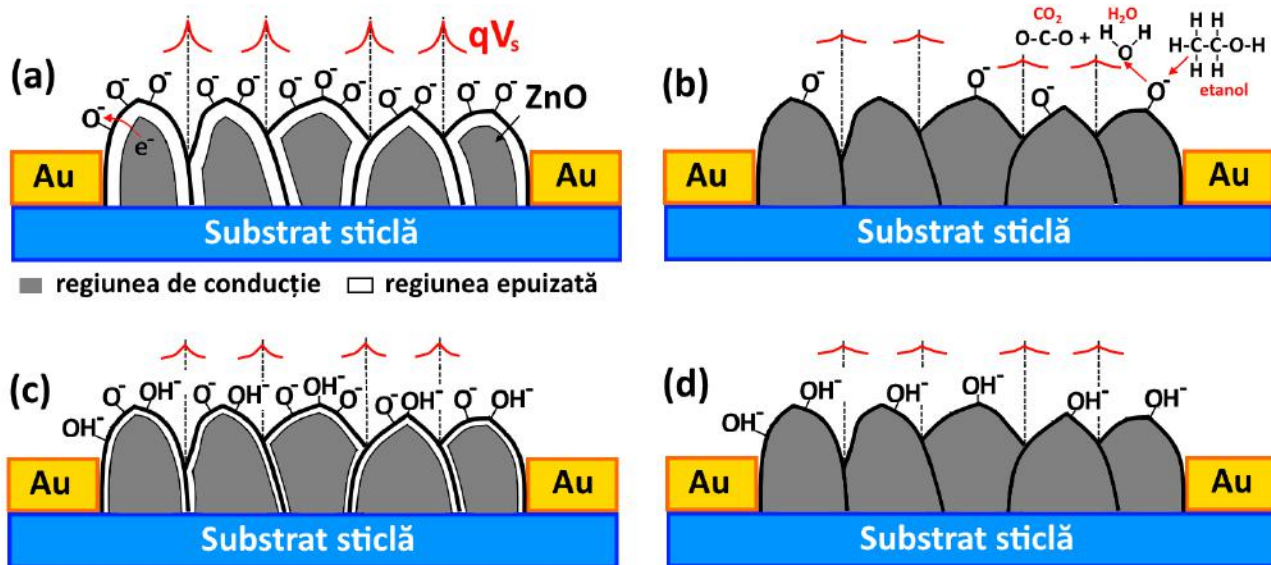


Fig. 2. Ilustrarea schematică a mecanismului de detecție a vaporilor de etanol în aer uscat și umed: (a) Expunerea în aer uscat fără vapori de apă; (b) Introducerea vaporilor de etanol; (c) Expunerea în aer umed; (d) Introducerea vaporilor de etanol în aer umed.

4. Concluzii

În concluzie, răspunsul la 100 ppm de vapori de etanol a peliculelor nanostructurate de ZnO dopate cu Fe (0.8 at%) a fost cercetat în diapazonul temperaturilor de operare 150 – 350 °C pentru diferite valori a umidității relative (30 și 70% RH). Rezultatele au demonstrat o scădere considerabilă a răspunsului peliculelor nanostructurate de ZnO:Fe la mărirea RH de la 30 la 70% RH. Spre exemplu, la temperatura optimă de 300 °C, răspunsul la 100 ppm de vapori de etanol a scăzut de la 9 la 2.8. Acest fenomen a fost explicat prin mărirea cantității de grupe hidroxile adsorbite pe suprafața granulelor de ZnO:Fe, care conduce la o cantitate mai mică de specii de oxigen adsorbite și respectiv la un răspuns mai mic la vapori de etanol. Mecanismul respectiv a

fost ilustrat cu reprezentarea respectivă a modulării înălțimii barierei de potențial sub influența adsorbției speciilor gazoase. Rezultatele prezentate demonstrează necesitatea elaborării strategiilor eficiente pentru inhibarea influenței vaporilor de apă asupra răspunsului senzorilor de gaze în baza oxizilor de metale.

Mulțumiri

Cercetările date au fost parțial finanțate de către Guvernul Republicii Moldova prin Proiectul Instituțional 45inst-15.817.02.29A. Postica Vasile aduce sincere mulțumiri prof. univ., dr. hab. Lupan Oleg pentru discuții fructuoase, îndrumarea în cadrul doctoranturii la UTM și Dlui Ababii Nicolai pentru pregătirea probelor de ZnO:Fe.

Bibliografie

1. Kim, H.-R., Haensch, A., Kim, I.-D., Barsan, N., Weimar, U., Lee, J.-H. *The Role of NiO Doping in Reducing the Impact of Humidity on the Performance of SnO₂-Based Gas Sensors: Synthesis Strategies, and Phenomenological and Spectroscopic Studies*. *Advanced Functional Materials*, 21, 2011, p. 4456-4463.
2. Lupan, O., Cretu, V., Postica, V., Ahmadi, M., Cuenya, B.R., Chow, L., Tiginyanu, I., Viana, B., Pauporté, T., Adelung, R. *Silver-Doped Zinc Oxide Single Nanowire Multifunctional Nanosensor with a Significant Enhancement in Response*. *Sensors and Actuators B*, 223, 2016, p. 893-903.
3. Bârsan, N., Weimar, U. *Understanding the Fundamental Principles of Metal Oxide Based Gas Sensors: The Example of CO Sensing with SnO₂ Sensors in the Presence of Humidity*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 2003, p. R813.
4. Suematsu, K., Sasaki, M., Ma, N., Yuasa, M., Shimano, K. *Antimony-Doped Tin Dioxide Gas Sensors Exhibiting High Stability in the Sensitivity to Humidity Changes*. *ACS Sensors*, 1, 2016, p. 913-920.
5. Suematsu, K., Ma, N., Yuasa, M., Kida, T., Shimano, K. *Surface-Modification of SnO₂ Nanoparticles by Incorporation of Al for the Detection of Combustible Gases in a Humid Atmosphere*. *RSC Advances*, 5, 2015, p. 86347-86354.
6. Postica, V., Hölken, I., Schneider, V., Kaidas, V., Polonskyi, O., Cretu, V., Tiginyanu, I., Faupel, F., Adelung, R., Lupan, O. *Multifunctional Device Based on ZnO:Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49, 2016, p. 20-33.
7. Lupan, O., Cretu, V., Postica, V., Polonskyi, O., Ababii, N., Schütt, F., Kaidas, V., Faupel, F., Adelung, R. *Non-Planar Nanoscale p-p Heterojunctions Formation in Zn_xCu_{1-x}O_y Nanocrystals by Mixed Phases for Enhanced Sensors*. *Sensors and Actuators B*, 230, 2016, p. 832-843.
8. Hübner, M., Simion, C.E., Tomescu-Stănoiu, A., Pokhrel, S., Bârsan, N., Weimar, U. *Influence of Humidity on CO Sensing with p-Type CuO Thick Film Gas Sensors*. *Sensors and Actuators B*, 153, 2011, p. 347-353.
9. Postica, V., Hölken, I., Schneider, V., Kaidas, V., Polonskyi, O., Cretu, V., Tiginyanu, I., Faupel, F., Adelung, R., Lupan, O. *Multifunctional Device Based on ZnO:Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49, 2016, p. 20-33.
10. Postica, V., Hoppe, M., Gröttrup, J., Hayes, P., Rübisch, V., Smazna, D., Adelung, R., Viana, B., Aschehoug, P., Pauporté, T., Lupan, O. *Morphology dependent UV photoresponse of Sn-doped ZnO microstructures*. *Solid State Sciences*, 71, 2017, p. 75-86.