

Invenția se referă la tehnologia de producere a senzorilor de gaze pe baza peliculelor nanostructurate, În particular pentru pelicule nanocristaline de oxid de cupru (CuO) dopate cu argint (Ag).

Nanostructurile de oxid de cupru sunt semiconductori cu o conductibilitate electrică de tip "p" și se folosesc pe larg pentru senzori de gaze (H₂, C₂H₅OH, H₂S, N₂ CO) elemente fotovoltaice, catalizatori de oxidare al CO, catalizatori heterogeni variați, din cauza lățimii benzii interzise mici, absorbție optică înaltă, activitate catalitică înaltă, natură non-toxică, și cost scăzut.

Senzorii bazați pe nanostructurile de CuO, sintetizate prin oxidarea directă a firelor de Cu în aer la temperatura de 400 °C timp de 2 ore, pot detecta numai concentrații relativ înalte de hidrogen (10 000 ppm - 60000 ppm) la temperatura de operare 250 °C, iar sensibilitatea este de - 25 % (pentru 10 000 ppm de H₂ în aer). [1]

Dezavantajul acestor senzori este sensibilitatea mică la concentrații destul de mari a hidrogenului în aer (10 000 ppm).

Senzorii bazați pe un singur nanofir de CuO sintetizat prin procedeul de oxidare a foișilor de cupru la temperatura de 500 °C timp de 10 ore au demonstrat o selectivitate la CO - 200 % pentru 500 ppm, iar la etanol și hidrogen - 60 % pentru 500 ppm. Pentru 100 ppm de etanol, sensibilitatea este de 20 % la temperatura de operare 200 °C [2].

Dezavantajul acestei metode este în primul rând lipsa selectivității la etanol și hidrogen, sensibilitatea relativ mică.

Senzorii bazați pe pelicule mezoporoase de CuO sintetizate printr-o metodă bazată pe soluție de hidrat de cupru(II) și celuloză etilă, au demonstrat o sensibilitate de ~ 25 % pentru 100 ppm de H₂ și ~ 55 % pentru 100 ppm de C₂H₅OH, la temperatura de operare 300 °C. Timpul de răspuns al acestor senzori este imens de mare ~ 270 s la temperatura de operare 300 °C [3].

Neajunsul principal al acestor senzori este timpul de răspuns destul de mare -270 s [3].

Toate metodele enumerate au un dezavantaj comun și foarte important, precum lipsa selectivității și lipsa metodelor de schimbare a selectivității pentru anumite gaze, precum hidrogen și etanol.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în elaborarea unui senzor de gaze pe baza peliculelor nanostructurate de CuO:Ag cu o înaltă sensibilitate și selectivitate la hidrogen și etanol cu timpuri mici de răspuns/recuperare.

Procedeul de sinteză ale senzorilor pe baza peliculelor nanocristaline de oxid de cupru conform invenției, include următorii pași: pe un substrat de sticlă se depune prin metoda chimică din soluții o peliculă nanocristalină de Cu₂O dopat cu Ag și cu o grosime de 1 μm. Doparea cu Ag a fost efectuată prin adăugarea la soluția complexă al azotatului de argint (AgNO₃).

În continuare peliculele de Cu₂O sunt tratate termic în cuptor electric la anumite regimuri pentru a obține selectivitatea necesară. În urma tratamentului termic, peliculele își schimbă complet sau parțial faza cristalină din Cu₂O în CuO.

În Figura 1 sunt prezentate imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline de CuO (1.8wt%Ag) tratate la: (a) 450 °C timp de 30 min; (b) 650 °C timp de 30 min După cum se observă pelicula este mezoporoasă, în plus se observă și creșterea nanofirelor de CuO pe suprafața peliculelor în cazul tratamentului la 450°C.

În Figura 2 sunt prezentate rezultatele măsurărilor senzorilor la gaze (100 ppm) pentru peliculele ne-dopate și dopate cu două cantități de Ag: 1.8 wt%Ag și 3.0wt%Ag la temperatura de operare 400 °C. Se observă că în urma dopării cu Ag s-a ridicat sensibilitatea pentru 100 ppm de hidrogen și etanol. Cele mai mari valori ale sensibilității le au probele cu 3.0wt%Ag. Selectivitatea se schimbă prin temperatura de tratare. La 450 °C timp de 30 min, probele devin selective la hidrogen iar la tratarea 650 °C timp de 30 min, probele devin selective la etanol. În rezultat s-a obținut o sensibilitate de ~190 % pentru 100 ppm de H₂ pentru proba cu 3.0wt%Ag tratată la 450 °C timp de 30 min și o sensibilitate de ~ 145 % pentru 100 ppm C₂H₅OH pentru proba cu 3.0wt%Ag tratată la 650 °C timp de 30 min. Selectivitatea probelor se poate explica prin diametrul porilor formați în urma tratamentului termic, astfel cu cât mai mare este temperatura de tratament, cu atât mai mare este diametrul porilor, în rezultat pe suprafață se pot adsorbi mai multe molecule de etanol, care în urma reacției cu atomii de oxigen (O., O₂-) adsorbiți la suprafață sau cu atomii din rețea, eliberează mai mulți electroni decât în urma reacției cu H₂.

În Figura 3 este prezentat răspunsul dinamic al probelor de CuO cu 3.0wt%Ag: (a) tratată la 450 °C pentru 100 ppm hidrogen; (b) tratată la 650 °C pentru etanol. După cum se observă, timpul de răspuns și recuperare este relativ mic, ~ 20-25 s.

-Fig.1.- imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline de CuO tratate la: (a) 450 °C; (b)650 °C;

-Fig.2.- sensibilitatea la 100 ppm de H₂,CH₄, C₂H₅OH ale probelor de CuO tratate la 450 °C și 650 °C;

-Fig.3.- răspunsul dinamic a senzorilor la 100 ppm: (a) hidrogen și (b) etanol.

Exemplu de realizare

Pe un substrat de sticlă se depune prin metoda chimică din soluții o peliculă de Cu₂O cu grosimea de ~ 1 μm în continuare se expune la tratamentul termic în cuptor electric la regimul necesar pentru obținerea selectivității dorite (pentru etanol la 650 °C timp de 30 min, iar pentru hidrogen la 450 °C timp de 30 min,). în final se depun contacte ohmice din Al în instalația VUP-4 cu ajutorul unei măști de tip meandru (cu grosimea de 1 mm), astfel între contacte se obține o distanță de ~1 mm