

# PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE PELICULELOR NANOCRISTALINE DE CuO:Ag SINTETIZATE PRIN METODA CHIMICĂ

Vasilii CREȚU

Universitatea Tehnică a Moldovei

**Abstract:** Peliculele nanocrystaline de CuO au fost sintetizate prin metoda chimică din soluții (SCS). Proprietățile morfologice și chimice au fost investigate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare (SEM) și tehnica EDX. Senzorii elaborați din peliculele nanocrystaline de CuO au fost testați la trei tipuri de gaze: H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și CH<sub>4</sub>. S-a observat că prin aplicare diferitor tipuri de tratamente termice se poate obține o selectivitate relativ înaltă pentru mai multe tipuri de gaze. Doparea cu Ag a fost confirmată cu ajutorul tehnicii EDX.

**Cuvinte cheie:** CuO, Nanostructuri, SCS, Oxizi, Sinteză chimică.

## 1. Introducere

Recent a sporit interesul față de elaborarea senzorilor chimici cu proprietăți superioare celor existente la moment și excluderea problemelor precum: temperatura înaltă de operare a senzorilor, ceea ce defavorizează folosirea senzorilor pentru detectarea gazelor explozibile sau ușor inflamabile; selectivitatea scăzută a senzorilor; degradarea în timp; repetabilitatea scăzută, etc. Astfel este necesară elaborarea senzorilor de încredere cu o sensibilitate și selectivitate înaltă, cu un mecanism de detecție foarte rapid și cu o posibilitate de confecționare a dispozitivelor robuste la un preț redus. Un interes sporit s-a creat față de structurile metalelor halcogenide, care odată cu dezvoltarea nanotehnologiilor au devenit niște candidați promițători ca materiale pentru fabricarea senzorilor de gaze (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> etc.) din cauza proprietăților sale fizice și chimice deosebite la scară nanometrică.

## 2. Experimental

### 2.1 Sinteza peliculelor nanocrystaline de CuO dopate cu Ag prin metoda chimică din soluții

În calitate de substrat s-a folosit sticla, procedeul de curățire a substratului este descris în lucrarea precedentă [1]. Soluția complexă de cupru este alcătuită din sulfat de cupru (Cu(SO<sub>4</sub>)·5H<sub>2</sub>O), tiosulfat de sodiu (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și hidroxid de sodiu (NaOH). Doparea cu Ag a fost efectuată prin adăugarea la soluția complexă al azotatului de argint (AgNO<sub>3</sub>). Grosimea peliculelor cercetate este de 0.91 μm.

## 3. Rezultate

### 3.1 Caracterizarea morfologică și chimică

În Figura 1 sunt prezentate imaginile SEM al probelor de CuO:Ag cu 1.8wt%Ag tratate termic în sobă la 450 °C și 650 °C timp de 30 min. Se observă că peliculele nanocrystaline sunt formate din cristalite de dimensiuni în jur de 200-450 nm care sunt unite în așa mod că formează o structură poroasă. Prin măsurările EDX s-a determinat că rata atomică a O:Cu este de 48.1:51.9. Masa atomică a Ag în probele de CuO:Ag este de 1.8 wt%.

### 3.2 Proprietățile senzoriale

Contactele de Al pentru fabricarea senzorilor au fost depuse cu ajutorul unei măști cu configurație de tip meandru cu grosimea de 1 mm. Senzorii au fost testați la trei tipuri de gaze (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) pentru a determina răspunsul la gaze și selectivitatea. Temperatura de operare a fost instalată la 400 °C.

În Figura 2 (a) sunt prezentate în formă de diagramă rezultatele măsurărilor răspunsului față de gaze, notată ca sensibilitatea probelor de CuO:Ag cu 1.8at%Ag tratate termic în sobă la temperatura de 450 °C timp de 30 min (notat TA450), 650 °C timp de 30 min (notat TA650) și la 650 °C timp de 30 min apoi lăsate să se răcească pînă la temperatura camerei (notat TA650++). La aplicarea celor trei tipuri de gaze reducătoare rezistența probelor s-a mărit, astfel demonstrînd că CuO:Ag obținut prin metoda SCS are o conductibilitate electrică de tip *p*. Sensibilitatea s-a măsurat conform relației  $\Delta R/R$  (%) [1], unde  $\Delta R$  este diferența rezistenței probei în aer și rezistența la aplicarea gazului, iar *R* este rezistența în aer. Se observă că probele tratate termic TA650++ au o selectivitate mai mare la 100 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ?n timp ce probele

tratate TA450 au o selectivitate mai mare la 100 ppm de H<sub>2</sub>. Probele tratate TA650 au demonstrat un răspuns aproximativ egal la 100 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și CH<sub>4</sub>, iar pentru H<sub>2</sub> răspunsul este mai mare cu aproximativ 25 %. Astfel, avînd inițial probe sintetizate în aceleași condiții tehnologice putem obține prin tratamentul termic o selectivitate pentru două tipuri de gaze. În Figura 2 (b) este prezentat răspunsul dinamic al probei de CuO:Ag tratate TA450 la 100 ppm de H<sub>2</sub> din care se observă că timpul de răspuns și de recuperare este în jur de 35 sec. Temperatura de operare este de 400 °C.

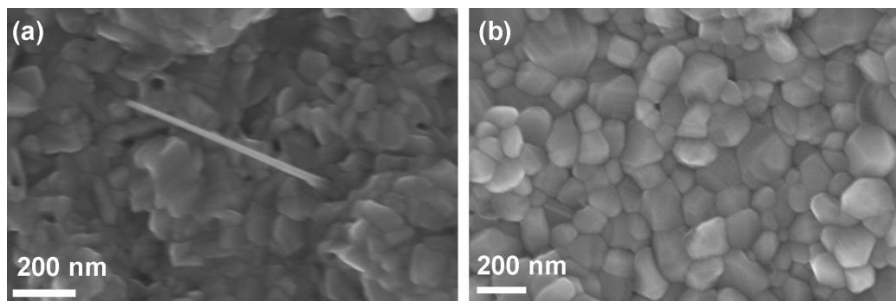


Fig. 1 Imagini SEM: (a) pelicule nanocristaline de CuO:Ag cu 1.8wt% Ag tratate termic în sobă la: (a) 450 °C și (b) 650 °C în aer.

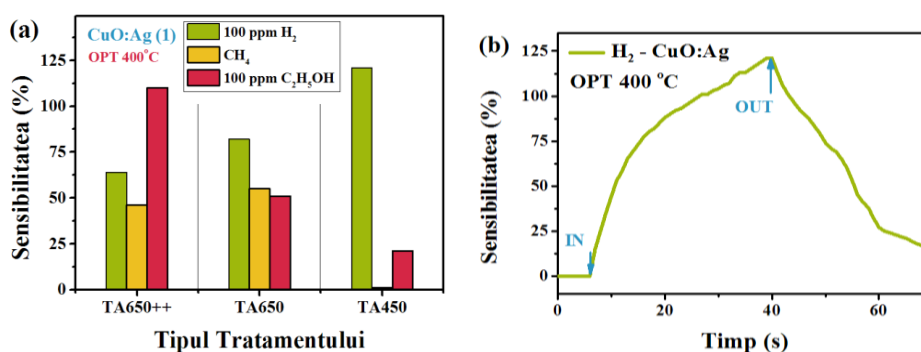


Fig. 2. (a) Răspunsul față de gaze al probelor de CuO:Ag cu 1.8wt% Ag la diferite tipuri de gaze în dependență de tipul tratamentului; (b) răspunsul dinamic la H<sub>2</sub> pentru proba tratată termic TA450.

#### 4. Concluzii

În concluzie, senzorii elaborați pe baza peliculelor nanocristaline de CuO:Ag au demonstrat o sensibilitate relativ înaltă la gazele testate. S-a demonstrat că se poate schimba selectivitatea pentru H<sub>2</sub> sau C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH prin aplicarea tratamentului termic necesar. Pentru ridicarea selectivității la H<sub>2</sub> este necesar de aplicat tratamentul termic în sobă la 450 °C timp de 30 min, iar pentru ridicarea selectivității la C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH este necesar de o temperatură mai înaltă de 650 °C. Rezultatele SEM au demonstrat că structura peliculelor nanocristaline este poroasă, și este formată din cristalite de diferite mărimi, cu raza în jur de 100-250 nm. Astfel putem presupunde că prin schimbarea porozității peliculelor prin aplicarea tratamentului termic a probelor dopate cu impurități respectiv putem controla sensibilitatea și selectivitatea senzorilor la diferite gaze.

#### Mulțumiri

Autorul mulțumește în mod deosebit STCU și ASM pentru suportul financiar prin Proiectul 09\_STCU\_A/5833. De asemenea, aduce sincere mulțumiri pentru colaborare în cadrul Proiectului dat Profesorului Dr. Hab. Lupan Oleg și Profesorului Dr. Lee Chow de la Universitatea UCF, SUA.

#### Referințe:

V. Postica, N. Ababii, V. Crețu, *Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method* Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM ediția 2013.