

**MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII AL REPUBLICII
MOLDOVA**
Universitatea Tehnică a Moldovei
Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală

Admis la susținere
Șef interimar departament MIB:
conf.univ., dr. Serghei RAILEAN

„ _____ ” _____ **2022**

ELABORAREA NANOSENZORILOR DINTR-UN NANOFIR DE ZnO:Eu

Teză de master

Student:	Lupan Cristian gr. MN-201M
Conducător:	Trofim Viorel, prof. univ, dr. hab.
Consultant:	Railean Serghei, conf. univ., dr.
Consultant:	Buzdugan Artur, prof. univ, dr. hab.
Recenzent:	Pocaznoi Ion, conf. univ., dr.

Chișinău, 2022

REZUMAT

la teza de master cu tema “Elaborarea nanosenzorilor dintr-un nanofir de ZnO:Eu”,

Teza cuprinde introducerea, trei capitole, concluzii, bibliografia din 28 titluri, 1 anexă, 63 pagini text de bază, inclusiv 42 figuri și 4 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 6 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: nanosenzor, nanofire, ZnO:Eu, hidrogen.

Domeniul de cercetare îl constituie aspectele teoretice, practice și științifice de obținere a rețelelor de nanofire de ZnO:Eu, integrarea acestora în nanosenzori, cercetarea și analiza proprietăților morfologice, chimice, optice și senzoriale ale acestora.

Scopul lucrării constă în elaborarea nanosenzorilor în baza unui nanofir de ZnO:Eu și cercetarea proprietăților acestora.

Metodologia cercetării științifice se bazează pe teoria obținerii materialelor semiconductoare prin metoda electrochimică, integrarea acestora în dispozitive senzoriale, cercetarea și analiza proprietăților, cu compararea cu rezultatele din literatura de specialitate.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute constă în: obținerea unui material puțin cercetat în domeniul aplicațiilor senzoriale, utilizarea unei metode simple, cost-eficientă și reproductivă, ce permite obținerea și doparea a rețelelor de nanofire de ZnO:Eu, integrarea nanofirelor prin două metode utilizând instalația FIB/SEM, cercetarea proprietăților morfologice, chimice, optice și senzoriale pentru observarea influenței concentrației de europiu asupra proprietăților, obținerea nanosenzorilor de ZnO:Eu ce permit detecția sigură a hidrogenului chiar și la temperatura camerei, cercetarea influenței umidității și a măsurărilor repetate asupra proprietăților senzoriale și definirea factorilor de influență asupra proprietăților senzoriale și a mecanismul de detecție a hidrogenului.

Semnificația teoretică a lucrării o constituie elaborarea metodelor de obținere a nanosenzorilor pe baza de ZnO:Eu și analiza proprietăților acestora.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în elaborarea unor metode de obținere a rețelelor de nanofire de ZnO:Eu, ce pot fi integrate în dispozitive senzoriale de dimensiuni mici, capabile să detecteze hidrogen la temperatura camerei.

ANNOTATION

to the master thesis with theme „ Development of nanosensors based on ZnO:Eu nanowire”

The thesis includes: introduction, three chapters, 28 references, 1 annex, 63 base text pages, 42 figures and 4 tables. Results were published in 6 scientific articles.

Keywords: nanosensor, nanowires, ZnO:Eu, hydrogen.

Domain of research consists of theoretical, practical and scientific aspects of methods of obtaining ZnO:Eu nanowire, integrating them in nanosensors, research and analysis of morphological, chemical, optical and sensorial properties.

The purpose of the thesis is to develop nanosensors based on ZnO:Eu nanowire and study their properties.

Methodology of scientific research is based on theory of obtaining semiconductor materials by electrochemical method, integrating them in sensorial devices, research and analysis of properties, comparing results with scientific articles.

Novelty and scientific originality of obtained results consists of obtaining a material less researched in sensorial domain, use of a simple, cost-efficient and reproductive method, that allows obtaining ZnO:Eu nanowires, integration of nanowires with two methods by using FIB/SEM, research of the influence of europium concentration on the morphological, chemical, optical and sensorial properties, obtaining ZnO:Eu nanosensors capable of detecting hydrogen even at room temperature, studying the influence of humidity and repeated measurements on sensorial properties, defining factors of influence on sensorial properties and detection mechanism of hydrogen.

Theoretical semnification of this work consists of methods of obtaining ZnO:Eu nanosensors and analysis of their properties.

Applicative value of this work consists of developement of obtaining method for ZnO:Eu nanowires network, that can be integrated in sensorial devices of small size, capable of detecting hydrogen at room temperatu

CUPRINS

INTRODUCERE	8
1. DESCRIEREA GENERALĂ A NANOSENZORILOR BAZAȚI PE OXIZI SEMICONDUCTORI	10
1.1. Actualitatea temei.....	10
1.2. Analiza literaturii despre nanosenzori.....	12
1.3. Principiul de funcționare a senzorilor de dimensiuni reduse.....	17
1.4. Efectele metalelor rare ca dopant în oxizi semiconductori asupra proprietăților	22
1.5. Scopul și obiectivele tezei.....	25
2. OBȚINEREA NANOSENZORILOR DE OXID DE ZINC DOPAT CU EUROPIU ȘI CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR MORFOLOGICE, STRUCTURALE, CHIMICE ȘI OPTICE	27
2.1. Obținerea nanofirelor și integrarea în nanosenzori.....	27
2.2. Proprietățile morfologice	31
2.3. Proprietățile chimice	33
2.4. Proprietățile structurale.....	36
2.5. Proprietățile optice.....	37
3. PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE NANOSENZORILOR DINTR-UN NANOFIR DE OXID DE ZINC DOPAT CU EUROPIU	42
3.1. Procesul de măsurare	42
3.2. Proprietățile senzoriale ale nanosenzorului din oxid de zinc nanostructurat	44
3.3. Influența dopantului asupra proprietăților senzoriale	47
3.4. Influența umidității și a timpului asupra proprietăților senzoriale.....	54
3.5. Mecanismul de detecție.....	58
CONCLUZII	61
LISTA PUBLICAȚIILOR PE PARCURSUL STUDIILOR DE MASTERAT	62
BIBLIOGRAFIE	63
ANEXE	67

INTRODUCERE

Hidrogenul este considerat combustibilul viitorului, furnizând o sursă de energie curată, ecologică și promițătoare pentru sectoarele energetice staționare și de transport, deoarece nu produce gaze cu efect de seră. Hidrogenul posedă o densitate energetică mult mai mare decât a bateriilor, astfel poate fi considerat ca o sursă de energie curată chiar și pentru transportul pe distanțe lungi, sau de mare tonaj. Însă hidrogenul în amestec cu oxigenul în diferite rapoarte, între 4% și 75% [1] este explozibil. Flacăra unui amestec pur hidrogen – oxigen emite radiații ultraviolete invizibile cu ochiul liber. Astfel, în ultimii ani a apărut o cerere enormă pentru dispozitive electronice noi, de mici dimensiuni, practice, ieftine și de încredere, precum senzorii capabili de detecția gazelor periculoase/explozive, iar dispozitive pe baza de materiale semiconductoare reprezintă un domeniu de perspectivă, în urma miniaturizării, dezvoltării nanotehnologiilor și revoluționării eficienței funcționării acestora [2].

Nanosenzorii fac parte din domeniul dispozitivelor elaborate în baza nanotehnologiilor noi, ce include cercetarea și înțelegerea funcționării materiei la nivelul molecular și atomic, de obicei de dimensiuni 1-100 nm, unde materialele au proprietăți unice și comportament diferit față de aceleași materiale cu volum mai mare [3]. Există diferite clasificări a nanosenzorilor, în această teză fiind cercetați cei chimici sau chemorezistivi. Aceștia au cinci parametri care sunt considerați de bază pentru determinarea dacă satisfac cerințele aplicațiilor: sensibilitatea, selectivitatea, timpul de răspuns și de recuperare, precum și stabilitatea [4].

A fost selectat un material des utilizat precum oxidul de zinc, ce are însă dezavantaje, care pot fi eliminate prin diferite moduri/abordări nanotehnologice. Pentru îmbunătățirea proprietăților de bază a nanomaterialelor se utilizează doparea cu impurități. Doparea cu elementele pământurilor rare precum Ce, Eu, Er, etc. îmbunătățește proprietățile materialului dopat, printre care și cele senzoriale, prin îmbunătățirea comportamentului senzorilor, datorită eficacității catalitice a acestora, mobilității înalte a ionilor de oxigen și basicitatea înaltă a suprafeței. Astfel, cercetarea acestui domeniu ar contribui la dezvoltarea noilor performanțe pentru oxizii sub formă de nanofire integrați în nanosenzori de hidrogen.

Au fost obținute nanofire din oxid de zinc dopat cu diferite concentrații de europiu prin metoda electrochimică ce au fost integrate ulterior în nanosenzori prin două moduri distincte. Au fost studiate proprietăților morfologice, observându-se dimensiunile nanofirelor, aspectul și modul

de integrare în dispozitive senzoriale, în special pentru detecția selectivă a hidrogenului. Au fost cercetate proprietățile structurale, chimice și optice, unde s-a determinat influența europiului asupra performanței și parametrilor nanostructurilor obținute, pentru determinarea concentrației optime.

Ulterior au fost cercetate proprietățile electrice și senzoriale ale nanosenzorilor pe baza nanofirelor din oxid de zinc și comparate cu cele obținute de la oxid de zinc dopat cu europiu. A fost determinată influența cantității dopantului asupra proprietăților electrice și senzoriale, informații cruciale pentru determinarea parametrilor optimi de obținere și integrare ulterioară a acestora în dispozitive senzoriale de dimensiuni mici.

A fost determinată selectivitatea și sensibilitatea nanosenzorilor pe baza nanofirelor individuale din oxid de zinc dopat cu europiu la 100 ppm de hidrogen la temperatura camerei și temperaturi mai mari, cu timpii de răspuns și de recuperare mici, un rezultat promițător pentru aplicații ulterioare a acestora în domeniul senzorial.

A fost determinată influența umidității relative și a măsurărilor repetate asupra proprietăților senzoriale, determinat factorii de influență și propus mecanismul de detecție a nanosenzorilor pe baza nanofirelor din oxid de zinc dopat cu europiu, formulându-se concluziile cercetărilor realizate.

BIBLIOGRAFIE

1. CARCASSI, M. N. și F. FINESCHI. Deflagrations of H₂-air and CH₄-air lean mixtures in a vented multi-compartment environment. *Energy* [online]. 2005, **30**(8 SPEC. ISS.), 1439-1451. ISSN 03605442. Valabil la: doi:10.1016/j.energy.2004.02.012
2. GORUP, Luiz Fernando; Luís Henrique AMORIN; Emerson Rodrigues CAMARGO; Thiago SEQUINEL; Fernando Henrique CINCOTTO; Glenda BIASOTTO; Naomi RAMESAR și Felipe de Almeida LA PORTA. Methods for design and fabrication of nanosensors: the case of ZnO-based nanosensor. *Nanosensors for Smart Cities* [online]. 2020, 9-30. Valabil la: doi:10.1016/b978-0-12-819870-4.00002-5
3. SAINI, Rajesh Kumar; Laxmi P. BAGRI și Anil Kumar BAJPAI. *Smart nanosensors for pesticide detection* [online]. B.m.: Elsevier Inc., 2017. ISBN 9780128042991. Valabil la: doi:10.1016/b978-0-12-804299-1.00015-1
4. HUNTER, Gary W.; Sheikh AKBAR; Shekhar BHANSALI; Michael DANIELE; Patrick D. ERB; Kevin JOHNSON; Chung-Chiu LIU; Derek MILLER; Omer ORALKAN; Peter J. HESKETH; Pandiaraj MANICKAM și Randy L. VANDER WAL. Editors' Choice—Critical Review—A Critical Review of Solid State Gas Sensors. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2020, **167**(3), 037570. ISSN 0013-4651. Valabil la: doi:10.1149/1945-7111/ab729c
5. RIZWAN, Ali; Ahmed ZOHA; Rui ZHANG; Wasim AHMAD; Kamran ARSHAD; Najah ABU ALI; Akram ALOMAINY; Muhammad Ali IMRAN și Qammer H. ABBASI. A Review on the Role of Nano-Communication in Future Healthcare Systems: A Big Data Analytics Perspective. *IEEE Access* [online]. 2018, **6**(July), 41903-41920. ISSN 21693536. Valabil la: doi:10.1109/ACCESS.2018.2859340
6. KUMAR, Mukesh; Abhay V. AGRAWAL; Mahmood MORADI și Ramin YOUSEFI. *Nanosensors for gas sensing applications* [online]. B.m.: INC, 2020. ISBN 9780128188224. Valabil la: doi:10.1016/B978-0-12-818821-7.00006-3
7. QUARTON, Christopher J.; Olfa TLILI; Lara WELDER; Christine MANSILLA; Herib BLANCO; Heidi HEINRICHS; Jonathan LEAVER; Nouri J. SAMSATLI; Paul LUCCHESI; Martin ROBINIUS și Sheila SAMSATLI. The curious case of the conflicting roles of hydrogen in global energy scenarios. *Sustainable Energy and Fuels* [online]. 2019, **4**(1), 80-95. ISSN 23984902. Valabil la: doi:10.1039/c9se00833k
8. SHUNIN, Yuri; Stefano BELLUCCI; Alytis GRUODIS și Tamara LOBANOVA-SHUNINA. Classification and Operating Principles of Nanodevices. În: *Nonregular Nanosystems: Theory and Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 147-206. ISBN 978-3-319-69167-1. Valabil la: doi:10.1007/978-3-319-69167-1_6
9. ARORA, Pooja; Annu SINDHU; Neeraj DILBAGHI și Ashok CHAUDHURY. Engineered multifunctional nanowires as novel biosensing tools for highly sensitive detection. *Applied Nanoscience (Switzerland)* [online]. 2013, **3**(5), 363-372.

ISSN 21905517. Valabil la: doi:10.1007/s13204-012-0142-4

10. CAMPBELL, Fallyn W. și Richard G. COMPTON. The use of nanoparticles in electroanalysis: An updated review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2010, **396**(1), 241-259. ISSN 16182642. Valabil la: doi:10.1007/s00216-009-3063-7
11. ABDEL-KARIM, R.; Y. REDA și A. ABDEL-FATTAH. Review—Nanostructured Materials-Based Nanosensors. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2020, **167**(3), 037554. ISSN 1945-7111. Valabil la: doi:10.1149/1945-7111/ab67aa
12. HASSAN, Thamir A.A. Development of nanosensors in nuclear technology. *AIP Conference Proceedings* [online]. 2017, **1799**(January 2017). ISSN 15517616. Valabil la: doi:10.1063/1.4972925
13. LUPAN, Oleg; Guangyu CHAI și Lee CHOW. Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod. *Microelectronic Engineering* [online]. 2008, **85**(11), 2220-2225. ISSN 01679317. Valabil la: doi:10.1016/j.mee.2008.06.021
14. LUPAN, Oleg; Vasile POSTICA; Frédéric LABAT; Ilaria CIOFINI; Thierry PAUPOURTE și Rainer ADELUNG. Ultra-sensitive and selective hydrogen nanosensor with fast response at room temperature based on a single Pd/ZnO nanowire. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2018, **254**, 1259-1270. ISSN 09254005. Valabil la: doi:10.1016/j.snb.2017.07.200
15. SARUHAN, Bilge; Roussin LONTIO FOMEKONG și Svitlana NAHIRNIAK. Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics. *Frontiers in Sensors* [online]. 2021, **2**, 2. ISSN 2673-5067. Valabil la: doi:10.3389/fsens.2021.657931
16. HASTIR, Anita; Nipin KOHLI și Ravi Chand SINGH. Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb , Dy and Er) doped ZnO sensor. *Journal of Physical and Chemistry of Solids* [online]. 2017, **105**(January), 23-34. ISSN 0022-3697. Valabil la: doi:10.1016/j.jpics.2017.02.004
17. TIWALE, N. Zinc oxide nanowire gas sensors: Fabrication, functionalisation and devices. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* [online]. 2015, **31**(14), 1681-1697. ISSN 17432847. Valabil la: doi:10.1179/1743284714Y.0000000747
18. WANG, Chengxiang; Longwei YIN; Luyuan ZHANG; Dong XIANG și Rui GAO. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors* [online]. 2010, **10**(3), 2088-2106. ISSN 14248220. Valabil la: doi:10.3390/s100302088
19. ALI, Attarad; Abdul-Rehman PHULL și Muhammad ZIA. Elemental zinc to zinc nanoparticles: is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns. *Nanotechnology Reviews* [online]. 2018, **7**(5), 413-441. Valabil la: doi:doi:10.1515/ntrev-2018-0067
20. KHATAEE, A. R.; Atefeh KARIMI; Reza Darvishi Cheshmeh SOLTANI; Mahdie SAFARPOUR; Younes HANIFEHPOUR și Sang Woo JOO. Europium-doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: Sonochemical synthesis, characterization and response

- surface modeling of photocatalytic process. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2014, **488**, 160-170. ISSN 0926860X. Valabil la: doi:10.1016/j.apcata.2014.09.039
21. DASH, Debasrita; N. R. PANDA și Dojalisa SAHU. Photoluminescence and photocatalytic properties of europium doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science* [online]. 2019, **494**, 666-674. ISSN 01694332. Valabil la: doi:10.1016/j.apsusc.2019.07.089
 22. ARMELAO, Lidia; Gregorio BOTTARO; Michele PASCOLINI; Michele SESSOLO; Eugenio TONDELLO; Marco BETTINELLI și Adolfo SPEGHINI. Structure-luminescence correlations in europium-doped sol-gel ZnO nanopowders. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2008, **112**(11), 4049-4054. ISSN 19327447. Valabil la: doi:10.1021/jp710207r
 23. LUPAN, O.; T. PAUपोर्टÉ; B. VIANA; P. ASCHEHOUG; M. AHMADI; B. Roldan CUENYA; Y. RUDZEVICH; Y. LIN și L. CHOW. Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **282**, 782-788. ISSN 01694332. Valabil la: doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.053
 24. VIANA, Bruno. Directional and magnetic field enhanced emission of Cu-doped ZnO nanowires/p-GaN heterojunction light-emitting diodes. *Journal of Nanophotonics* [online]. 2011, **5**(1), 051816. ISSN 1934-2608. Valabil la: doi:10.1117/1.3604783
 25. LUPAN, O.; T. PAUपोर्टÉ; L. CHOW; B. VIANA; F. PELLÉ; L. K. ONO; B. ROLDAN CUENYA și H. HEINRICH. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Applied Surface Science* [online]. 2010, **256**(6), 1895-1907. ISSN 01694332. Valabil la: doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.032
 26. LUPAN, O.; T. PAUपोर्टÉ; B. VIANA și P. ASCHEHOUG. Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications. *Electrochimica Acta* [online]. 2011, **56**(28), 10543-10549. ISSN 00134686. Valabil la: doi:10.1016/j.electacta.2011.02.004
 27. RASHID, Tonny Rokšana; Duy Thach PHAN și GwiY Sang CHUNG. A flexible hydrogen sensor based on Pd nanoparticles decorated ZnO nanorods grown on polyimide tape. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2013, **185**, 777-784. ISSN 09254005. Valabil la: doi:10.1016/j.snb.2013.01.015
 28. ZHOU, Jun; Yudong GU; Youfan HU; Wenjie MAI; Ping Hung YEH; Gang BAO; Ashok K. SOOD; Dennis L. POLLA și Zhong Lin WANG. Gigantic enhancement in response and reset time of ZnO UV nanosensor by utilizing Schottky contact and surface functionalization. *Applied Physics Letters* [online]. 2009, **94**(19). ISSN 00036951. Valabil la: doi:10.1063/1.3133358