

## CERCETAREA HETEROSTRUCTURILOR PE BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI PENTRU MONITORIZAREA MEDIULUI

Tudor ZADOROJNEAC<sup>1\*</sup>, Nicolae MAGARIU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Universitatea Tehnică a Moldovei, bd. Ștefan cel Mare 168, MD-2004, Chișinău, Republica Moldova

\*Autorul corespondent: Tudor Zadorojneac, [tudor.zadorojneac@mib.utm.md](mailto:tudor.zadorojneac@mib.utm.md)

**Rezumat.** Nanosenzorii și microsenzorii sunt importanți pentru monitorizarea mediului și biomedicală datorită proprietăților oxizilor din care sunt formați. În această lucrare sunt raportate structurile de dispozitive senzori fabricate pe bază de oxizi semiconductori TiO<sub>2</sub>/ZnO dopat cu impurități.

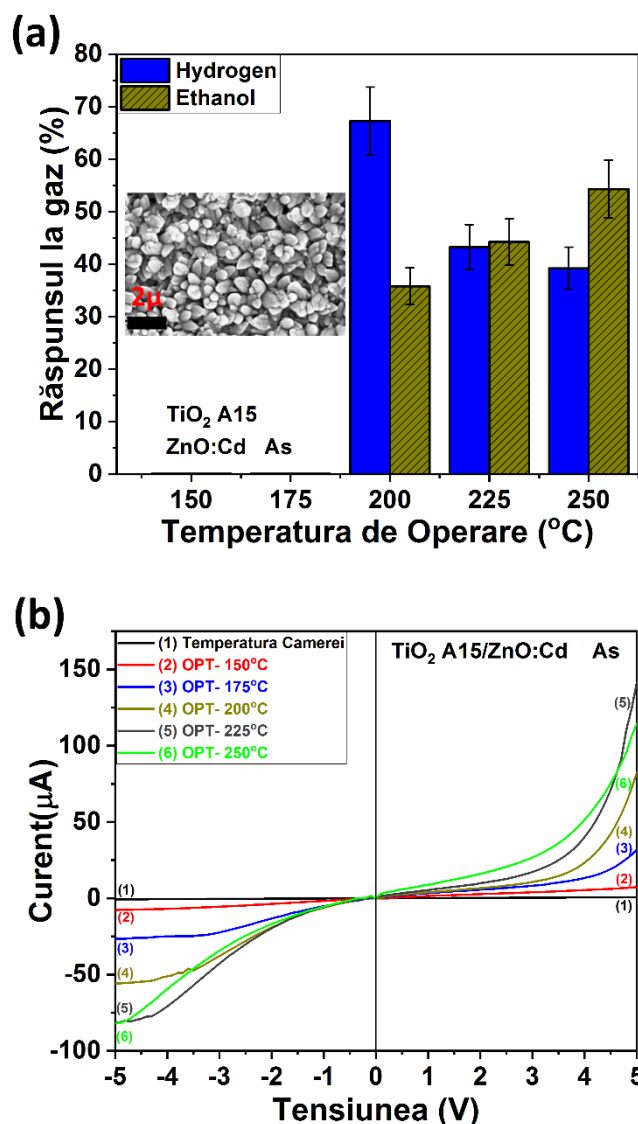
**Cuvinte cheie:** ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub>, sensor, nanosensor.

### Introducere

Oxidul de zinc este un semiconductor de tip *n*, iar oxidul de cupru este un semiconductor de tip *p* [1]. Pentru modificarea benzii interzise și a proprietăților la producerea oxidului de zinc se folosesc diferite impurități precum oxidul de titan, paladiu, argint, cadmiu, europiu, fier și alte elemente. Cel mai important avantaj al ZnO constă în faptul că substraturile de ZnO sunt comercializate și sunt acum în uz curent. ZnO a atras atenția și pentru producerea de tranzistori cu strat subțire [2]. Datorită abilității de a fi depus pe substraturi flexibile și mobilităților sale superioare celor obținute prin tehnologiile bazate pe semiconductoare organice. Prin doparea cu Mn sau cu metale de tip 3D, ZnO devine un material interesant și adecvat utilizării în producerea dispozitivelor spintronice [3]. Proprietățile optice ale oxidului de titan, care determină caracteristicile fotocatalitice depind și de proprietățile structurale ale acestuia, de aceea, studierea proprietăților structurale reprezintă un aspect important în investigarea acestui tip de material [4]. În dependență de lățimea benzii interzise a oxidului de titan se cunosc 3 tipuri de forme ale oxidului de titan: anatase, rutil și brookit [5]. În această lucrare sunt cercetate caracteristicile structurilor senzori în baza oxidului de zinc dopat cu impurități de cadmiu și a TiO<sub>2</sub>. La fel sunt studiate și efectele formării nano-heterojoecțiunilor non-planare a oxizilor de titan și de zinc asupra selectivității senzoriale.

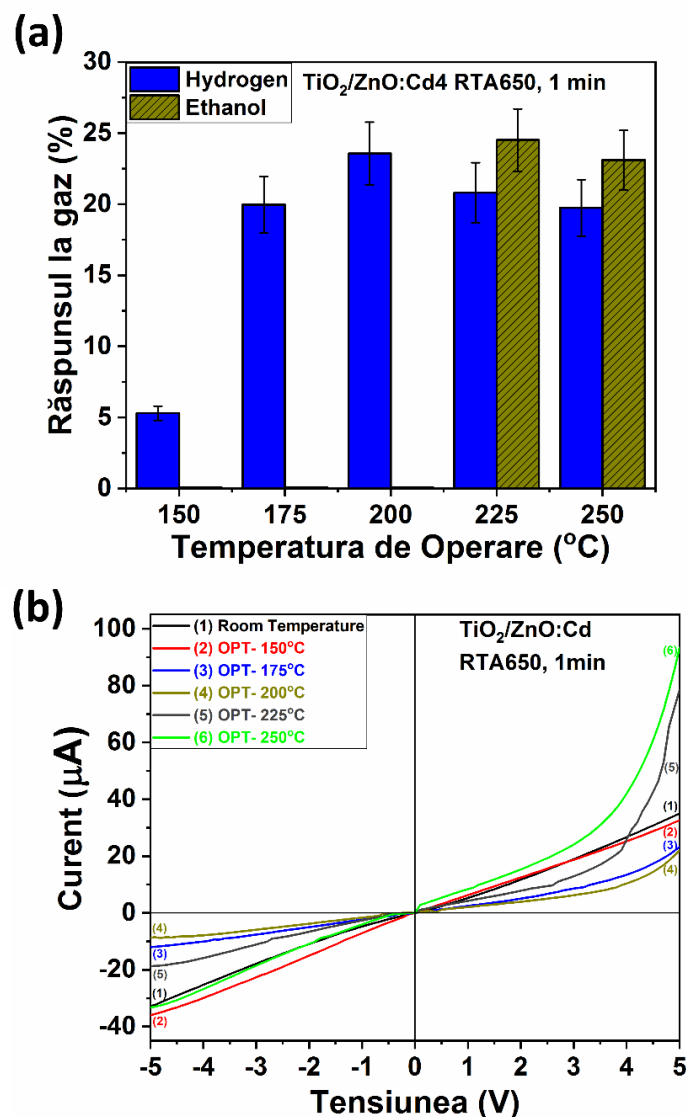
Una din cele mai simple și eficiente metode de elaborare a oxidului de zinc este metoda sintezei din soluții chimice (SCS) care permite de a crește destul de eficient semiconductorii oxidici puri și dopați cu impurități conform literaturii de specialitate [6]. Sticla-substrat pe care a fost depus oxidul de zinc, a fost curățată preventiv, apoi sensibilizată în soluție de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/HCl. Reagenții inițiali pentru formarea soluției complexe sunt sulfatul de zinc care a fost folosit ca precursor cationic și hidroxid de sodiu. Toate soluțiile de reagenți chimici au fost de o puritate analitică fără nici o purificare ulterioară. Soluția de ZnSO<sub>4</sub> a fost gradual adăugată la soluția de NaOH care a fost amestecată continuu cu un agitator magnetic până când aceasta a devenit transparentă. Doparea se realizează prin introducerea ionilor de cadmiu în soluția complexă. După depunerea chimică SCS a peliculelor, se realizează clătirea cu apă deionizată și uscarea într-un flux fierbinte de aer la ~150 °C timp de 1 min. Tratamentul termic post-creștere se aplică pentru materialele depuse SCS în scopul îmbunătățirii proprietăților structurale, chimice și optice, precum și pentru a diversifica domeniul de aplicare a nanomaterialelor respective. După ce s-au obținut peliculele de oxid de zinc dopate cu ioni de cadmiu deasupra s-a depus un strat de oxid de titan prin metoda pulverizării [7, 8].

## Studierea heterostructurilor $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ dopate cu Cd în dependență de tratamentul termic post-depunere



**Figura 1. a. Răspunsul față de gazele hidrogen și etanol b; și Caracteristica Volt-Amperică a heterostructurii  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu impurități de Cd.**

În figura 1.a. este reprezentat răspunsul heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu impurități de Cd netratat față de gazele de hidrogen și etanol cu concentrația de 100 ppm în intervalul temperaturilor de operare de la 150 la 250°C cu pasul de 25°C. Obsevăm că răspunsul apare la temperatura de operare de 200°C, iar valoarea răspunsului față de hidrogen este de 67%, în timp ce răspunsul la etanol este doar de 35%. Odată cu modificarea temperaturii de operare cu doar 25°C are loc micșorarea răspunsului față de hidrogen și o mărire a răspunsului față de etanol. La temperatura de 250°C avem cel mai mic răspuns față de hidrogen, iar la ethanol cel mai mare. În figura 1.b. este reprezentată caracteristica volt-amperică a heterostructurii  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu impurități de Cd netratat, unde putem observa că la temperatura camerei și 150°C caracteristica este tipic contactului ohmic, iar la celelalte temperaturi 175-250°C este tipic contactului Schottky.



**Figura 2. a. Răspunsul față de gazele hydrogen și etanol. b. Caracteristica Volt-Amperică a heterostructurii  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu impurități de Cd.**

În figura 2.a. este reprezentat răspunsul a heterostructurii  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu impurități de Cd care o tratată fonic rapid la temperatura de 650°C timp de 1 minut față de gazele de hydrogen și etanol cu concentrația de 100 ppm în intervalul temperaturilor de operare de la 150-250°C cu pasul 25°C. În cazul heterostructurii date observăm că răspunsul față de hydrogen este chiar la cea mai mică temperatură de operare și anume la 150°C. Observăm că cu modificarea temperaturii de operare cu pasul de 25°C are loc o îmbunătățire a răspunsului față de hydrogen. Răspunsul față de gazul de etanol apare la temperatura de 225°C. Odată cu mărirea răspunsului față de etanol are loc micșorarea răspunsului față de hydrogen. La temperatura de 250°C avem cel mai mic răspuns față de hydrogen, iar la etanol cel mai mare. În figura 2.b. este reprezentată caracteristica volt-amperică a heterostructurii  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu impurități de Cd tratată fonic rapid la temperatura de 650°C timp de 1 minut, unde putem observa ca și în cazul heterostructurii netratate de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}:\text{Cd}$  la temperatura camerei și 150°C caracteristica este tipic contactului ohmic, iar cu mărirea temperaturii de operare pînă la 250°C este tipic contactului Schottky.

### Concluzii

Heteroheterostructura formată din  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu cadmiu netrată este selectivă la hidrogen începând cu temperatura de operare de  $200^\circ\text{C}$ . Tot la temperatura dată sunt depistați și vaporii de etanol. Nano-heterostructura din  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  dopat cu cadmiu care a fost supusa tratamentului fonic rapid la temperatura de  $650^\circ\text{C}$  timp de 1 minut este selectivă la hidrogen chiar și la cea mai mică temperatură de operare. Pentru sesizarea hidrogenului la temperaturi mici putem utiliza nanoheterostructuri pe baza  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , iar la temperaturi mai mari cele  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ .

### Mulțumiri.

Magariu Nicolae și Zadorojneac Tudor aduc sincere mulțumiri conducătorului de doctorat domnului profesor universitar, doctor habilitat Lupan Oleg pentru suportul, sprijinul și ghidarea în timpul studiilor de doctorat. This research was sponsored in part by the NATO Science for Peace and Security Programme (SPS) under grant G5634 „Advanced Electro-Optical Chemical Sensors” AMOXES.

### Referințe:

1. TIGINYANU, I. M., LUPAN, O., URSAKI, V. V., CHOW, L., & ENACHI, M. *Nanostructures of Metal Oxides*. Comprehensive Semiconductor Science and Technology, 2011, pp. 396–479.
2. LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUPORTÉ, T., VIANA, B., MAJÉRUS, O., KIENLE, L., FAUPEL, F. and ADELUNG, R. *PdO/PdO<sub>2</sub> functionalized ZnO : Pd films for loweroperating temperature H<sub>2</sub> gas sensing* Nanoscale, 2018,**10**, pp.14107-14127.
3. XU, C.K., LIU, Y.K., XU, G.D., WANG, G.H. *Preparation and characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> precursor*. Materials Research Bulletin, 37, 2002, pp.2365–2372.
4. ORTEGA J.J., AGUILAR-FRUTIS, M.A., ALARCO'N, G.,FALCONY, C., ME'NDEZ-GARCIA, V.H., ARAIZA, J.J. *Band gap engineering of indium zinc oxide by nitrogen incorporation*. Mater. Sci. Eng. B 187, 2014, pp.83–88
5. 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 ZnxCu1-xOy Nanocrystals by Mixed Phases for Enhanced Sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 230, 2016, pp.832-843.
6. LUPAN, O., POSTICA, V. *Columnar structures of semiconducting oxides for selective detection of gases: achievements and challenges* Akademos: 1, 2018, pp. 29-36
7. ABABII, N., HOPPE, M., SHREE, S., VAHL, A., ULFA, M., PAUPORTE, T., VIANA, B., CRETU, V., MAGARIU, N., POSTICA, V., SONTEA, V., TERASA, M., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. *Effect of noble metal functionalization and film thickness on sensing properties of sprayed TiO<sub>2</sub> ultra-thin films* Sensors and Actuators A: 293, 2019, pp. 242-252.
8. WANG, P., SHAO, Z., ULFA, M., PAUPORTÉ, T. *Insights into the Hole Blocking Layer Effect on the Perovskite Solar Cell Performance and Impedance Response*. The Journal of Physical Chemistry C, 121(17), 2017, pp.9131–9141.