

# CREȘTEREA LOCALIZATĂ ȘI CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ALE NANOSTRUCTURILOR OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu

Nicolai ABABII

Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova

**Abstract:** Este bine cunoscut faptul că în prezent se atrage o mare atenție nano-heterojoncțiunilor pe baza oxizilor semiconductori cu diferite tipuri de conductibilitate, deaceia în acest context, în lucrarea dată este prezentată creșterea localizată a nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu, urmată de cercetarea morfologică, cristalină precum și a proprietăților senzoriale la compuși organici volatili. Rezultatele obținute demonstrând posibilitatea schimbării selectivității de la un tip de compus organic volatil la altul prin folosirea anume a oxizilor micști de Fe-Cu.

**Cuvinte cheie:** creștere localizată, nanostructuri, oxizi micști, Cu, Fe, senzor

## Introducere

Datorită cercetărilor extensive a oxizilor semiconductori cu conductibilitate de *tip-p* sau *tip-n* ca aplicații senzore cum ar fi biosenzorii, senzorii de gaze, nanosenzorii, etc. [1-5] și pentru a îmbunătăți parametrii acestora, în prezent se atrage o mare atenție la diferite combinații de oxizi semiconductori de *tip p-p*, *p-n*, și *n-n* prin formarea de nanoheterojoncțiuni [1,3]. Se cunoaște că pentru detectarea compușilor organici volatili (COV) cu concentrații foarte mici, oxizii semiconductori de *tip-n*, cum ar fi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] sunt candidați excelenți, iar ca catalizatori pentru acești compuși sunt oxizii semiconductori de *tip-p* așa ca CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1,4,5,7]. Una din metodele de obținere a acestor nano-heterojoncțiuni de oxizi semiconductori este creșterea localizată prin oxidarea termică în sobă (notată ca TA) [6,8].

Luând în considerație toate cele expuse mai sus, în lucrarea dată am elaborat nanostructuri ai oxizilor micști de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO prin creșterea localizată și cercetat proprietățile morfologice, structurale și senzoriale la COV ale acestora.

## Partea experimentală

Nanostructurile de oxizi micști de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO au fost crescute localizat prin oxidarea termică în sobă la temperatura de 425 °C timp de 4 ore. Rata de creștere a temperaturii până la 425 °C a fost stabilită de 40 °C/min și 3,4 °C/min, astfel obținând două tipuri de nanostructuri de oxizi micști. Ca substrat s-a utilizat sticla pe care prealabil au fost depuse două contacte din aur la distanța de 100 μm. Ca material inițiat au fost utilizate microparticule din Cu metalic și Fe metalic cu o puritate foarte înaltă (99,9%), și raportul masic de Cu:Fe a fost de 1:1. Pentru cercetarea morfologiei s-a utilizat microscopul electronic de scanare (SEM), pentru analiza structurii cristaline s-a utilizat difracția cu raze Röntgen (XRD) și pentru cercetarea proprietăților senzoriale s-a utilizat dispozitivul Keithley 2400 și instalația de testare a răspunsului.

## Rezultate și discuții

În figura 1 este reprezentată imaginea SEM ale microparticulelor de Fe-Cu oxidate termic în sobă în aerul ambiant la 425 °C timp de 4 ore. Din imagine putem observa că microparticulele din Fe-Cu, datorită oxidării termice la temperatura de 425 °C timp de 4 ore, are loc creșterea nanofirelor pe suprafața microparticulelor cu o densitate destul de mare. La fel se observă că nanofirele crescute pe suprafața diferitelor microparticule se interconectează între ele astfel formând joncțiuni între nanofire și în așa mod măririi aria suprafeței nanostructurilor ceea ce duce la performanțe mai ridicate ale senzorilor de gaze. Nanofirele obținute pe suprafața microparticulelor au lungimi cuprinse între 1 μm și 4 μm.

Pentru a identifica structura cristalină și prezența ambelor oxizi de FeO, Cu<sub>2</sub>O și CuO au fost efectuate măsurările XRD care sunt reprezentate în figura 2.

Figura 2 reprezintă datele difracției XRD ale nanostructurilor de Fe-Cu oxidate termic în sobă în aerul ambiant la 425 °C timp de 4 ore. Din figură observăm că nanostructurile din Fe-Cu demonstrează cristalinitatea bună datorită intensității relative a vârfurilor care pot fi atribuite la CuO (pdf #45-0937 Tenorite syn), Cu<sub>2</sub>O (pdf #05-0667 Cuprite syn), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pdf #33-0664 Hematite syn), Cu metalic (pdf #04-0839) și Fe metalic (pdf #06-0696). Astfel pentru faza de oxid de cupru CuO (Tenorite) sunt atribuite vârfurile detectate la valorile unghiului 2θ de 32.75°, 35.8°, 38.95°, 46.4°, 49.1°, 53.75°, 58.5°, 61.8°, 66.5°, 68.3°, 72.55° și 75.4° cu planele cristalografice având indicii Miller (-110), (-111)/(002), (111), (-112), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (-220), (311) și (-222), respectiv. Pentru faza de Cu<sub>2</sub>O (Cuprite) sunt

atribuite vârfurile detectate la valorile unghiului  $2\theta$  de  $36,7^\circ$ ,  $42,65^\circ$ ,  $52,7^\circ$ ,  $73,65^\circ$  și  $77,65^\circ$  cu indicii Miller (111), (200), (211), (311) și (222), respectiv. Pentru faza de oxid de fier  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hematite) sunt atribuite vârfurile detectate la valorile unghiului  $2\theta$  de  $35,7^\circ$ ,  $57,2^\circ$ ,  $62,75^\circ$  și  $89,5^\circ$  cu indicii Miller (110), (122), (214) și (226), respectiv. Vârfurile detectate la valorile unghiului  $2\theta$  de  $43,6^\circ$ ,  $50,7^\circ$  și  $74,35^\circ$  sunt atribuite pentru Cu metallic cu planele Miller (111), (200) și (220), respective. La unghiul  $2\theta$  de  $44,95^\circ$  și  $82,55^\circ$  a fost determinat Fe metallic cu indicii Miller (110) și (211), respectiv.

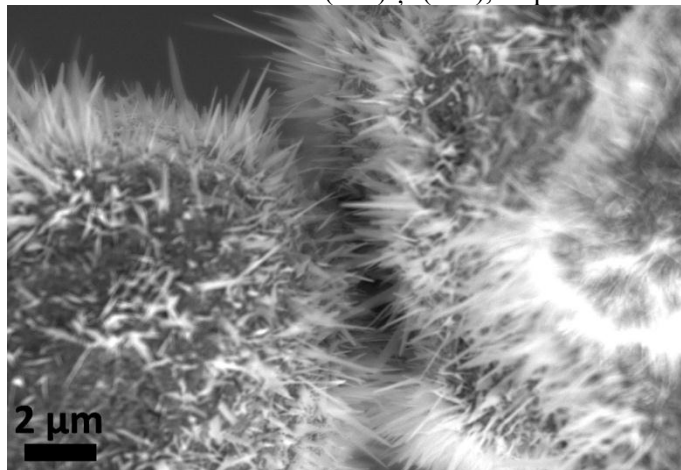


Figura 1. Imaginea SEM ale microparticulelor de Fe-Cu oxidate termic în sobă în aerul ambiant la  $425^\circ\text{C}$  timp de 4 ore.

În figura 3 se prezintă răspunsul la vaporii de *n*-Butanol și 2-Propanol cu concentrația de 100 ppm față de temperatura de operare a nanostructurilor de oxizi micști de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -CuO oxidate termic în sobă în aerul ambiant la  $425^\circ\text{C}$  timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de (a)  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  și (b)  $3,4^\circ\text{C}/\text{min}$ . Din figura 3a, proba pentru care rata de creștere a temperaturii a fost de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ , observăm că la toate temperaturile de operare de  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  și  $300^\circ\text{C}$ , nanostructurile sunt selective la vaporii de 2-Propanol cu răspunsul de  $\sim 18\%$ ,  $\sim 25\%$  și  $\sim 22\%$ , respectiv, iar răspunsul la vaporii de *n*-Butanol este de  $\sim 15\%$ ,  $\sim 17\%$  și  $\sim 20\%$ , respectiv.

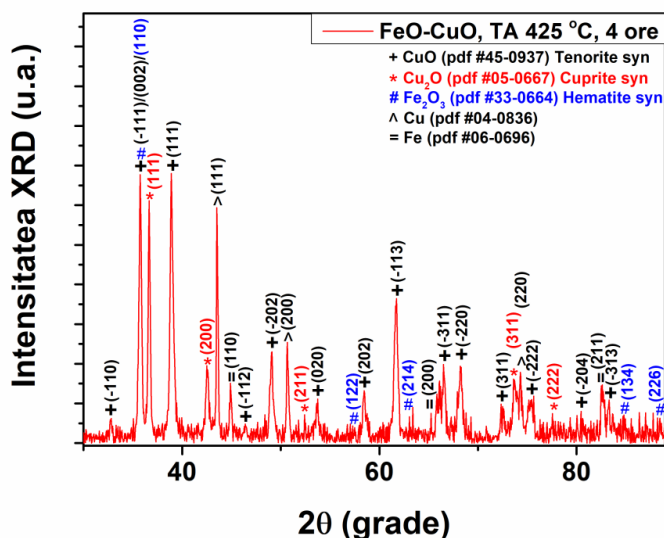


Figura 2. Difractograma XRD a nanostructurilor de oxizi micști ai Fe-Cu oxidați termic în sobă în aerul ambiant la  $425^\circ\text{C}$  timp de 4 ore.

Pentru nanostructurile cu rata de creștere a temperaturii este de  $3,4^\circ\text{C}/\text{min}$  (figura 3b), observăm că răspunsul a scăzut dramatic, însă la temperaturile de operare de  $200^\circ\text{C}$  și  $250^\circ\text{C}$ , nanostructurile sunt selective deja la vaporii de *n*-Butanol cu răspunsul de  $\sim 1,4\%$  și  $\sim 1,6\%$ , respectiv, iar la vaporii de 2-Propanol răspunsul este de  $\sim 1,1\%$  și  $\sim 1,4\%$ , respectiv. Datorită acestor rezultate putem menționa faptul că cu micșorarea ratei de creștere a temperaturii de oxidare răspunsul scade, dar e posibil de schimbat selectivitatea de la vaporii de 2-Propanol la vaporii de *n*-Butanol.

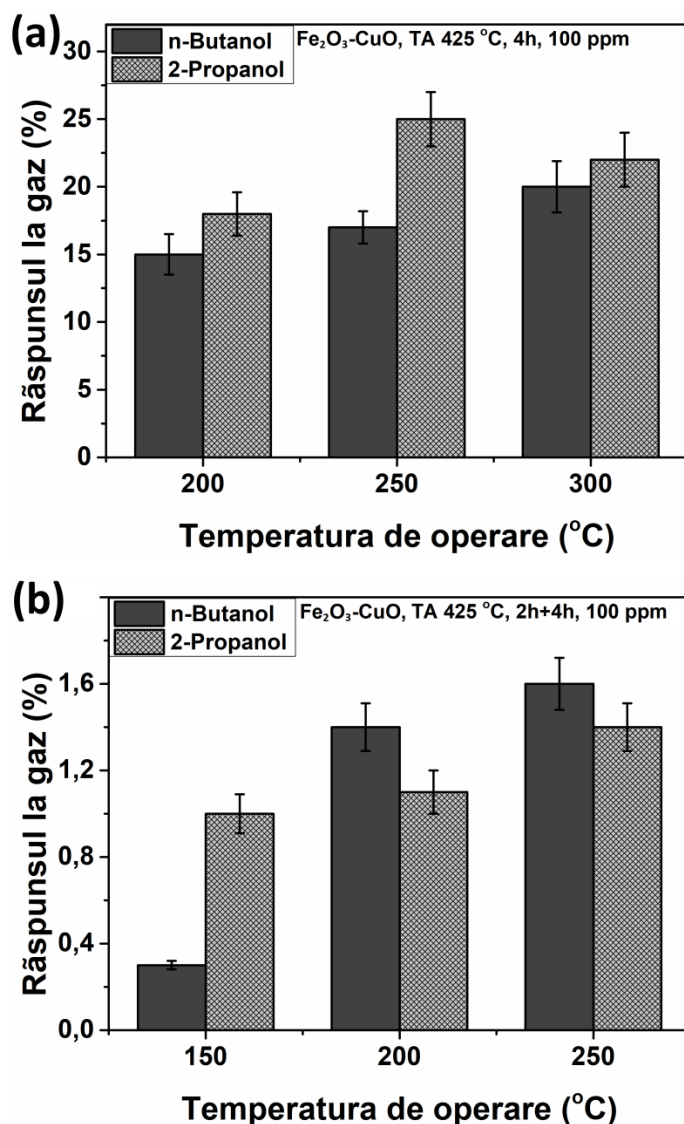


Figura 3. Răspunsul la vaporii de *n*-Butanol și 2-Propanol cu concentrația de 100 ppm față de temperatura de operare a nanostructurilor de oxizi micști ai Fe-Cu oxidați termic în sobă în aerul ambiant la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de: (a) 40 °C/min; și (b) 3.4 °C/min.

### Concluzii

În concluzii putem afirma faptul că au fost obținute cu succes nanostructuri din oxizi micști de Fe-Cu prin creșterea localizată între contactele din Au, iar rezultatele fiind demonstrate prin măsurările XRD în care s-a detectat fazele de CuO (Tenorite), Cu<sub>2</sub>O (Cuprite) și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite). Cu ajutorul microscopului electronic de scanare (SEM) s-a studiat morfologia nanostructurilor în care a fost observată creșterea localizată a nanofirelor de CuO și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe suprafața microparticulelor oxidate conectând microsferulele. La fel au fost cercetate proprietățile senzoriale ale nanostructurilor din oxizi micști de Fe-Cu, astfel obținând la oxidarea termică de 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de 40 °C/min structuri sensor selective la vaporii de 2-Propanol, iar la cele cu rata de creștere a temperaturii de 3.4 °C/min structuri selective la vaporii de *n*-Butanol. Aceste rezultate sunt importante pentru dezvoltarea ulterioară a nanostructurilor de oxizi micști de metale pentru obținerea nano-heterostructurilor pe bază de oxizi semiconductori ca aplicații senzoriale.

### Mulțumiri

Ababii Nicolai, doctorand la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM), aduce sincere mulțumiri profesorului universitar, dr. hab. Lupan Oleg, conducător la teza de doctor, pentru suport, încurajare și

îndrumare în timpul studiilor la UTM, precum și pentru discuțiile fructuoase în cadrul doctoratului, la fel aduce mulțumiri Guvernului Republicii Moldova pentru acordarea Bursei de excelență a Guvernului pentru anul 2018. Cercetările au fost parțial finanțate de Universitatea Tehnică a Moldovei și de către proiectul STCU și Academia de Științe a Moldovei prin Grantul 6229

## **Bibliografie**

1. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, N. Ababii, O. Polonskyi, V. Kaidas, F. Schutt, Y.K. Mishra, E. Monaico, I. Tiginyanu, V. Sontea, T. Strunskus, F. Faupel, R. Adelung, Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases. *Sens. Actuators B* 224C (2016) 434-448
2. A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5247-5270
3. K. Han, M. Tao, Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 153-157
4. H.-J. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *Sens. Actuators B* 192 (2014) 607-627
5. S. Sun, X. Zhang, Y. Sun, J. Zhang, S. Yang, X. Song, Z. Yang, A facile strategy for the synthesis of hierarchical CuO nanourchins and their application as non-enzymatic glucose sensors, *RSC Adv.* 3 (2013) 13712-13719
6. O. Lupan, V. Postica, N. Wolff, O. Polonskyi, V. Duppel, V. Kaidas, E. Lazari, N. Ababii, F. Faupel, L. Kienle, R. Adelung, Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire, *Small.* 13 (2017) 1602868.
7. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, O. Polonskyi, N. Ababii, F. Schutt, V. Kaidas, F. Faupel, R. Adelung, Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors. *Sens. Actuators B* 230 (2016) 832-843
8. O. Lupan, V. Postica, V. Cretu, N. Wolff, V. Duppel, L. Kienle, R. Adelung, Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications, *Phys. Status Solidi RRL* 10 (2016) 260-266.