

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.:621.3.049.77

CREȚU VASILII

**NANOSTRUCTURI DE OXIZI SEMICONDUCTORI
CuO, MoO₃ ȘI ZnO PENTRU DETECTAREA GAZELOR**

134.03 FIZICA NANOSISTEMELOR ȘI NANOTEHNOLOGII

Teză de doctor în fizică

Conducător științific:



Lupan Oleg

Doctor habilitat în tehnică

Conferențiar universitar,

05.27.01-Electronica corpului solid,
microelectronică, nanoelectronică

Autorul:



Crețu Vasilii

CHIȘINĂU, 2017

©Crețu Vasili, 2017

CUPRINS

ADNOTARE	5
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	9
1. ANALIZA POSIBILITĂȚII UTILIZĂRII SEMICONDUCTORILOR OXIDICI PENTRU DETECTAREA GAZELOR	22
1.1. Caracterizarea generală a semiconductorilor oxidici pentru aplicații în senzori	22
1.2. Proprietățile structurale ale oxidului de cupru Cu_xO	25
1.3. Proprietățile structurale, optice și senzoriale ale oxidului de molibden MoO_3	29
1.4. Caracteristica morfologică și structurală a oxidului de zinc ZnO	33
1.5. Generalități despre mecanismul de detecție a gazelor pentru semiconductorii oxidici	38
1.6. Teoria și modelul de adsorbție a gazelor pentru semiconductorii oxidici de tip- <i>p</i>	41
1.7. Concluzii la capitolul 1	47
2. SINTEZA ȘI STUDIUL MICRO- ȘI NANO-STRUCTURILOR DE CuO	50
2.1. Sinteza și proprietățile peliculelor nanostructurate de CuO pure și dopate cu Zn	50
2.2. Integrarea peliculelor nanostructurate din oxid de cupru în structuri senzori și cercetarea lor	63
2.3. Creșterea și cercetarea nanofirelor din oxid de cupru	76
2.4. Mecanismul fizico-chimic de sesizare a gazelor de către nanostructurile din oxid de cupru	84
2.5. Concluzii la capitolul 2	98
3. OBȚINEREA ȘI CERCETAREA NANOSTRUCTURILOR DE MoO_3	100
3.1. Obținerea și cercetarea nanostructurilor de MoO_3	100
3.2. Tehnologia de integrare a nanostructurilor de MoO_3 în structuri de senzori	109
3.3. Mecanismele de sesizare a gazelor de nanostructurile din MoO_3	115
3.4. Tranzițiile electronice în nanostructurile de MoO_3	120
3.5. Concluzii la capitolul 3	128
4. SINTEZA ȘI STUDIUL NANOSTRUCTURILOR DE ZnO DOPATE ȘI FUNCȚIONALIZATE CU METALE NOBILE	130
4.1. Obținerea și cercetarea nanostructurilor de ZnO	130
4.2. Integrarea nanofirelor individuale de ZnO în structuri senzor și cercetarea lor	136
4.3. Funcționalizarea rețelelor 3D din tetrapozi de ZnO	145
4.4. Concluzii la capitolul 4	149
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	151
BIBLIOGRAFIE	154

Anexa 1. Proprietăți morfologice, structurale și electrice a peliculelor nanostructurate și nanostructurilor de CuO și Cu ₂ O	167
Anexa 2 Proprietăți morfologice și structurale ale nanocurelor de MoO ₃	177
Anexa 3 Obținerea și cercetarea proprietăților la gaze a nanostructurilor de ZnO	182
Anexa 4 Implimentarea rezultatelor științifice	184
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	190
CURRICULUM VITAE	191
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE, DIDACTICE	193

ADNOTARE

la teza „*Nanostructuri de oxizi semiconductori CuO, MoO₃ și ZnO pentru detectarea gazelor*”, prezentată de **CREȚU Vasilii** pentru conferirea gradului științific de doctor în fizică la specialitatea 134.03 „*Fizica nanosistemelor și nanotehnologii*” Chișinău, 2017.

Structura tezei: Teza a fost perfectată în cadrul Universității Tehnice a Moldovei, Chișinău, în 2017, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 241 de titluri, 142 pagini text de bază, 64 figuri, 8 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 35 lucrări științifice, inclusiv: 2 brevete de invenție; 12 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS; 17 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale; 4 publicații monoautor, dintre care 2 articole recenzate în reviste naționale, categoria C.

Cuvinte cheie: CuO, MoO₃, ZnO, nanostructuri, tehnologii, nanosenzori, senzori de gaze.

Domeniul de studii: nanotehnologii și fizica nanosistemelor funcționale.

Scopul lucrării: constă în elaborarea proceselor nanotehnologice cost-efective de creștere și identificarea metodelor dirijate de modificare a materialelor nanostructurate în baza CuO, Cu₂O, MoO₃ și ZnO cu proprietăți fizico-chimice, morfologice, cristaline, optice și electrice importante pentru senzori de gaze (H₂ și vapori de etanol). Analiza fizico-chimică avansată și caracterizarea proprietăților lor. Identificarea mecanismelor senzor și fizica nanosistemelor funcționale.

Obiectivele. Obținerea prin procedee tehnologice cost-efective a peliculelor nanostructurate și a nanostructurilor transferabile de CuO, MoO₃ și ZnO pure și dopate, precum și cercetarea acestora în calitate de materiale pentru senzori de gaze. Furnizarea de contribuții la fizica aplicativă a semiconductorilor oxidici prin extinderea bazei de date privind caracterizarea fizico-chimică a lor folosind metode avansate, de mare acuratețe științifică, dar și identificarea aplicațiilor senzorică. Analiza mecanismelor senzor și fizica nanosistemelor elaborate.

Noutatea și originalitatea științifică: Au fost elaborate nanostructuri cristaline de α -MoO₃ printr-o metodă cost-efectivă de sinteză și cercetate caracteristicile lor pentru aplicații în structuri senzori de gaze. Au fost obținute și investigate în calitate de structuri senzori de gaze: peliculele nanostructurate din oxid de cupru dopate cu Zn cu nanoheterojoncțiuni non-planare, precum și din rețelele din nanofire din oxid de cupru. Au fost creați și cercetați nanosenzori multifuncționali bazați pe un singur nanofir de oxid (de Cu și Zn). A fost elaborat un procedeu tehnologic de integrare a rețelelor tri-dimensionale 3D din tetrapozi de ZnO funcționalizați la suprafață cu metale nobile și cercetată selectivitatea structurilor senzoriale în baza lor. În baza cercetării structurilor obținute cu ajutorul tehnicilor SEM, EDX, XRD, RAMAN, TEM, HRTEM, XPS, SIMS a fost determinată calitatea și caracteristicile cristalelor de semiconductori oxidici care corespund cerințelor pentru elaborarea senzorilor de gaze prin tehnologii de la „bază în sus”. Au fost identificate mecanismele de sesizare a gazelor și propuse modele fizico-chimice pentru senzori.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în elaborarea proceselor tehnologice cost-efective de obținere a micro- și nanomaterialelor CuO, α -MoO₃, ZnO cu proprietăți importante și avantajoase pentru utilizarea în dispozitive nanosenzorice caracterizate de o detectare selectivă și înalt senzitivă a vaporilor de etanol și a gazului hidrogen.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării: tehnologii de obținere a nanostructurilor de α -MoO₃ și de integrare ulterioară a acestora în structuri senzori care pot fi implementate la întreprinderi specializate; mecanismul de detectare a vaporilor de etanol de către α -MoO₃; procedeu tehnologic cost-efectiv de fabricare a nano-heterojoncțiunilor de CuO/Cu₂O și CuO:Zn/Cu₂O:Zn demonstrând perspectiva elaborării structurilor de senzor cu performanță înaltă față de vapori de etanol și gazului de hidrogen; integrarea unui singur nanofir din oxid de cupru sau α -MoO₃ în nanodispozitiv permite detectarea ultra-rapidă a concentrațiilor mici de vapori de etanol; a fost identificat mecanismul fizico-chimic de detecție a gazului hidrogen și a vaporilor de etanol pentru nano-heterojoncțiunile de CuO:Zn/Cu₂O:Zn și CuO/Cu₂O, respectiv; procedeu de integrare a rețelelor 3D de nano-ZnO funcționalizate cu diferite metale nobile pentru elaborarea senzorilor selectivi la diferite gaze și compuși organici volatili.

ABSTRACT

of the thesis „*Nanostructures of semiconductor oxides CuO, MoO₃ and ZnO for gas detection*”, presented by **CREȚU Vasiliu** for conferring the Doctor (PhD) degree in Physics, speciality 134.03 „*Physics of nanosystems and nanotechnology*”, Chișinău, 2017.

Thesis structure: Thesis was perfected at the Technical University of Moldova, it is written in Romanian language and consists of introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 241 titles, 142 pages of basic text, 64 figures, 8 tables. The obtained results were published in 35 scientific works, including two invention patents, 12 articles in scientific journals ISI and SCOPUS, 17 reports presented and published at the National and International Conferences, 4 publications of sole authorship, including 2 articles in National journals, category C.

Keywords: CuO, MoO₃, ZnO, nanostructures, technologies, nanosensors, gas sensors.

Field of study: nanotechnology and physics of functional nanosystems.

Purpose of work: is to develop cost-effective nanotechnologies for growth and identification methods for controlled modification of nanostructured materials based on CuO, Cu₂O, MoO₃ and ZnO with physico-chemical properties suitable for gas sensors (H₂ gas and ethanol vapors). Advanced chemical analysis and physical characterization of their properties. Identify physico-chemical sensing mechanisms and their analysis for the developed sensors and nanodevices.

Objectives: Development of cost-effective technological routes for the pure and doped nanostructured films and nanostructures of CuO, MoO₃ and ZnO, as well as their investigation as materials for gas sensors. Providing contributions to applied physics of these semiconducting oxides by expanding the database on their physical-chemical characterization using advanced methods of scientific accuracy, as well as identification of sensor applications. Analysis of the physical-chemical mechanisms for the developed sensor and nanodevices were made.

Novelty and scientific originality: α -MoO₃ crystal nanostructures were grown via a novel method of synthesis and investigated in detail as gas sensor materials. There were obtained and investigated as the materials for the gas sensors: the nanostructured films of zinc-doped copper oxide with nano-heterojunctions, as well as networks of copper oxide nanowires. They were grown and investigated as multifunctional nanosensors based on a single nanowire oxide (Cu and Zn). It was developed a technological process for integration of ZnO 3D networks functionalized on surface with noble metals and studied sensory structures under their selectivity. Based on research using techniques SEM, EDX, XRD, RAMAN, TEM, HRTEM, XPS, SIMS was determined the quality and characteristics of semiconductor oxide crystals that meet to requirements for development of gas sensors by the "bottom-up" nanotechnologies. The gas sensing mechanisms have been identified and proposed as physical-chemical models.

Solved scientific problem: consist in development of cost-effective technologies to growth nanomaterials CuO, α -MoO₃, ZnO with properties important for nanosensorial devices with selective and highly sensitive detection of ethanol vapor and H₂ gas.

Theoretic significance and applicative value of work: a new technological route for synthesis of α -MoO₃ nanostructures and further integration in sensor structures which can be implemented at the specialized companies; ethanol vapour sensing mechanism for α -MoO₃ belt; a cost-effective technological flow for fabrication of CuO/Cu₂O and CuO:Zn/Cu₂O:Zn nano-heterojunctions demonstrating new perspectives for fabrication ethanol vapor and H₂ gas sensors; integration of a single CuO nanowire or α -MoO₃ in nanodevice for ultra-fast detection of low ethanol vapors concentrations; gas sensing mechanism for detection of hydrogen gas and ethanol vapors by CuO:Zn/Cu₂O:Zn and CuO/Cu₂O nano-heterojunction was developed; method for integration of three-dimensional ZnO networks functionalized with different noble metals for elaboration of sensors with high selectivity to different gases.

АННОТАЦИЯ

докторской диссертации **Крецу Василий** „Нано-структуры полупроводниковых оксидов MoO_3 , CuO и ZnO для обнаружения газа”, представленной на соискание ученой степени доктора физических наук по специальности 134.03 „Физика нано-систем и нанотехнологий”, Кишинэу, 2017.

Структура диссертации. Диссертационная работа написана на румынском языке была разработана в Техническом Университете Молдовы, состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и рекомендаций, списка цитируемой литературы. Работа содержит 142 страницы основного текста, 64 рисунков, 8 таблиц, список литературы, включающий 241 источник. **Публикации:** основные результаты опубликованы в 35 научных работах, в том числе: два патента на изобретение, 12 статей в научных международных журналах, входящих в базу SCOPUS и ISI, 17 докладов на Интернациональных Конференциях, 4 работы без соавторов, включая две статьи в национальных журналах категории С.

Ключевые слова: CuO , MoO_3 , ZnO , нано-структуры, наноленты, нанонити, наносенсоры, газовые сенсоры.

Область изучения: нанотехнологии и физика функциональных наносистем.

Цель работы. Разработка технологических процессов синтеза нано-структурных материалов на основе CuO , MoO_3 и ZnO с оптимальными морфологическими, оптическими и электронными свойствами для газовых сенсоров (газ H_2 и пары этанола).

Задачи работы. Получение при помощи различных экономически эффективных технологических методов нано-структурных плёнок и нано-структур CuO , MoO_3 и ZnO , чистых и легированных различными примесями для газовых сенсоров. Разработка технологий легирования и функционализации поверхности плёнок и нано-структур для поднятия чувствительности и селективности к газам.

Решенные научные проблемы: кристаллические нано-структуры $\alpha\text{-MoO}_3$ были изготовлены посредством нового метода синтеза и исследованы газовые сенсоры на их основе. В качестве газовых сенсоров были получены и изучены нано-структурные плёнки оксида меди, сети нано-нитек оксида меди с диаметром 50 нм. Был разработан новый тип мультифункциональных нано-сенсоров, основанных на одной нано-нити ZnO:Ag . Был разработан технологический процесс интегрирования три-дименсиональных тетраподов на основе ZnO , функционализированных на поверхности благородными металлами и исследовано, селективность сенсорных структур на их основе. На базе исследований полученных структур с помощью SEM, EDX, XRD, Raman, TEM, XPS, SIMS, было определено качество кристаллов полупроводниковых оксидов, которые соответствуют требованиям для разработки газовых сенсоров. Были предложены физико-химический механизм чувствительности и разработаны новые модели.

Решение научной проблемы. Разработка новых технологических процедур, экономически эффективных для получения нано-материалов CuO , MoO_3 , ZnO и газовых сенсоров на их основе с улучшенными характеристиками селективности и сензитивности к газу H_2 и паров этанола.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы. Технология получения наноструктур $\alpha\text{-MoO}_3$ и их интегрирования в сенсорах, которые можно реализовать на специализированных предприятиях, механизм чувствительности к парам этанола для $\alpha\text{-MoO}_3$ и CuO ; экономически эффективная технологическая процедура получения нано-гетеропереходов $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ и $\text{CuO:Zn/Cu}_2\text{O:Zn}$ перспективные для разработки газовых сенсоров; интегрирование одной нано-нити оксида меди в нано-устройство позволяет ультра-быстрое обнаружение паров этанола в малых концентрациях; были определены механизмы чувствительности нано-гетеропереходов $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ и $\text{CuO:Zn/Cu}_2\text{O:Zn}$ к водороду и парам этанола; разработана технологическая процедура интегрирования 3D тетраподов ZnO , функционализированных на поверхности с различными благородными металлами, в сенсорах с высокой селективностью к различным газам.

LISTA ABREVIERILOR

TEM	microscopul electronic cu transmisie
SEM	microscop electronic cu scanare
EDX	spectroscopia cu împrăștiere a energiei razelor-X
XRD	difracția de raze X
XPS	spectroscopia fotoelectronică cu raze X
HRTEM	microscopul electronic cu transmisie de înalta rezoluție
UV	ultraviolet
SCS	sinteza chimică din soluții
RTA	tratament termic rapid
TA sau CTA	tratament termic convențional în cuptor electric
DEC	depunere electro-chimică
SAED	difracția de electroni într-o regiune selectă
BE	energie de legătură
ZnO NF	rețele din nanofire de ZnO
FIB	instrument științific cu fascicul focusat de ioni
E_g	energia benzii interzise
LO	longitudinal-optic
TO	transversal-optic
LA	longitudinal-acustic
TA	transversal-acustic
Q1D	quasi-unu dimensional
2D	bidimensional
3D	tridimensional
RTP	procesare termică rapidă
RTO	oxidare termică rapidă
FTO	oxid de staniu dopat cu fluor
COV	compuși organici volatili

INTRODUCERE

Nano- și microstructurile de oxizi ai metalelor de tranziție care includ oxidul de zinc (ZnO), oxizii de cupru (Cu_2O și CuO), trioxidul de molibden (MoO_3) și derivatele lor au atras atenția deosebită a comunității științifice și au fost pe larg cercetate în ultimele decenii [1-5], în special datorită aplicațiilor în detectarea gazelor nocive, explozibile, ușor inflamabile, etc. Tehnologiile de creștere, precum și cercetarea proprietăților oxizilor metalelor de tranziție (ZnO, Cu_2O , CuO și MoO_3) de dimensiuni reduse au o importanță majoră pentru multiple domenii științifice și tehnologice adiacente, inclusiv nanoelectronica, nanofotonica, optoelectronica, precum și pentru realizarea circuitelor electronice noi prin nanotehnologiile moderne cunoscute sub denumirea “de la bază în sus” [6, 7]. Datorită specificului legăturilor chimice, semiconductorii oxidici permit de a le fi modificate proprietățile în mod controlat prin dopare controlată cu impurități și funcționalizare în scopul elaborării pe baza lor a nano-dispozitivelor noi [6, 7]. În acest context, tehnologia de creștere a oxizilor din soluții apoase este una din cele mai cost-efective, facile și care decurge la temperaturi relativ scăzute, astfel devenind cea mai atractivă din punct de vedere aplicativ, deoarece poate produce materiale ca CuO și ZnO de o înaltă calitate cristalină și stoechiometrică. De exemplu, metoda sinteza chimică din soluții (SCS) permite de a crește destul de eficient semiconductorii oxidici puri și dopați cu impurități conform literaturii de specialitate [6, 7]. Pe de altă parte, procedurile alternative de tratament termic post-creștere devin o altă problemă importantă în nanotehnologii cu sinteză din mediu lichid, datorită necesității reducerii bugetului termic. Tratamentul termic post-creștere se aplică obligator pentru materialele depuse SCS în scopul îmbunătățirii proprietăților structurale, chimice și optice, precum și pentru a diversifica domeniul de aplicare a nanomaterialelor respective. Senzorii de gaze pe bază de semiconductorii oxidici oferă un șir de avantaje, printre care costul redus de fabricare, diversitate de nanomateriale cu proprietăți senzoriale, simplitatea structurii dispozitivului final, fiabilitate în aplicațiile practice și respectiv adaptabilitatea la o varietate largă de gaze oxidante și/sau reducătoare. Cele mai reprezentative materiale semiconductoare oxidici sunt SnO_2 și ZnO , care manifestă o conductibilitate electrică de tip-*n*. Acestea fiind intens cercetate și folosite pentru fabricarea senzorilor de gaze, pe când semiconductorii oxidici cu o conductibilitate electrică de tip-*p*, precum CuO , Cu_2O , NiO și Cr_2O_3 au avut parte de mai puțină atenție a cercetătorilor în literatura de specialitate [1-4]. Astfel deschizând un spațiu nou destul de larg pentru cercetările științifice fundamentale și aplicative asupra acestor nanomateriale.

Procesarea termică rapidă și oxidarea termică la temperaturi relativ scăzute permite controlul efectiv al compoziției și morfologiei dimensionale ale semiconductorilor oxidici, în particular a nanocurelelor de MoO_3 , totodată satisface alte cerințe pentru blocurile nano- și micro-constructive pentru asamblări extrem de eficiente și robuste sau sisteme utile noi. Astfel de

morfologii ale nano- și microstructurilor de oxizi sunt destul de atractive pentru aplicații în nanotehnologii, în special în nanotehnologiile moderne care sunt în ascensiune fiind cunoscute sub denumirea “de la bază în sus” [6] pentru asamblarea nanodispozitivelor. Un astfel de procedeu presupune construirea de nanomateriale cu caracteristici controlate cu precizie (inclusiv compoziția chimică și structura), care determină în cele din urmă performanța dispozitivului final [6-8].

Oxidul de cupru (II) (CuO) fiind o formă a oxidului de cupru având conductibilitatea electrică de tip-*p* și lățimea benzii interzise de 1.2 eV prezintă un interes științific deosebit pentru aplicații în senzori de gaze [9], dar și în alte domenii aplicative. Parametrii senzorilor, precum sensibilitatea, timpii de recuperare și răspuns, selectivitatea și funcționarea de lungă durată sunt dependenți de raportul suprafeței-la-volum a nanostructurilor, prezența porilor, mărimea cristalitelor, orientarea cristalografică și concentrația de dopare cu impurități [10]. Avantajele oxizilor de cupru – costul redus de obținere, stabilitatea chimică, simplitatea obținerii straturilor sau peliculelor și a nanostructurilor – îi face extrem de atractivi pentru cercetarea fundamentală, dar și pentru diverse aplicații reale.

Recent, au fost elaborați senzori de hidrogen pe bază de ZnO nanostructurat [11-15], în special cu o sensibilitate înaltă la concentrații de nivel sub ppm (până la 0.1 ppm), ceea ce este foarte important pentru aplicații specifice [14]. În cazul peliculelor nanostructurate este mult mai complicat de obținut un răspuns înalt la gaze cu astfel de concentrații mici, datorită raportului suprafață/volum mai redus în comparație cu cel al nanofirelor [14]. Astfel, noi abordări tehnologice sunt necesare de elaborat care ar permite controlul morfologiei și structurii la suprafața oxidului.

Pentru nanofirele de ZnO s-a constatat că prezența dopării sau a stărilor capcane la suprafață afectează drastic răspunsul la gaze [16, 17] și fotoconductibilitatea, precum și datorită raportului suprafață/volum destul de mare pentru nanofire [18]. În ZnO, câștigul intern mare mediat de stările de suprafață și doparea cu impurități este responsabil pentru o fotoconducție superioară. Efect similar, pe de altă parte, nu a fost raportat încă pentru fotodetectorii pe bază de (ZnO:Ag) de dimensiuni reduse.

Actualitatea și importanța problemei abordate în lucrare

Nanotehnologia germinată de rezultatele științelor interdisciplinare și a instrumentelor științifice de cercetare cu precizie înaltă a secolului XXI impune dezvoltarea vertiginoasă a nanoelectronicii și nanosenzorilor în baza nanomaterialelor oxidice. Astfel, oxizii metalelor de tranziție (ZnO, Cu₂O, CuO și MoO₃) de dimensiuni reduse tind să devină segmente importante ale unei piețe mari de desfacere a micro- și nanosenzorilor caracterizată de o creștere rapidă, iar

veniturile sunt de așteptat să depășească câteva miliarde de euro în curând. Cercetarea științifică privind oxizii funcționali avansează rapid prin contribuțiile la miniaturizarea/reducerea dimensiunilor și îmbunătățirea detecției, fiabilității, selectivității, precum și a sensibilității senzorilor cu corpuri solide, biosenzorilor și detectoarelor de lumină/imagine, care sunt componentele foarte importante ale majorității circuitelor electronice și optoelectronice moderne, conducând acest domeniu științific/aplicativ la noi culmi ale progresului în fiecare an.

Datorită proprietăților sale fizico-chimice distinctive, oxizii de cupru, molibden și zinc (Cu_2O , CuO , MoO_3 și ZnO) prezintă un interes major ca nanomateriale funcționale, fiind extrem de promițătoare pentru aplicații în dispozitive cu afișoare de o arie mare, ferestre inteligente, senzori, detectori, catalizatori, medii optice de stocare, lubrifianți, electrozi pentru baterii, dispozitive fotocromice, piezo-nanogeneratoare, etc. [1, 19, 20]. În ultimii ani, nano- și micro-structurile, dar și peliculele ultrasubțiri au intrat în domeniul de interes deosebit al comunităților de cercetare datorită aplicațiilor promițătoare în dispozitive cu scară nanometrică [5, 16, 21, 22].

Structurile quasi-unidimensionale (Q1D) precum nanofirele și nanobaghetele, structurile bidimensionale (2D) astfel ca nanopanglicile-nanocurelele oxizilor, demonstrează căi electronice de transport Q1D-2D radial eficiente, precum și o suprafață mai mare de contact cu mediul înconjurător. Prin reducerea dimensiunii se produc noi proprietăți fizico-chimice, electrice, optice și mecanice în urma efectelor de suprafață și ale celor cuantice. Pentru senzorii bazați pe structuri Q1D și 2D, contează dimensiunile și proprietățile fizice care impun efecte noi de suprafață, deoarece acestea pot influența semnificativ performanța dispozitivelor [6, 8, 16].

În acest context, odată cu apariția nanotehnologiilor, oxidul de cupru nanostructurat fiind semiconductor oxidic cu conductibilitate electrică de tip-*p* a atras atenția pentru aplicații în senzori de gaze, biosenzori, catalizatori, surse de energie, supraconductori cu o temperatură critică înaltă, conversie a energiei solare și în calitate de emițători de câmp [1]. Proprietăți excelente ale semiconductorilor oxidici de tip-*p* (CuO , Cu_2O), astfel ca reactivitatea majorată la suprafață și proprietățile catalitice de oxidare a compușilor organici volatili (COV), fac ca aceste materiale să devină tot mai atractive pentru diverse aplicații practice, astfel ca detectarea selectivă a COV, în particular a vaporilor de etanol. Importanța elaborării și cercetării profunde a semiconductorilor oxidici cu conductibilitate electrică de tip-*p* pentru senzori este datorată mecanismului specific de detectare a gazelor țintă explicat prin modelul reacțiilor de suprafață: adsorbția – oxidarea – desorbția.

Trioxidul de molibden (MoO_3) este unul din cei mai atractivi candidați din familia oxizilor binari datorită proprietăților sale fizice și chimice potrivite pentru astfel de aplicații tehnologice promițătoare [20, 23, 24]. $\alpha\text{-MoO}_3$ are o morfologie unică care este asemănătoare cu o structură de grafen stratificată [24]. Prin virtutea sa de structură stratificată și stabilitate chimică

înaltă, α - MoO_3 s-ar putea folosi ca un material excelent în catod pentru microbaterii în stare solidă cu densități mari de energie [25], fiind și de un interes sporit pentru micro- și nanosenzori.

Nanostructurile din oxid de zinc (ZnO), cum ar fi nanoparticulele, nanofirele, nanobaghetele și peliculele ultra-subțiri sunt cercetate pentru potențialul lor de aplicare la scară nanometrică în detecție, componente optoelectronice, senzori biochimici și de gaze, fotodetectoare de radiație UV, celule solare pe bază de coloranți și altele [17]. Nanodispozitivele pe un singur nanofir de ZnO au fost cercetate în calitate de senzori selectivi și sensibili de gaze la scară nanometrică și ca detectoare de lumină pentru o gamă largă de aplicații [6, 8, 16]. Pentru nanofirele de ZnO s-a constatat că prin doparea și funcționalizarea cu metale nobile sau prin încărcarea cu stări capcane la suprafață este posibil să fie afectat drastic răspunsul la gaze [16, 21], dar și fotoconductibilitatea din cauza raportului suprafață/volum destul de mare pentru nanofire Q1D [1, 19]. Combinarea acestor trei oxizi (ZnO, CuO și MoO_3) în rețele de senzori ar permite o selectivitate și o precizie mult mai înaltă a detectării gazelor explozive, nocive și aplicații biomedicale avansate.

Scopul și obiectivele lucrării

Teza de doctorat are ca obiect studiul și elaborarea proceselor nanotehnologice cost-efective de creștere a peliculelor nanostructurate și a nanostructurilor transferabile Q1D, 2D și tri-dimensionale (3D) în bază de CuO, Cu_2O , MoO_3 și ZnO cu proprietăți fizico-chimice și electrice importante pentru senzori de gaze (H_2 și vapori de etanol). Obiectivul principal al tezei îl constituie furnizarea de contribuții la fizica aplicativă a semiconductorilor oxidici prin extinderea bazei de date privind caracterizarea fizico-chimică a acestora folosind metode avansate, de mare acuratețe științifică, dar și identificarea aplicațiilor senzore. Teza abordează un domeniu de hotar între diferite discipline: fizică, chimie, nanotehnologii, electronică, nanoelectronică, axându-se la interfața dintre fizica aplicativă și nanotehnologii. Caracterul interdisciplinar al tezei este determinat de necesitatea obținerii și caracterizării sistematice a structurilor de semiconductori oxidici și de identificare a unor potențiale aplicații, în special în senzori de gaze.

Pentru atingerea scopului lucrării au fost formulate următoarele obiective:

- Elaborarea procesului tehnologic de obținere a nano- heterojuncțiunilor de CuO/ Cu_2O și CuO:Zn/ Cu_2O :Zn cu morfologia de suprafață non-planară, dirijată prin tratamentul termic post-depunere, permițând astfel controlul proprietăților fizico-chimice, respectiv a răspunsului la gaze în dependență de temperatura de operare, morfologie, regimuri tehnologice și dopanți.
- Elaborarea fluxului tehnologic de obținere a rețelilor din nanofire de CuO interconectate prin oxidarea termică și cercetarea proprietăților fizice și în calitate de senzor de gaze.

- Elaborarea procesului tehnologic de creștere a nanostructurilor transferabile de MoO₃ cu proprietăți fizice dirijate prin schimbarea regimurilor tehnologice, a atomilor de impuritate; modificarea controlată a proprietăților cristaline, electrice, optice, respectiv și a răspunsului la gaze în dependență de temperatura de operare, morfologia de suprafață și tipul funcționalizării.
- Elaborarea procedurii tehnologic de funcționalizare a suprafeței nanostructurilor de MoO₃ și investigația proprietăților morfologice, fizice, electrice și a răspunsului la gaze în dependență de metoda de funcționalizare și temperatura de operare a structurii senzor.
- Cercetarea proprietăților fizico-chimice ale nanofirelor de CuO și ZnO dopate cu Ag ca materiale senzitive în detectoare de gaze și radiație UV. Elaborarea și cercetarea nanosenzorilor.
- Elaborarea procedurii tehnologic de integrare a rețelelor 3D din tetrapozi de ZnO funcționalizați la suprafață cu metale nobile și cercetarea proprietăților fizice ale acestora, a sensibilității și selectivității structurilor senzoriale în baza lor.
- Identificarea mecanismului fizico-chimic de sesizare multifuncțională a gazelor și a radiației UV de către un nanofir de ZnO:Ag, precum și de către nanostructurile de CuO/Cu₂O, MoO₃ și propus/dezvoltat modele noi mai detaliate în baza celor deja raportate.
- Analiza fizico-chimică detaliată folosind metode avansate științifice de mare precizie și caracterizarea proprietăților morfologice, structurale, optice, vibraționale și senzoriale cu ajutorul tehnicilor SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX, XPS, SIMS, senzoriale și electrice ale nanostructurilor de CuO, Cu₂O, MoO₃ și ZnO obținute prin metodele elaborate în teza dată.

Metodologia cercetării științifice

În vederea atingerii obiectivelor lucrării au fost utilizate următoarele metode tehnologice și de cercetare:

- Pentru obținerea peliculelor nanostructurate din oxid de cupru s-a utilizat metoda sintezei chimice din soluții (SCS) urmată de un tratament termic convențional sau rapid (RTA) în aer.
- Pentru creșterea nanostructurilor de MoO₃ s-a utilizat o metodă cost-efectivă cu oxidare termică rapidă care necesită temperaturi relativ joase 670-800°C și timpi relativ scurți 10-20 min.
- Pentru funcționalizarea nanostructurilor de MoO₃ cu paladiu (Pd) a fost aplicată impregnarea cu soluție apoasă din ioni de Pd urmată de tratament termic și/sau cu uscare în aer.
- Morfologia, forma și dimensiunile structurilor oxidice au fost investigate cu microscopia electronică de scanare (SEM) și cea cu transmisie de electroni accelerați.
- Pentru analiza fizico-chimică avansată, a structurii cristaline și pentru a determina calitatea cristalină a nanostructurilor s-a utilizat micro-Raman, difracțiile de electroni: într-o regiune selectă (SAED) și cu precizie (PED), dar și difracția razelor Röntgen (XRD).

- Pentru determinarea structurii fizice la nivel atomic a fost utilizat TEM, HRTEM și SAED (microscopul electronic cu transmisie, microscopul electronic cu transmisie de rezoluție înaltă, difracția de electroni într-o regiune selectă, respectiv).
- Pentru investigații la nivel electronic/chimic avansat au fost utilizate XPS (spectroscopia fotoelectronică cu raze X) și spectroscopia de masă a ionilor secundari (SIMS).
- Efectele condițiilor de sinteză și ale tratamentului asupra morfologiei oxidilor a fost cercetată cu SEM de rezoluție înaltă și AFM (microscop de forță atomică).
- Compoziția chimică a materialelor a fost cercetată cu instrumentele EDX (împrăștierea energiei razelor-X), XPS și SIMS.
- Reglatoarele pre-calibrate (MFC, Bronkhorst U.K.) au fost utilizate pentru măsurarea și controlul concentrației de gaz țintă.
- Caracterizarea electrică și a efectelor senzoriale au fost realizată folosind metoda sondă cu două puncte la diferite temperaturi cu utilizarea sursei Keithley 2400 controlată de computer prin intermediul software-ului LabView (National Instruments), care aplică automat programat diferite tensiuni de polarizare și înregistrează datele.

Noutatea științifică a rezultatelor constă în următoarele:

- Tratamentul termic rapid RTA al peliculelor din oxid de cupru la 525°C în 60 s duce la nanostructurarea lor și la obținerea nano-heterojoncțiunilor (CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor ≈ 20 nm/800 nm), cât și dopate cu zinc (CuO:Zn/Cu₂O:Zn ≈ 20 nm/600 nm) prin mecanisme dirijate de transformare structurală cu caracteristici importante pentru senzori selectivi.
- Doparea cu Zn a peliculelor nanostructurate din oxid de cupru cu concentrații de până la 3 wt% în combinație cu tratamentul RTA la 525°C timp de 60 s contribuie la formarea nano-heterojoncțiunilor non-planare (CuO:Zn/Cu₂O:Zn cu grosimea straturilor ≈ 20 nm/600 nm), controlul selectivității și schimbarea sensibilității de la vapori de etanol la gazul de H₂, ceea ce permite să fie elaborați senzori cu răspuns mai înalt ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{aer}}$ fiind 10 la aplicarea a 100 ppm).
- A fost identificat procesul tehnologic de creștere a rețelelor din nanofire de CuO cu diametrul în jur de 50 – 100 nm și lungimea de 10 – 15 μm prin oxidare termică și simultan integrate în structuri senzori pentru detectarea mai eficientă a vaporilor de etanol (100 ppm) cu răspunsul ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{aer}}$) de 300 la temperatura de operare de 250 °C.
- A fost demonstrată posibilitatea fabricării și explorării nanosenzorilor ultra-rapizi la vapori de etanol (10 ppm) în baza unui nanofir (50 nm în diametru) de CuO caracterizat cu timpii de răspuns/recuperare de ≈ 0.195 s și identificat mecanismul fizico-chimic responsabil de proces.

- A fost elaborată o tehnologie nouă de sinteză a nano- și micro-curelelor transferabile cristaline de α -MoO₃ la temperaturi relativ mici (670°C-800°C) și timp rapid (10-20 min), precum și identificate modalitățile tehnologice de modificare a morfologiei nano- și micro-structurilor de MoO₃ prin controlul proceselor, atât în stare nedopată, cât și dopată cu impurități.
- S-a demonstrat posibilitatea obținerii și explorării nano- și micro-senzorilor bazați pe structuri individuale Q1D și 2D de α -MoO₃ (în stare nedopată, precum și dopată cu impurități de K sau/și funcționalizate cu Pd). Ajustarea selectivității la gaze se obține prin controlul temperaturii de operare (la 200°C detectarea vaporilor de etanol, iar la 300°C a gazului de H₂).
- Au fost obținute modalitățile tehnologice pentru doparea cu concentrații reduse ale atomilor de impurități (< 3 wt% Ag) a nanofirelor de CuO și ZnO și demonstrat că acest proces duce la modificarea controlată a proprietăților fizice care permite elaborarea dispozitivelor.
- Au fost obținute modalitățile tehnologice pentru elaborarea structurilor de senzori în baza rețelelor din tetrapozi/nanofire de ZnO hidrotermal și demonstrată posibilitatea controlului proprietăților fizice, a sensibilității și selectivității lor cu ajutorul funcționalizării suprafeței nanostructurilor cu metale nobile (Au și Pt) sub formă de nanoclustere-nanopuncte.
- Au fost caracterizate și analizate proprietățile fizico-chimice la nivel avansat a peliculelor nanostructurate și a nanostructurilor transferabile Q1D, 2D, 3D în bază de CuO, Cu₂O, MoO₃ și ZnO pure, dopate și cu funcționalizare a suprafeței identificând aplicații, în particular posibilități noi mai flexibile tehnologic de fabricare a senzorilor cu conductibilitatea electrică de tip-*p*.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în elaborarea proceselor tehnologice cost-efective de obținere a micro- și nanomaterialelor α -MoO₃, CuO, ZnO cu proprietăți avantajoase pentru utilizarea în dispozitive nanosenzorice caracterizate de o detectare selectivă și înalt senzitivă a vaporilor de etanol și a gazului de hidrogen; stabilirea mecanismului fizico-chimic de detectare a gazelor de către nano-heterojoncțiunile (CuO:Zn/Cu₂O:Zn) non-planare; elaborarea principiului de detecție pentru gaze cu nanostructuri de α -MoO₃:Pd, CuO și ZnO:Ag.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- Doparea cu concentrații mai mici de 3 wt% ale atomilor de impurități (Zn) a peliculelor nanostructurate și a nanostructurilor din oxid de cupru permite modificarea proprietăților fizice, a selectivității și a răspunsului la gaze oferind oportunități pentru o anumită utilizare în practică.
- Nanosenzorul elaborat în baza unui singur nanofir din oxid de cupru (50 nm) permite monitorizarea ultra-rapidă în timp real a concentrațiilor mici de gaze, în special pentru detectarea selectivă a vaporilor de etanol și studiul fizico-chimic al mecanismului responsabil de proces.

- A fost stabilit mecanismul fizico-chimic de detecție a gazelor de hidrogen și a vaporilor de etanol pentru heterostructuri $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ și Cu_xO , care permite modelarea principiului de sesizare a gazelor reducătoare de către semiconductorii oxidici cu conductibilitatea de tip- p .

- Prin tehnologia cu oxidare termică rapidă se pot obține nanostructuri de $\alpha\text{-MoO}_3$ cristalin în timpuri minimali de creștere la temperaturi relativ joase care se păstrează și la dopare, ceea ce permite elaborarea unui număr mare de senzori de gaze bazați pe aceste materiale nanostructurate și utilizarea acestora în alte aplicații tehnologice de tipul de la „bază în sus”.

- Mecanismul fizico-chimic de detectare a vaporilor de etanol de către nanostructurile de $\alpha\text{-MoO}_3$ cristalin permite elaborarea principiului de detecție pentru alte tipuri de gaze reducătoare cu nanostructuri de $\alpha\text{-MoO}_3$, deschizând oportunități pentru studiul fundamental al efectelor fizico-chimice de dimensiune, dopare, funcționalizare și o anumită utilizare în elemente de micro-nanodispozitive ultraportabile.

- Tranzițiile electronice indirecte $R_{v1}\text{-}Y_{c1}$ care au loc la polarizarea $E\parallel c$ a panglicilor de $\alpha\text{-MoO}_3$ au o energie mai joasă (cu 249 meV) decât energia tranzițiilor $R_{v2}\text{-}Y_{c2}$ care decurg în polarizarea $E\perp c$. Alternările în scindarea benzilor pot permite fabricarea micro- și nano-dispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano- și micro-panglici de $\alpha\text{-MoO}_3$.

- Structuri de senzori selectivi la diferite gaze (vapori de etanol și gazul de H_2) în baza rețelelor din tetrapozi/nanofire de ZnO crescute hidrotermal și funcționalizate cu diferite metale nobile (Au și Pt) care permit o detectare mai selectivă.

- Structuri de senzori din același tip de material sau combinate, $\alpha\text{-MoO}_3$, CuO, CuO/Cu₂O sau ZnO, obținute prin dopare și funcționalizare cu o operație rapidă și cost-efectivă permit utilizarea lor pentru diferite gaze și radiație UV.

Tezele științifice principale înaintate spre susținere:

- Prin tehnologia sintezei chimice din soluții SCS și prin tratamentul termic rapid RTA la 525°C în doar 60 s în oxidul de cupru nanocristalin se formează nano-heterojuncțiuni de suprafață (CuO/Cu₂O și CuO:Zn/Cu₂O:Zn cu grosimea straturilor de ≈ 20 nm/800 nm și de ≈ 20 nm/600 nm, respectiv) cu proprietăți electro-fizice și senzoriale avansate.

- Nanostructurarea și modificarea morfologiei peliculelor din oxid de cupru (Cu₂O, CuO, precum și fazele mixte CuO/Cu₂O) permite controlul și determină detectarea selectivă și înalt sensibilă a vaporilor de etanol (răspunsul ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{aer}}$) ≈ 10 la 100 ppm vapori de etanol).

- Heterojuncțiunile (20 nm - CuO:Zn)/(Cu₂O:Zn - 800 nm) obținute prin doparea cu Zn în concentrații de până la 3 wt% și prin tratarea termică rapidă în 60 s la 525°C a peliculelor Cu₂O își modifică proprietățile electro-fizice, chimice care permit confecționarea senzorilor selectivi la gazele de H_2 și etanol, dar și pentru analiza fundamentală a proceselor fizice de suprafață.

- Senzorii în baza unui nanofir de CuO permit studiul efectelor de dimensiune și obținerea detectorilor ultra-senzitivi pentru vaporii de etanol (nanofirul individual cu diametrul de 50 nm are un răspuns $R_{\text{gaz}}/R_{\text{aer}}$ de ≈ 300 la 10 ppm vapori de etanol la temperatura camerei $T=300$ K).
- Oxidarea termică rapidă în aer a Mo la temperaturi relativ joase ($670 - 800^\circ\text{C}$) timp de 10 – 20 min permite sinteza nanostructurilor de $\alpha\text{-MoO}_3$ cristaline și cu diferite morfologii.
- Tranzițiile electronice indirecte $R_{v1}\text{-}Y_{c1}$ care au loc la polarizarea $E\parallel c$ a nanopanglicilor de $\alpha\text{-MoO}_3$ sunt mai mici în energie (cu 249 meV) decât energia tranzițiilor $R_{v2}\text{-}Y_{c2}$ care decurg în polarizarea $E\perp c$. Alternările în scindarea benzilor pot permite fabricarea micro și nanodispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano și micropanglici de $\alpha\text{-MoO}_3$.
- Prin controlul parametrilor curelei de $\alpha\text{-MoO}_3$ cristalin ($d = 150\text{-}200$ nm) și prin ajustarea temperaturii de operare a senzorului în baza acesteia se poate dirija selectivitatea lor (detectează: la 200°C –vapori de etanol, iar la 300°C – gazul de hidrogen).
- Doparea cu concentrații mai mici de 3 wt% ale atomilor de impurități (Ag) în nanofirele de CuO și ZnO duce la modificarea controlată a proprietăților fizice care permite elaborarea senzorilor ultra-senzitivi multifuncționali în bază de un nanofir, în particular pentru detectarea radiației UV și a gazului de hidrogen (100 ppm) cu răspunsul $(I_{\text{gaz}} - I_{\text{aer}})/I_{\text{gaz}} \approx 60$ la temperatura camerei (300 K) în cazul când raza firului de ZnO:Ag este de ≈ 150 nm.
- Prin funcționalizarea suprafeței tetrapozilor de ZnO cu nanopuncte de metale nobile (Au și Pt) se obține o anumită utilizare datorită controlului sensibilității și a selectivității la gaze, în special la compuși organici volatili, iar funcționalizarea cu Pt mărește răspunsul la vapori de acetonă de la 174% la 312%.

Implementarea rezultatelor științifice

Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ la Universitatea Tehnică a Moldovei (UTM, Moldova). A fost obținut un act de implementare a cercetărilor inovaționale noi la UTM (Republica Moldova).

Aprobarea rezultatelor științifice

Rezultatele de bază ale tezei de doctor au fost expuse la ședințele și seminarele Catedrei Microelectronică și Inginerie Biomedicală (M.I.B.), Universitatea Tehnică a Moldovei (U.T.M.) (2013-2016); Seminarul științific al Catedrei M.I.B. a U.T.M. (2016); raportate, discutate, apreciate pozitiv și publicate la 12 conferințe științifice internaționale și naționale, printre care:

7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 2014, Chișinău, Republic of Moldova; 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2013), Chișinău, Republic of Moldova; International

Conference Nanomaterials: Applications And Properties, 2014, Ukraine; 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, 2014, Chișinău, Republic of Moldova; 5th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” ICTEI-2015, Chișinău, Republic of Moldova; International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2015), Chișinău, Republic of Moldova; The International Semiconductor Conference (CAS 2013 și CAS 2011), Edițiile 2013 și 2011, Sinaia, România; Conferința Jubiliară Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversare a UTM, 2014, Chișinău, Republica Moldova; Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM ediția 2013 Chișinău, Republica Moldova; XXXII International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology, Kyiv, Ukraine, 10-12 April 2012; the 3rd International Conference Telecommunications, Electronics & Informatics ICTEI-2010, Chișinău, Republic of Moldova; II-Th Regional Workshop Health Technology Management 10-11 April 2014, Moldova; ICHTM-2016 3rd International Conference Health Technology Management 2016 Chișinău, Republic of Moldova.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale țării:

Proiectul Instituțional - 1 (2015-2018); Proiectele STCU - 2 (2013-2015; 2015-2017).

Publicații la tema tezei

Rezultatele principale ale tezei sunt publicate în 35 lucrări științifice și anume în 2 brevete de invenție; 12 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS de circulație internațională, inclusiv **cu factor de impact mai mare ca 8** (ca prim-autor); 4 publicații monoautor, dintre care 2 articole în reviste naționale recenzate, categoria C; precum și 17 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale. (Lista publicațiilor și brevetelor este anexată la sfârșitul tezei și a autoreferatului). Numarul total de publicații științifice este de 45 lucrări științifice, inclusiv 19 cotate ISI și SCOPUS. ***h*-indice = 9** SCI Hirsch index (Indicele *h* este un indice care încearcă să măsoare atât productivitatea, cât și impactul lucrărilor publicate de un om de știință).

Numărul de citări internaționale > 300 (conform Scopus), **19** publicații cotate ISI – Thomson.

Volumul și structura tezei

Teza constă din introducere, patru capitole, concluzii și bibliografie. Conține 142 pagini text de bază, 68 figuri, 5 tabele, bibliografie cu 237 titluri.

Cuvinte-cheie

CuO, MoO₃, ZnO, nanostructuri, nanotehnologii, nanosenzori, fizico-chimic, senzori de gaze.

Conținutul de bază al lucrării

În *Introducere* este argumentată actualitatea și importanța temei de cercetare, este dată o analiză a nivelului actual la subiectul temei, deasemenea sunt expuse scopul și obiectivele lucrării, noutatea științifică a rezultatelor obținute, tezele principale înaintate spre susținere, certitudinea rezultatelor și lista conferințelor la care au fost expuse și aprobate rezultatele de bază ale lucrării de doctorat.

În *Capitolul întâi* se face o sinteză a rezultatelor expuse în literatură referitor la metodele tehnologice de preparare a structurilor trioxidului de molibden (MoO_3), structura cristalografică a MoO_3 , inclusiv a celor obținute prin dopare cu diferite impurități. În continuare, sunt analizate structura cristalografică a ambelor faze din oxid de cupru și descrise caracteristicile cristalografice ale oxidului de cupru dopat cu zinc, dar și ale oxidului de zinc. Mecanismul de detecție a gazelor pentru semiconductorii oxidici de tip-*p* care a fost raportat anterior este sistematizat. În baza analizei datelor din literatură sunt formulate scopul și obiectivele lucrării.

În *Capitolul 2 Sinteza și studiul micro- și nano-structurilor de CuO* este descrisă metoda sintezei chimice din soluții SCS de obținere a peliculelor nanostructurate din oxid de cupru. Proprietățile morfologice au fost cercetate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj SEM și AFM. Sunt prezentate dependența mărimii cristalitelor peliculelor de temperatura și tipul de tratament termic. Au fost efectuate și analizate investigările TEM și HRTEM care au demonstrat porozitatea peliculelor nanostructurate. Proprietățile structurale și cele la nivel electronic/chimic avansat au fost investigate prin metoda XRD și XPS, care au arătat formarea nano-heterojuncțiunilor între două faze din oxid de cupru (cuprit și tenorit) la anumite temperaturi de tratament termic rapid. Este prezentată cercetarea compoziției chimice XPS și SIMS cu ajutorul cărora a fost identificată grosimea nano-heterojuncțiunii în urma pulverizării suprafeței cu ioni și înlăturarea strat cu strat a nivelelor atomare a depunerilor oxidice de diferite faze cristaline.

Fluxul tehnologic de obținere a structurilor senzorilor de gaze pe baza peliculelor nanostructurate din oxid de cupru cu faze mixte este discutat în detalii. Ulterior sunt expuse rezultatele cercetărilor proprietăților de răspuns la gaze ale senzorilor obținuți, care demonstrează că oxidul de cupru nedopat are un răspuns mai selectiv la vapori de etanol, iar peliculele oxidului de cupru dopate cu Zn posedă o selectivitate mai ridicată la H_2 gaz.

Obținerea rețelelor de nanofire din oxid de cupru în bază de microparticule de cupru metalic prin oxidarea termică în aer și cercetarea morfologiei/structurii în dependență de temperatura de oxidare, iar apoi studiul proprietăților senzoriale ale rețelelor de nanostructuri.

În continuare a fost delimitat un singur nanofir care a fost integrat într-un circuit-patern șablon (pe o pastilă-cip) și cercetat în calitate de senzor de gaze care a arătat un răspuns rapid la vapori de etanol la temperatura camerei. În final a fost propus mecanismul fizico-chimic de

sesizare a gazelor de către peliculele nanostructurate din oxid de cupru prin modelul chemosorbției de ioni sau "ionosorption".

Capitolul trei este consacrat creșterii și cercetării fizico - chimice a oxidului de molibden micro- și nanocurele, precum și aplicarea în calitate de senzor de gaze. Este propusă o metodă tehnologică nouă care permite obținerea unei cantități mari de micro- și nanostructuri de diferite dimensiuni la temperaturi relativ scăzute și în timpi relativ scurți în comparației cu lucrările anterioare în revistele de specialitate. Morfologia de suprafață, cercetată cu ajutorul SEM, a arătat că micro-nanocurelele sunt relativ omogene ca formă și dimensiuni. Cercetarea XPS a confirmat formarea oxidului de molibden α -MoO₃ de o puritate înaltă, iar măsurările TEM confirmă structura analogică pentru probele obținute la temperaturi mai mari cu cea a probelor obținute la temperatura de 680°C. În continuare sunt prezentate cercetările fizice avansate a tranzițiilor electronice la polarizarea $E||c$ a nanopanglicilor de α -MoO₃ comparativ cu polarizarea $E\perp c$ care indică în premieră foarte clar asupra alternării în scindarea benzilor energetice, ceea ce vor permite fabricarea micro și nanodispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano și micropanglici de α -MoO₃.

Nanostructurile de oxid de molibden au fost integrate pe cip și cercetate în calitate de senzori de gaze, a fost demonstrată posibilitatea de modificare a selectivității sensorului prin schimbarea dimensiunilor fizice ale nanostructurilor. Nanosenzorul obținut a arătat un răspuns înalt la vapori de etanol la temperatura camerei.

În baza cercetării fizico - chimice s-a determinat că nanostructurizarea curelelor de α -MoO₃ prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de Pd permite controlul/ridicarea răspunsului la H₂ gaz de 3 ori, iar doparea cu potasiu majorează răspunsul la H₂ de 7,6 ori.

A fost propus mecanismul de sesizare a hidrogenului și a vaporilor de etanol de nanostructurile din MoO₃ și mecanismul de detecție a H₂ a nanostructurilor de Pd/ α -MoO₃.

În **Capitolul 4 Sinteza și studiul nanostructurilor de ZnO dopate și funcționalizate cu metale nobile** sunt prezentate rezultatele cercetării oxidului de zinc dopat cu argint în calitate de senzor de gaze. Inițial sunt expuse rezultatele cercetărilor morfologiei nanofirelor de ZnO:Ag crescute pe substrat, apoi transferate pe substratul intermediar de SiO₂/Si pentru dispersia ulterioară a nanofirelor pe suprafață. Aici se prezintă diverse metode de studiu XRD, TEM și SAED a proprietăților structurale cu ajutorul cărora s-a demonstrat monocristalitatea nanofirului. Compoziția chimică a fost confirmată prin metodele EDX, XPS și SIMS, care au demonstrat formarea oxidului de zinc dopat cu Ag. Proprietățile vibraționale au fost cercetate cu micro-Raman care a confirmat formarea nanofirului din oxid de zinc monocristalin dopat cu Ag. În continuare, au fost integrate nanofire singulare de ZnO:Ag pe pastilă-cip cu ajutorul instrumentului științific FIB-SEM și au fost investigate proprietățile de răspuns la gaz a acestora

demonstrând un răspuns la H₂ gaz la temperatura camerei. Pentru nanofirele cercetate s-a propus mecanismul de detecție a gazelor, care descrie cauza creșterii valorii răspunsului la gaze în urma dopării cu argint a nanofirelor din oxid de zinc. Apoi au fost cercetate structurile de ZnO în calitate de diode electroluminescente.

În continuare sunt prezentate modalitățile tehnologice obținute pentru elaborarea structurilor senzori în bază de rețele 3D din tetrapozi/nanofire de ZnO hidrotermal și demonstrată posibilitatea controlului sensibilității și selectivității lor cu ajutorul funcționalizării suprafeței nanostructurilor cu metale nobile (Au și Pt) sub forma de nanoclustere. De asemenea este explicată modificarea selectivității la vaporii de acetonă și amoniac datorită funcționalizării suprafeței cu nanopuncte de metale nobile Au și Pt.

În ultimul capitol, sunt formulate concluziile și recomandările asupra rezultatelor expuse în teză.

1. ANALIZA POSIBILITĂȚII UTILIZĂRII SEMICONDUCTORILOR OXIDICI PENTRU DETECTAREA GAZELOR

1.1. Caracterizarea generală a semiconductorilor oxidici pentru aplicații în senzori

Materialele semiconductoare oxidice de dimensiuni reduse au format un interes major datorită importanței pentru cercetarea științifică fundamentală, dar și datorită potențialelor aplicații în diferite domenii. Studiul dependențelor proprietăților structurii de mărimea și forma geometrică a oxidului respectiv deschide un potențial enorm pentru aplicații industriale, inclusiv și pentru dezvoltarea ramurilor noi ca nanoelectronica și nanomedicina. De asemenea, se afirmă că nanomaterialele quasi-uni-dimensionale (Q1D) joacă un rol important ca unități funcționale la fabricarea dispozitivelor semiconductoare oxidice cu dimensiuni nanometrice pentru electronică, electrochimie, optoelectronică, electromecanică, etc. [1-4].

Semiconductorii oxidici au o mulțime de proprietăți dependente de mărimile și formele geometrice ale structurilor lor și pot fi clasificate după numărul de dimensiuni ale lor astfel: zero-dimensional (0D), clustere, nanopuncte; quasi-uni-dimensional (Q1D), nanofire, nanoace, nanobaghete; bi-dimensionale (2D), pelicule, nano-membrane; tri-dimensionale (3D) pentru structuri complexe demonstrate schematic în [figura 1.1](#).

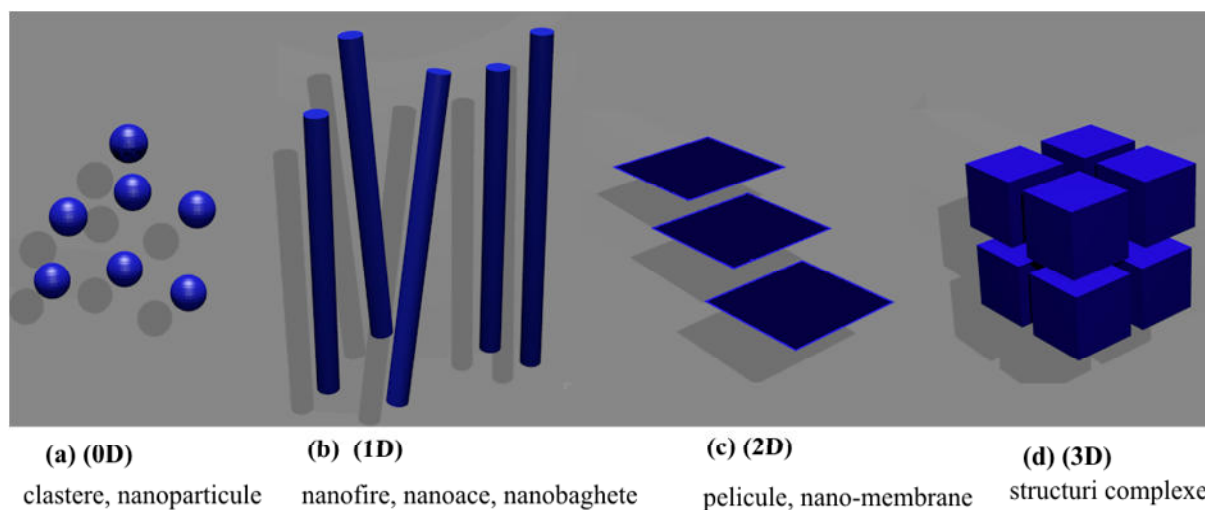


Fig. 1.1. Diferite clase de nanostructuri ale semiconductorilor oxidici: (a) zero-dimensionale; (b) uni-dimensionale; (c) bi-dimensionale; (d) structuri complexe, tri-dimensionale.

Pentru sinteza nanostructurilor sunt abordate două metode:

metoda “de la bază în sus” (“bottom-up”) ca tehnologie de obținere a materialelor nanostructurate în care se realizează formarea nanostructurilor din atomi și molecule, adică se realizează creșterea elementelor inițiale a structurii până la mărimi nano-metrice [6];

metoda “de sus în jos” (“top-down”) ca tehnologie de obținere a materialelor nanostructurate în care se realizează formarea nanostructurilor prin disocierea elementelor mai mari, adică se realizează mărunțirea elementelor inițiale (sau de la mare la mic) până la mărimi de nanometri prin folosirea procedurilor și echipamentului sofisticat [6].

Interesul primar al comunității științifice este legat de posibilitatea de a obține materiale cu proprietăți principial diferite de proprietățile materialului de bază. Cea mai atractivă proprietate a nanosistemelor este de a modifica timpul de răspuns a materialului nanostructurat la diferite efecte fizice [6].

Cercetările influenței adsorbției gazelor asupra proprietăților electro-fizice ale semiconductorilor oxidici, au formulat încă o problemă: determinarea impurităților în gazele cercetate după modificarea parametrilor electrofizici ai materialului. Una din principalele probleme ale senzorilor de gaze pe bază de semiconductori este selectivitatea mică. Dar avantajele lor: sensibilitatea ridicată, timpul mic de răspuns, dimensiunile reduse și costul redus îi fac ca acești senzori să fie mult mai atractivi pentru a fi utilizați în dispozitivele de analiză a gazelor nocive. Domenii promițătoare de utilizare a semiconductorilor oxidici în dispozitive noi, ca senzori de gaze, sunt identificarea/sesizarea în atmosferă a unor cantități mici de gaze chimic active, inclusiv și monitorizarea de lungă durată a compoziției chimice a atmosferei. Un alt domeniu de aplicare este controlul calității aerului în zonele industriale și în zonele rezidențiale. În ultimul timp, o răspândire tot mai largă o capătă stațiile mobile de monitorizare a calității aerului pentru echiparea cărora este necesar dispozitive de sesizare a gazelor portabile și cost-efective. Principiul de funcționare a senzorilor de gaze din astfel de semiconductori este bazat pe modificarea proprietăților electrice ale stratului sensibil la modificarea compoziției mediului gazos analizat. În lucrarea dată sunt descriși senzori de gaze de tip rezistiv pe bază de semiconductori oxidici metalici. Parametrul care este modificat la așa tip de senzori este conductibilitatea electrică a stratului senzitiv în funcție de concentrația de impurități gazoase în mediul analizat, în calitate de element senzitiv se utilizează peliculă nanostructurată sau nanostructuri de semiconductori oxidici metalici. Semnalul analizat la ieșire indică modificarea rezistenței stratului sensibil sau un semnal analog de tensiune. În funcție de tipul de impurități detectabile (donori sau acceptori) și de tipul de conducție al semiconductorilor oxidici (*n*- sau *p*-tip) rezistența stratului senzitiv crește sau scade. La adsorbția particulelor de gaze acceptoare (O_2) la suprafața semiconductorilor oxidici de tip-*n* (MoO_3 , ZnO) rezistența stratului senzitiv crește, iar la adsorbția particulelor donoare de electroni (H_2) rezistența electrică scade, pentru semiconductorii oxidici cu tipul de conductibilitate *p* (CuO , Cu_2O) relația este inversă. Senzorul de gaze pe bază de semiconductori oxidici reprezintă un substrat izolator pe suprafața căreia în afară de stratul senzitiv se amplasează electrozii de măsurare și un încălzitor. Încălzitorul este

necesar deoarece procesele care au loc pe suprafața semiconductorului la chemosorbția gazelor sunt dependente de temperatură. Au fost elaborate diferite construcții ale senzorilor: stratul sensibil și încălzitorul se pot amplasa pe aceeași față a substratului izolator sau pe fețe diferite. În calitate de material pentru electrozii de măsură și încălzitor pot fi utilizate așa metale ca platina și aurul, dar pentru detectarea gazelor chimic ne-agresive pot fi utilizate și alte metale. Caracteristicile senzorului sunt determinate de materialul, compoziția chimică și structura cristalină a stratului sensibil precum și depind de proprietățile tuturor componentelor senzorului materialul substratului, materialul și forma încălzitorului și electrozilor de măsură. La expunerea stratului senzitiv în atmosferă cu amestec de gaze are loc o serie de procese interdependente: procese electronice, difuzia la suprafață și în volum a particulelor adsorbite, transferul de purtători de sarcină între granule în probele policristaline sau între nanostructuri în probele de rețele de nanostructuri. În consecință, descrierea răspunsului senzorului de gaz pe bază de semiconductori oxidici se realizează pe baza unor teorii care stabilesc relația dintre procesele moleculare și electronice la suprafața materialelor cercetate, iar de bază este teoria electronică a chemosorbției. În modelele care descriu funcționarea senzorului în atmosferă se i-a în considerație prezența la suprafață a oxigenului adsorbit. Procesul de transfer al sarcinii electrice între granulele de cristalite sau între nanostructuri, se descrie prin modelul de capcane de suprafață și a conductivității barierei. Difuzia particulelor adsorbite și transferul sarcinilor între cristalite este privită în legătură cu structura cristalină și morfologia stratului sensibil.

În baza mai multor experimente au fost observate careva situații care complică procesul tehnologic de elaborare a nanodispozitivului prin tehnica FIB/SEM. În primul rând dificultatea ridicării unui singur nanofir dintr-o aglomerare pe substrat din cauza atracției electrice a nanofirelor spre acul FIB-ului. În al doilea rând este necesar de evitat acumularea sarcinilor electrice în instalația FIB/SEM, aceasta duce la pierderea controlului asupra poziției acului FIB. Acumularea sarcinilor are loc din cauza că nanofirele individuale nu sunt conductori buni. În al treilea rând trebuie de evitat ridicarea nanofirului individual crescut pe substrat de sticlă. Este dificil de a poziționa acul FIB-ului la capătul nanofirului care nu este amplasat orizontal. Apoi este imposibil de ridicat acul FIB-ului cu nanofirul fixat de substrat. Pentru a rezolva aceste probleme este necesar ca nanofirele să fie trecute pe un substrat intermediar. Și în al patrulea rând este imposibilitatea ridicării nanofirului cu ajutorul acului FIB-ului de pe o suprafață care nu-este netedă.

Astfel pentru a putea obține nanosenzori cu ajutorul dispozitivului FIB/SEM este necesar:

- 1) materialele trebuie să reziste expunerii la fascicolul focalizat de ioni;
- 2) nanofirele crescute pe suport trebuie transferate pe un substrat intermediar;
- 3) nanofirele se împrăștie pe substratul intermediar până la nanofire individuale;

- 4) utilizarea unui nanofir intermediar va ușura în continuare manipularea nanofirului de bază;
- 5) înainte de a elibera nanofirul intermediar de la nanofirul de bază, el trebuie alipit la substrat prin intermediul nanolitografiei cu platină care joacă rolul de metal de contact.

Dispozitivul FIB/SEM este un instrument științific cu fascicul focusat de ioni care oferă posibilități unice de depunere sau de îndepărtare a materialelor la scară micro- sau nanometrică. Aceasta permite utilizarea acestui dispozitiv pentru formarea diferitor structuri care pot fi cercetate în calitate de senzor. Este necesar de accentuat câteva caracteristici care permit conectarea nanostructurilor foarte subțiri cu secțiunea transversală de la 25 nm. Instalația dată permite creșterea fără șablon a materialelor conductoare sau izolatoare. Dispozitivul FIB/SEM funcționează similar cu depunerea locală chimică din vapori dar avantajul principal este în posibilitatea depunerii fără șablon, într-o rezoluție mai bună dar și cu o viteză de depunere mai mică.

1.2. Proprietățile structurale ale oxidului de cupru Cu_xO

Oxidul de cupru (II) (CuO) (tenorit) este unul dintre oxizi având conductibilitatea electrică de tip- p , cu lățimea benzii interzise de 1.2 eV, reprezintă cristale de culoare neagră. Rețeaua cristalină cu singonia monoclinică, grupa spațială C_{2h} cu parametrii celulei de $a = 4,6837(5)$ nm, $b = 3,4226(5)$ nm, $c = 5,1288(6)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,54(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Atomul de cupru este înconjurat de patru atomi de oxigen și are configurația planară distorsionată.

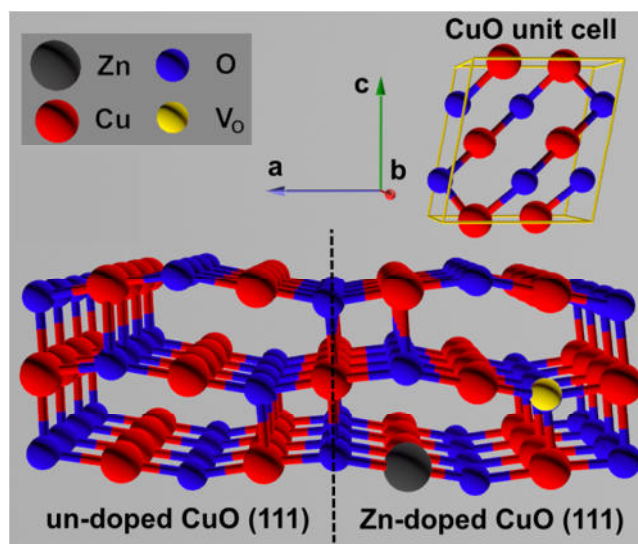


Fig. 1.2. Ilustrarea schematică a structurii cristalului, modelul de bețișoare și bile, ale cristalelor nedopate și dopate cu Zn pentru: CuO (111). În inserturi sunt prezentate ilustrările celulelor unitare pentru fiecare fază cristalină.

Temperatura de topire a Oxidul de cupru (II) este de 1447°C (sub presiunea O₂) dar în condiții normale disociază la temperatura de 1100°C. CuO este considerat un dielectric.

Oxidul de cupru (I) (Cu₂O) (cuprit) este unul dintre oxizii cuprului având conductibilitatea electrică de tip-*p*, cu lățimea benzii interzise de 2.2 eV reprezintă cristale de culoare roșie-cafenie. Rețeaua cristalină cu singonia cubică, grupa spațială P_{n3m} , cu parametrii celulei de $a = 0,4270$ nm, $Z = 2$. Temperatura de topire este de 1242°C.

În figura 1.2 este prezentat schematic structura cristalului de CuO (111) dopat cu Zn și nedopat. Fețele CuO [26] au proprietăți polare care face origine din iregularitatea aranjării planurilor în rețea [27].

În figura 1.4 este prezentată interfața Cu₂O(111)/CuO(-111). Structurile epitaxiale de Cu₂O(111)||CuO(-111) au fost studiate în detalii în alte lucrări [28]. Aranjamentul atomilor de cupru în aceste fețe este similar, rezultând într-o similaritate bună între planele Cu₂O (111) și CuO (-111) [28].

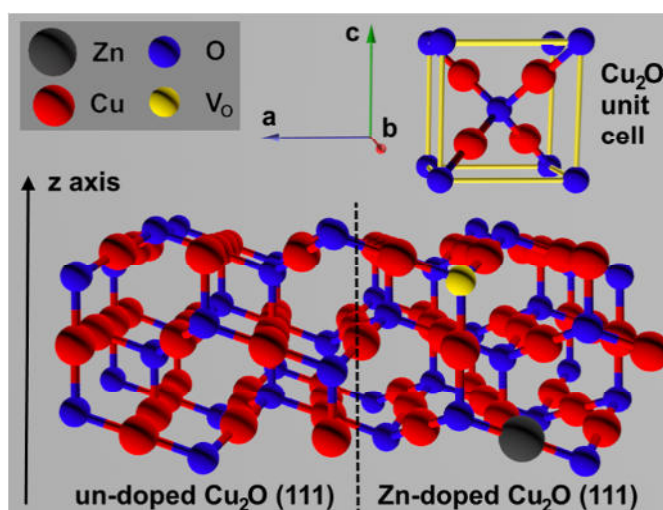


Fig. 1.3. Ilustrarea schematică a structurii cristalului, modelul de bețișoare și bile, ale cristalelor nedopate și dopate cu Zn pentru Cu₂O (111). În inserturi sunt prezentate ilustrările celulelor unitare pentru fiecare fază cristalină.

În figura 1.3 este ilustrat schematic structura cristalului al Cu₂O nedopat și dopat cu Zn pentru planul (111), care mereu se termină cu atomii de oxigen, de aceea este nepolară [29]. Ocurența rară al O-Cu-O 180° linear coordată al Cu₂O face fețele {001} să aibă proprietăți chimice distinctive [30]. Modelul de bețișoare și bile al planului ideal pentru Cu₂O (111) demonstrează trei straturi de atomi de cupru și șase straturi de atomi de oxigen (111) [31]. Fiecare plan de cupru este inserată între două planuri de oxigen. În cazul Cu₂O (111) dopat cu Zn este reprezentată substituția atomilor de Zn²⁺ cu atomii de Cu²⁺ și producerea vacanțelor de oxigen.

În toate solidele cristaline, înconjurările de cupru divalent sunt întotdeauna foarte distorsionate de efecte Jahn–Teller puternice care deseori conduc la grupuri pătratice planare, mult mai stabile. În probele de oxid de cupru dopat cu Zn^{2+} , când ionii de Cu^{2+} sunt substituiți (Zn^{2+}), diferența de rază ionică [32, 33] între Cu^{2+} ($r(Cu^{2+}) = 0.071$ nm) și Zn^{2+} ($r(Zn^{2+}) = 0.074$ nm) rezultă în deformarea rețelei CuO și în energie de tensiune datorită deformării rețelei cristaline și cauzează dislocații și imperfecțiuni în structura cristalină monoclinică.

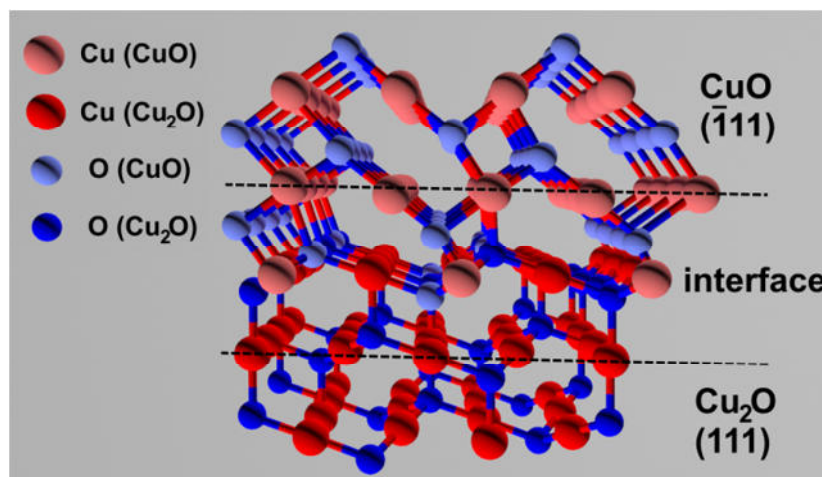


Fig. 1.4. Ilustrarea schematică a structurii cristalului, modelul de bețișoare și bile, ale cristalele nedopate și dopate cu Zn pentru interfața Cu_2O/CuO .

În plus, formula ($Cu_xZn_{1-x}O_{1-i}$, spre exemplu $x = 0.03$) indică că 3 wt% de atomi de Zn înlocuiesc atomii de cupru (Cu) pentru a menține neutralitatea de sarcină, și în sistem se creează vacanțe de oxigen (V''_o) ($i = 0.03$). Prin urmare, este rezonabil de sugerat că datorită cauzelor enunțate, probele dopate trebuie să prezinte o conductibilitate sporită, ceea ce va trebui de demonstrat prin date experimentale.

Datorită proprietăților sale unice și specific senzoriale, nanostructurile de semiconductori oxidici de tip-*p* au demonstrat potențialul înalt pentru aplicațiile senzoriale, în special pentru detecția vaporilor de etanol și compușilor organici volatili (COV), precum benzenul, acetone și toluenul [34-36]. Oxizii de cupru și derivatele lor sunt candidați excelenți pentru fabricarea senzorilor pe bază de semiconductori de tip-*p* cu cost redus datorită abundenței înalte în natură [37] și metodele simple de sinteză [38].

Un alt pas importat în aplicații senzoriale de gaze, pe lângă doparea controlată, este formarea heterojuncțiunilor la scară nanometrică, care poate duce la schimbări semnificative în proprietățile electrice, structurale, chimice și senzitive ale nanomaterialelor [39]. Considerând că diferite tipuri de heterojuncțiuni sunt posibile [40], structura cu strat dublu este cea mai optimală

în cazul oxidului de cupru datorită procesului simplu de oxidare a Cu_2O în CuO într-o manieră controlată [38]. Cu scopul de a obține o arie mai largă a heterojuncțiunii pentru dispozitive mai eficiente, este nevoie de depășirea fazei între diferite materiale [40]. Prin urmare, în cazul sistemului cu strat dublu este necesar de un control delicat al condițiilor procesului folosit. În acest context, unele lucrări anterioare au raportat efectul dopării cu elemente mono- și divalente, precum Li, Co și Zn în mono- și poli- cristalele de CuO [26, 41-43].

În acord cu analiza literaturii, apare o necesitate clară pentru sinteza eficientă și sigură ale heterojuncțiunilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ la scară nanometrică. În acest context, nanotehnologiile cu tratamentul termic rapid (RTA) pot fi o soluție excelentă. Sunt raportate puține rezultate în privința la nanostructuri de oxid de cupru tratate RTA [44]. Totuși, controlul proprietăților de suprafață, interfață, și ale proprietăților senzoriale ale heterojuncțiunilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ la scară nanometrică obținute prin procesul de RTA în nanocristale de Cu_xO_y nu au fost încă raportate.

Recent, au fost elaborați senzori de hidrogen ultrasenzitivi pe bază de ZnO nanostructurat, în special cu o sensibilitate înaltă la concentrații de nivel sub ppm (până la 0.1 ppm), ceea ce este foarte important pentru aplicații specifice [14, 45, 46]. În cazul peliculelor nanostructurate așa un răspuns înalt la gaz este complicat de obținut la astfel de concentrații mici de gaz, datorită raportului suprafață/volum redus în comparație cu nanofibrele [14, 45, 46]. În general, doparea cu metal în CuO creează modificări radicale în proprietățile optice, electrice, senzoriale și magnetice prin modificarea structurii electronice [47, 48]. Totuși, în baza cunoștințelor noastre astfel de nanocristalite de oxid de cupru dopate cu Zn încă nu au fost cercetate în calitate de senzori de hidrogen. Precum și nu au fost lucrări pe baza heterostructurilor la scară nanometrică de tip *p-p* $\text{CuO}:\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ sintetizate prin metoda SCS și tratate cu ajutorul RTA. Astfel, datorită simplității procesului de sinteză a astfel de nanomaterial de tip-*p*, poate servi ca candidat pentru aplicații de detectare a hidrogenului.

A fost demonstrat că senzorii pe bază de CuO de tip-*p* cu fețele {001} [4] au un timp de răspuns și sensibilitate mai mare față de gazele explozibile și inflamabile. Totuși, influența umidității la răspunsul la gaz încă rămâne o problemă importantă pentru aplicațiile reale, datorită prezenței vaporilor de apă în aer [49, 50].

Controlul mărimii cristalitelor în peliculele subțiri de oxid de cupru se cunoaște de a modifica proprietățile optice și electrice datorită efectului cuantic și a proprietăților îmbunătățite de suprafață [51]. Studiile recente sunt indicative și demonstrează interesul sporit pentru sinteza și caracterizarea nanoparticulelor și nanocristalitelor de tip-*p* Cu_2O în calitate de semiconductori oxidici atractivi pentru fabricarea senzorilor, celulelor solare cu cost redus și a dispozitivelor optoelectronice [51]. În pofida rezultatelor relevante menționate mai sus, un lucru detaliat de cercetare trebuie să fie efectuat pentru a dezvolta nanotehnologiile de sinteză a oxidului de cupru

de înaltă calitate cu proprietăți semiconductoare. O dată cu aceasta, este important să se înțeleagă proprietățile structurale, electronice, și electrice modificate din cauza efectului de quantizare și efectelor de suprafață.

Totuși, majoritatea lucrărilor pe proprietățile senzoriale ale senzorilor pe bază de oxizi de cupru cu diferite morfologii au demonstrat o selectivitate înaltă la vapori de etanol și acetonă [10, 52-54] și doar câteva lucrări au demonstrat selectivitatea și răspunsul înalt la hidrogen [10, 36, 54-56]. În acest context modificarea proprietăților chimice și fizice prin dopare este o metodă importantă și eficientă pentru a modifica proprietățile senzoriale precum selectivitatea, răspunsul și rapiditatea [4]. Analiza literaturii în baza senzorilor de hidrogen au arătat că astfel de date performante încă nu au fost raportate până la moment pentru senzorii pe bază de nanostructuri de semiconductori oxidici de tip-*p*.

1.3. Proprietățile structurale, optice și senzoriale ale oxidului de molibden MoO₃

Interesul față de nanostructuri este dictat de posibilitatea de obținere a materialelor cu parametri fizico-chimici diferiți față de materialul în volum. Caracteristica cea mai atrăgătoare este posibilitatea de ajustare a răspunsului fizic al materialului, în funcție de mărimea și forma particulelor. Astfel este evident că controlul mărimilor și formelor nanoparticulelor permite obținerea materialelor cu proprietăți noi.

Progresul în cercetarea științifică și utilizarea nanoparticulelor semiconductoare se datorează în mare măsură capabilităților metodelor de sinteză de obținere a nanoparticulelor cu formele și mărimile predeterminate.

Trioxidul de molibden (MoO₃) ca semiconductor oxidic are banda interzisă (E_g) de 2.39-2.9 eV, temperatura de topire de 801°C, temperatura de fierbere 1155°C, este slab solubil în apă ((18°C) 0.1066 g/100 ml). Mecanismul de formare al morfologiei structurilor de MoO₃ poate fi înțelesă în mod similar. α -MoO₃ ortorombic cu grupa spațială P_{bnm} după cum este demonstrat în figura 1.5 posedă o structură stratificată care poate fi construită din lanțuri de MoO₄ tetraedric conectate prin schimbul de cele două colțuri de oxigen cu două tetraedre vecine în direcția axei-*c* [57].

Având în vedere, că structura de MoO₃ este compusă din straturi legate prin forțele Van-der-Waals (vdW), cristalele sunt micacee (grupa Mica) și Platysi, deci pot fi scindate cu ușurință de-a lungul vacanțelor vdW, fără ruperea primară a legăturilor Mo-O, deci este posibil că planul (010) să fie sintetizat tipic dominat pe suprafața unui singur cristal. După planul (010), crearea planului (100) necesită ruperea celui de al doilea cel mai mic număr de legături și, astfel, devine una dintre cele mai slabe legături în structura cristalină. Nu este surprinzător faptul că creșterea acestor cristale este, de asemenea, frecvent observată în morfologii de ace, cu extensiile

planurilor $\{010\}$ și $\{100\}$. Totuși, multe din nano- și micro-curelele de MoO_3 reprezintă niște pelicule cristaline

α - MoO_3 are o morfologie stratificată unică. Suprapunerea acestor straturi alternante de-a lungul direcției $[010]$ cu interacțiunea forțelor van-der-Waals duce la formarea unei structuri bidimensionale. Aceasta permite atomilor, ionilor (de ex. Li^+ , etc.) și moleculelor de a fi introduse în vacanțele vdW între straturi prin intercalare. Interiorul fiecărui strat este compus din două substraturi formate din octaedre de $[\text{MoO}_6]$ care au o compoziție de MoO_3 .

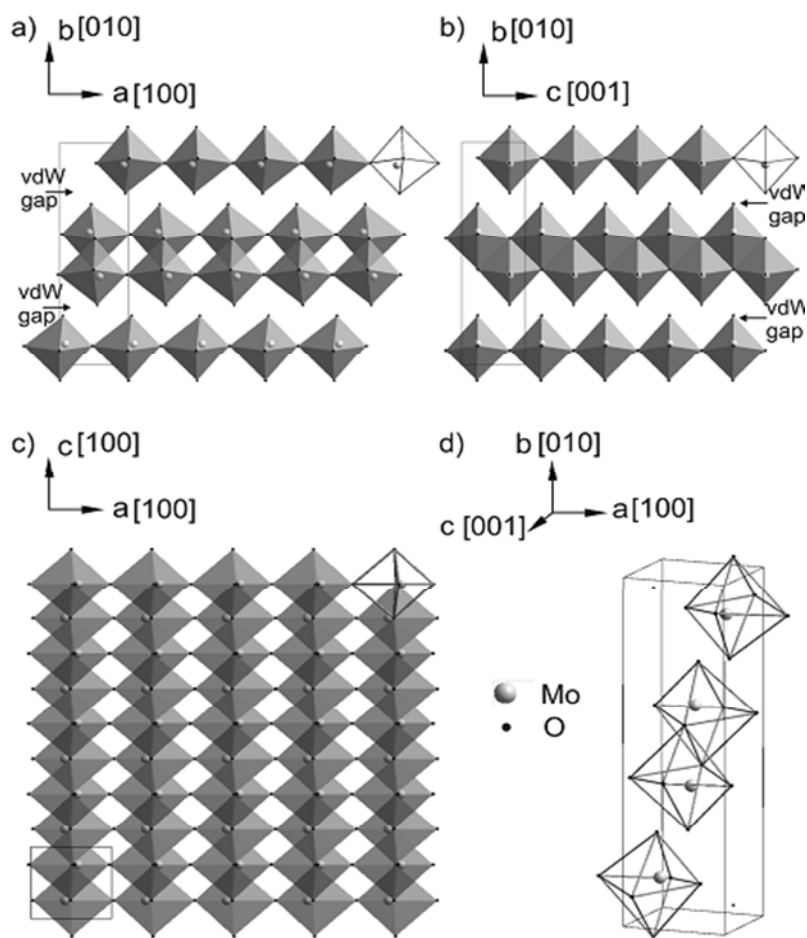


Fig. 1.5. Reprezentarea structurală a cristalului de α - MoO_3 . **(a)** Proiecția de-a lungul axei- c demonstrează aranjamentul poliedrului de Mo-O de-a lungul axei de creștere $[100]$, celula unitară și vacanțele van-der-Waals sunt demonstrate. **(b)** Proiecția de-a lungul axei demonstrează aranjamentul de-a lungul axei de creștere- c $[001]$. **(c)** Proiecția de-a lungul axei- b demonstrează schimbul de colțuri caracteristic poliedrului Mo-O în planul (010) . **(d)** Octaedrul Mo-O înăuntrul celulei unitare, ilustrând coordonarea a șase atomi de oxigen în jurul atomului de molibden [20].

În fiecare octaedru de $[\text{MoO}_6]$, există trei stări cristalografice independente de oxigen, care ocupă poziția 4c Wyckoff în acord cu grupa spațială ortorombică P_{bnm} [58], însă există doar un

singur tip de octaedru $[\text{MoO}_6]$. Octaedrul de $[\text{MoO}_6]$ formează un substrat prin schimbul de colțuri comune de-a lungul direcției $[100]$ (vezi figura 1.5(a)), și marginea comună de-a lungul direcției $[001]$ (vezi figura 1.5(b)). În proiecția de-a lungul $[010]$ se poate observa un schimb de colțuri care este caracteristic pentru structurile de MoO_3 (vezi figura 1.5(c)). Structura $\alpha\text{-MoO}_3$ a fost definită prima dată în 1931 de către Brakken [59] și Wooster [60], și a fost redefinită de Kihlberg în 1963 [24]. În acord cu rezultatele lui Kihlberg bazate pe analiza cu raze-X [59], MoO_3 se cristalizează în grupa spațială P_{bnm} cu patru unități formate în celula unitară de dimensiunile 396.28 pm (axa- a), 1385.5 pm (axa- b) și 369.64 pm (axa- c) [61].

Pentru sinteza nanostructurilor de MoO_3 se pot utiliza astfel de metode ca: metoda hidrotermală, metoda transportării prin vapori, pulverizării cu magnetron, etc.

Baza metodei hidrotermale este solubilitatea ridicată a unei cantități mari de substanțe anorganice, în apă la temperaturi și presiuni ridicate și posibilitatea de cristalizare ulterioară a materialului dizolvat din faza lichidă. Temperatura ridicată a apei joacă un rol important în transformarea materialului precursor, deoarece aceasta creează o presiune de vapori ridicată, iar structura apei este diferită de cea la temperatura camerei. Mai mult decât atât, la temperaturi ridicate se modifică proprietățile reactivilor (solubilitatea, rata de difuzie, reactivitate). Controlul presiunii vaporilor, temperaturii și timpului de reacție oferă posibilități extinse de sinteză a nanoparticulelor și nanotuburi de calitate înaltă. În timpul procesului acești parametri pot fi modificați pentru a realiza cea mai mare rată posibilă de nucleație spontană și o distribuție dimensională îngustă de nanoparticule. Alegerea solventului nu este limitat numai la apă, ci include și alți solvenți polari și nepolari, cum ar fi toluen, benzen, alcooli, etc. În practică metoda se realizează prin încălzirea în autoclav a unui amestec de reagenți dizolvați într-un solvent potrivit. Sinteza hidrotermală se realizează, de obicei, la temperaturi de 100-370°C (punctul critic al apei: 374,2°C, 21,4 MPa). Dacă se utilizează solvenți cu punctul de fierbere ridicată, temperatura de sinteză poate ajunge la 600°C. La temperaturi mai ridicate are loc sinteza în condiții supercritice. Metodele de sinteză hidrotermală și sinteză în condiții supercritice permit obținerea unei varietăți mari de nanostructuri, începând de la cele mai simple materiale (Ge, Si), oxizi și calcogenuri de metale, cum ar fi SiO_2 , TiO_2 , ZnO , PbS , ZnS , CdS , și finisând cu compuși oxizi complecși ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, LaMnO_3 , etc.) și nanostructuri (zeoliți, oxizi mezoporoși).

Pentru obținerea nanostructurilor de oxid de molibden prin metoda hidrotermală Wang ș.a. [62] au folosit soluțiile de $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ iar sinteza a avut loc la temperatura de 120°C timp de 18 ore.

Fang ș. a. [63] au utilizat în calitate de soluție $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, iar în calitate de precursor s-a utilizat peroxid de hidrogen soluție apoasă de 30 %. Dizolvarea completă în soluția

precursor se face timp de 6 ore la temperatura de 30°C apoi sinteza are loc până la 45 de ore la temperatura maximală de 220°C.

Parviz ș. a. [64], de asemenea au utilizat în calitate de soluție de bază $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ însă dizolvarea s-a efectuat în apă distilată pe parcursul a unui ciclu de obținere a nanostructurilor cu durata de până la 6 ore.

Zhao ș. a. [65] utilizează o altă metodă de obținere a nanostructurilor de MoO_3 , care permite sintetizarea unui amestec de nanostructuri $\alpha\text{-MoO}_3$ și $\beta\text{-MoO}_3$. Această metodă constă în aplicarea unei tensiuni pe o bobină spirală (2 cm diametru și 10 cm lungime) realizată din molibden cu puritatea de 99,9 % și amplasată într-o cameră de vid. La o distanță de 5 cm de bobină se amplasează un substrat de siliciu încălzit până la temperatura de 200°C, nanostructurile se depun pe substrat în decurs de 1 min.

Weiyang Li ș.a. [25] au descris metoda de obținere a nanostructurilor cu ajutorul transportării prin vapori. Reacția are loc într-un tub de cuarț în care se formează un flux continuu de argon. Pulberea de MoO_3 se amplasează într-un suport de porțelan încălzit la temperatura de 780-800°C. În calea fluxului de argon se amplasează un substrat de cuarț, timpul de formare a nanostructurilor este de 1 oră.

O altă metodă de sinteză a nanostructurilor de $\alpha\text{-MoO}_3$ este magnetron sputtering. Neajunsurile acestei metode sunt costul destul de înalt a dispozitivelor și necesitatea tratamentului termic post depunere.

Există lucrări cu privire la diferite tehnici, inclusiv mai multe abordări pentru prelucrarea termică și oxidarea nano- și microstructurilor de MoO_3 pentru a produce materiale nanostructurate cu puritate ridicată, omogenitate, și proprietăți bune cristaline [66]. Niederberger ș.a. [67] au sintetizat nanofire de oxid de molibden printr-un proces hidrotermal cu șablon direcționat. Totuși, Wang ș. a. [68] au sintetizat nanofirele de $\alpha\text{-MoO}_3$ timp de 2-20 h prin procesul hidrotermal fără a folosi șabloane sau catalizatoare. În același context, Zhou ș. a. [69] au sintetizat matrice de nanofire de MoO_x pe un substrat de Si printr-un proces simplu, bazat pe încălzirea pe o barcă a Mo în vid la 1100 °C timp de 60 min sub un flux constant de Argon, [69] și, ulterior, la 400 °C în oxigen de înaltă puritate timp de 30 min [69, 70]. Mai mult, în această privință, Phuruangrat ș. a. [57] au comunicat sinteza prin reacție hidrotermică asistată de microunde, timp de 20 de ore. Totuși, există doar câteva lucrări cu privire la creșterea directă a nano- și microstructurilor de $\alpha\text{-MoO}_3$ folosind oxidarea termică într-un singur proces [71]. În scopul de a dezvolta o tehnică simplă și cost-eficientă, care poate fi ușor extinsă pentru producții industriale, este foarte important obținerea temperaturilor relativ mici de sinteză și de a accelera procesul de producție. Cerința de sisteme de vid complicate pun din nou unele constrângeri asupra procesului de sinteză și pentru producția pe scară largă, tehnica de sinteză care utilizează

în mică parte sisteme de vid sau care nu le utilizează deloc, și de exemplu, o creștere în mediu de aer normal ar fi un aspect foarte de dorit. În acest context, tehnicile, cum ar fi procesarea termică rapidă (RTA) și oxidarea termică (RTO) sunt foarte simple și rapide, precum și, în cele mai bune din cercetările noastre din literatură încă nu au fost utilizate pentru sinteza a α -MoO₃. Prin urmare, este o tehnică promițătoare pentru creșterea a diferitor nano- și microstructuri α -MoO₃.

Procesarea termică rapidă și oxidarea termică la temperaturi relativ scăzute permite controlul bun al compoziției dimensionale al nanocurelelor de MoO₃ și satisface alte cerințe pentru blocuri-nano și micro-constructive pentru asamblări extrem de eficiente și robuste sau sisteme utile noi. Astfel de morfologii de nano- și microstructuri de oxizi de metal sunt destul de atractive pentru nanotehnologii, în special în procesul de jos în sus pentru asamblarea nano-dispozitivelor, pentru că un astfel de proiect presupune construirea cu parametrii de nanomateriale controlate cu precizie (inclusiv compoziția chimică și structura), care determină în cele din urmă performanța dispozitivului [8].

1.4. Caracteristica morfologică și structurală a oxidului de zinc ZnO

Oxidul de Zinc (ZnO) are o bandă interzisă de 3.37 eV la temperatura camerei, temperatura de topire de 1975°C și mobilitatea mare a electronilor ($>100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Are o energie mare de legătură a excitonului ($\approx 60 \text{ meV}$) și este considerat ca un material foarte promițător pentru dispozitive de iluminare cu stare solidă [6].

Rețeaua cristalină prezintă o structură hexagonală (Wurtzite). ZnO este un material excelent pentru aplicații nanotehnologice și în special pentru senzori de gaze. Aceasta se datorează proprietăților electrice, fizice și chimice unice. Raportul suprafață/volum mare și costul efectiv precum și simplității sintezei nanostructurilor prin metode fizice și chimice. De asemenea este necesar de accentuat că fiind un material cu structura de tip Wurtzite, ZnO are trei tipuri și 13 direcții cu cea mai rapidă creștere $\langle 0001 \rangle$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$. Aceasta favorizează creșterea diverselor forme de nanostructuri ce prezintă un interes major atât pentru studii fundamentale cât și pentru diferite aplicații ZnO .

Semiconductorii oxidici binari II-VI se cristalizează în structuri cubice zinc-blende (ZB) sau Wurtzite hexagonale unde fiecare anion este înconjurat de patru cationi la colțurile unui tetraedru și vice-versa. Această coordonare tetraedrică este tipic de legătură covalentă sp³.

ZnO este un semiconductor oxidic compus II-VI a cărui ionicitate este la frontiera dintre semiconductorii covalenți și ionici. Structurile de cristal ale ZnO sunt Wurtzite (B4), zinc-blende (B3) și rocksalt (sau sare Rochelle) (B1) care sunt prezentate schematic în figura 1.6. B1, B3, și B4. În condiții înconjurătoare ce sunt termodinamic stabile faza frecventă este cea de simetrie Wurtzite.

Structura Wurtzite are o celulă unitară hexagonală cu doi parametri a rețelei a și c în raport de $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ (într-o structură Wurtzite ideală) și aparține grupului de spațiu C_{6v}^4 în notația Schoenflies și $P6_3mc$ în notația Hermann-Mauguin [6].

Într-un cristal real de ZnO, structura Wurtzite se abate de la plasarea ideală, prin schimbarea raportului c/a , raportul c/a observat experimental este mai mic ca cel ideal. Conform multiplelor investigații asupra parametrilor rețelei de ZnO s-a stabilit că depind de următorii factori: (a) concentrația electronilor liberi, (b) concentrația de impurități și defecte, (c) stresul extern și (d) temperatura.

O multitudine de metode, astfel ca metodele chimice lichide diverse raportate de Verges ș.a. (1990) [72], apoi de Vayssieres ș.a. (2001) [73], Lupan ș.a. (2007) [74], metodele sol-gel, a depunerii chimice a vaporilor organo-metalici (MOCVD), depunerea electrochimică, sau creșterea vapori-lichid-solid cu catalizator metalic (VLS), au fost aplicate pentru creșterea ZnO de dimensiuni reduse [1].

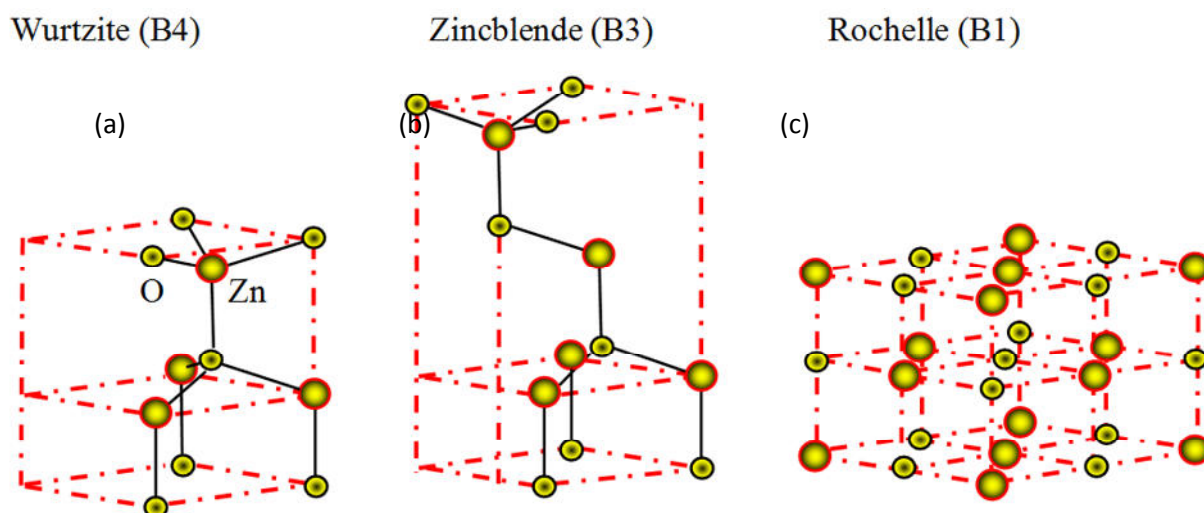


Fig. 1.6. Reprezentarea structurii cristaline în care ZnO poate exista: **(a)** Wurtzite hexagonală (B4); **(b)** Zinc-blende cubică (B3); **(c)** rocksalt cubică (B1) [6].

O recapitulare extinsă a acestei tematici poate fi găsită în lucrările [75], precum și în publicațiile științifice ale Tiginyanu ș.a. [1] și Lupan s.a. [76]. În acest capitol de enciclopedie [1] este prezentată în premieră o metodă de sinteză a rețelelor din structuri cristaline cu dimensiuni reduse din semiconductori oxidici puri și dopați cu impurități, precum și ramificări de nano/microbaghete cristaline. Sinteza materialului decurge printr-un procedeu hidrotermal și permite obținerea rețelelor din nanobaghete de ZnO pure și dopate cu impurități în soluție apoasă prin controlul concentrației ionilor de zinc și de oxigen, precum și a temperaturii de creștere [6].

Mai mult ca atât, diferitele arhitecturi 0D, 1D, 2D și 3D obținute pot fi ușor transferate pe alte substraturi și utilizate pentru elaborarea de nanodispozitive sau dispozitive de dimensionalitate redusă [6].

Polsongkram ș.a. (2008) [77] au dezvoltat în continuare tehnica raportată de către Lupan ș.a. (2007) [74] și au arătat că diferiți precursori pot fi utilizați în cadrul aceleași tehnici de sinteză, de exemplu, amestec de azotat de zinc hexahidrat și hexametilentetramină, în loc de sulfat de zinc și soluție de amoniac. În această publicație s-a demonstrat că morfologia nanobaghetelor de ZnO crescute din acești precursori pe substraturi de Si și pe lame de sticlă sunt determinate de temperatura procesului, concentrația totală a precursorilor și timpul de depunere. Morfologia nanobaghetelor de ZnO și raportul suprafață-la-volum sunt cele mai sensibile față de temperatură. Lățimea nanobaghetelor de ZnO poate fi controlată de temperatură și prin intermediul concentrației globale a reactanților (Polsongkram ș.a. (2008) [77]).

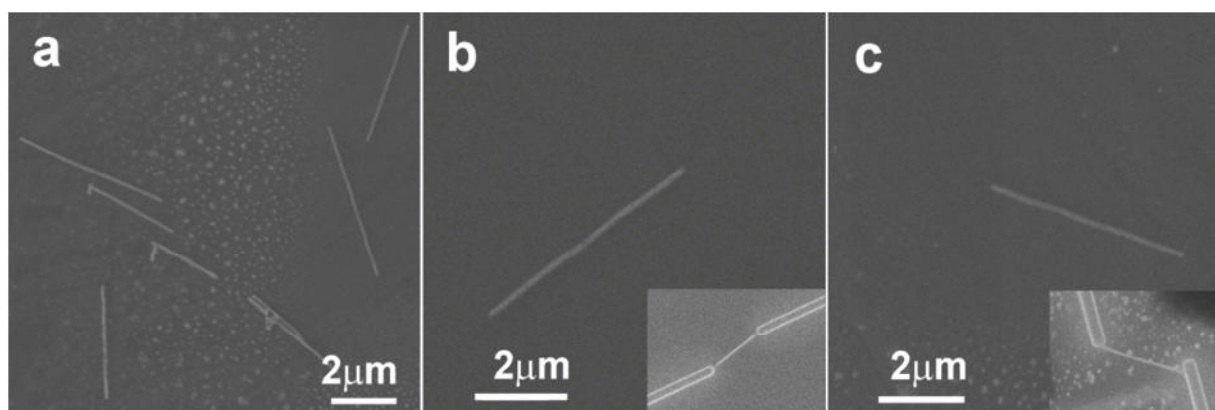


Fig. 1.7. Imagini SEM obținute cu microscopul electronic cu scanare a nanofirelor cristaline de ZnO: **(a)** transferate pe suprafața suportului intermediar din Si/SiO₂; **(b)** amplasat între contactele externe și inserarea prezintă un dispozitiv confecționat pe baza unui singur fir de ZnO cu un diametru de 200 nm; **(c)** de 100 nm în diametru și inserarea prezintă un nanodispozitiv elaborat pe baza unui nanofir de ZnO (100 nm în diametru) [6].

Nanofirele de ZnO au fost eliberate/detașate de la substratul inițial (Si/ZnO) prin agitare cu ultrasunet în etanol și apoi transferarea lor pe un substrat de Si acoperit cu o peliculă subțire de SiO₂. De asemenea, s-a folosit și o tehnică de contact direct pentru a transfera nanofirele cristaline la suprapunerea directă a probei inițiale cu o plachetă de Si curată. Aici s-a aplicat o mișcare ușoară de deplasare orizontală, care poate fi repetată de câteva ori în caz de necesitate. Aceste proceduri de suprapunere a suporturilor permit de a obține o densitate redusă și o distribuție uniformă a nanofirelor cristaline de ZnO pe al doilea substrat (figura 1.7(a)) pentru

elaborarea ulterioară a nanodispozitivelor (figura 1.7(b)). În caz de necesitate a reducerii densității nanofirelor, procedura de mai sus poate fi repetată de câteva ori [6].

În figura 1.7 sunt prezentate imagini SEM a nanofirelor de ZnO transferate pe suportul de Si intermediar, precum și amplasate între contactele externe ale dispozitivului. În continuare, instrumentul cu fascicul focalizat de ioni FIB-SEM a fost folosit la nanolitografia CVD a contactelor de metal spre ambele capete ale nanofirului individual de ZnO și electrozii externi (separarea electrozilor externi a fost de aproximativ 5 μm). Dispozitivul confecționat pe bază de un fir de ZnO ce are doar 200 nm în diametru este arătat în inserarea din figura 1.7(b), iar nanodispozitivul confecționat pe bază de un singur nanofir cristalin de ZnO de 100 nm este prezentat în inserarea din figura 1.7(c). Aici este necesar de accentuat câteva caracteristici importante care permit conectarea nanobaghetelor/nanofirelor cristaline de ZnO foarte subțiri cu raza secțiunii transversale de ~25-100 nm prin utilizarea instrumentului FIB-SEM. Se cunoaște faptul că instalația dată permite creșterea localizată fără șablon a materialelor - metal sau izolator. Instrumentul funcționează similar cu depunerea locală chimică din vapori LCVD și reacțiile care decurg sunt comparabile, de exemplu, cu CVD indus prin laser sau microstereolitografie [6]. Cu toate acestea, depunerea localizată fără șablon nu poate fi realizată prin metode convenționale CVD, care este un avantaj enorm al instalației FIB-SEM. Potrivit publicațiilor anterioare [6], principalele deosebiri sunt legate de o rezoluție mai bună și de o viteză de depunere mai mică ale FIB-lui. În baza a mai multor lucrări științifice referitoare la confecționarea probelor pentru TEM folosind instalația FIB, s-a demonstrat că adâncimea de penetrare a ionilor-FIB în material este de aproximativ 2-20 nm, după 2-3 ore de expunere continuă [6]. În experiențele descrise în teză, expunerea nanofirului individual de ZnO la fluxul de ioni FIB a fost de mai puțin de 9 min (0.1 ore). De asemenea, este necesar de accentuat duritatea sporită față de radiații a nanofirelor de ZnO comparativ cu straturile de ZnO masive raportate în lucrările [6, 78]. Conform cercetărilor anterioare, bombardamentul la temperatura camerei cu electroni [79], protoni [80] și ioni grei [81] au cauzat distrugerii mult mai mici în ZnO decât în alți semiconductori. Aceste observații experimentale constituie un punct foarte important aici, deoarece, în cercetările descrise în teză, expunerea materialului ZnO nanostructurat la fasciculul de ioni focalizat este inevitabilă [6].

În lucrările anterioare [82] a fost expus că diminuarea concentrației de defecte donoare din cauza dopajului cu Ag pentru compensarea conductivității de tip-*n*, ar putea fi de mare interes practic în controlul performanțelor dispozitivului în acest caz. Astfel, blocuri atractive pentru nano-materiale multifuncționale, în special, cvasi-uni-dimensionale (Q1-D) de ZnO:Ag pot deveni cele mai promițătoare candidaturi pentru aplicații senzoriale în viitorul apropiat din cauza geometriei speciale, proprietăți acceptoare și noi proprietăți fizico-chimice [82-85]. Acest lucru

este important, deoarece, pentru nanostructurile Q1-D a ZnO valoarea rezistenței electrice se schimbă datorită interacțiunii a moleculelor de gaz testat cu suprafața nanofirului/nanobaghetii de ZnO. Prin urmare, pentru senzorii de ZnO:Ag este de așteptat la schimbări mai mari și mai rapide în conductivitate sub expunerea la radiații UV din cauza nivelului redus de electroni, dimensiuni mai mici ale canalelor de conducere, astfel numărul redus de specii chimice pe suprafața sa, care o face extrem de potrivită pentru detectarea cererilor de dispozitive electronice și opto-electronice la scară nano.

În acest context, vom investiga efectele de dopare cu Ag ale matricelor de nanofire de ZnO și proprietățile lor [86, 87]. Doparea oxidului de zinc cu diferite metale au o influență enormă asupra controlului proprietăților [88]. Cu toate acestea, pentru structurile de ZnO-uni-dimensionale, cum ar fi dispozitivele pe bază de un singur nanofir de ZnO:Ag, există o lipsă de informație științifică. Este cunoscut faptul că metalele din grupa IV sunt difuzanți rapizi în semiconductori compuși [3, 86, 87]. Ag ca un dopant amfoter în ZnO poate fi în stările interstițiale sau la stările de substituție [89], precum a fost raportat anterior [3, 86].

Difuzia de Ag în ZnO poate induce la formarea de centre complexe (Ag_{Zn} , Ag_i) [3, 82, 86, 87]. Este posibil ca atomii de Ag să fie înlocuiți de atomi de Zn, fie de substituție sau interstiții în rețeaua ZnO și de a crea deformări structurale [3, 86, 87]. Doparea cu Ag afectează în mod semnificativ proprietățile electrice, chimice, structurale și optice ale ZnO, și studiul a stărilor electronice de dopare în ZnO este un subiect de mare interes pentru cercetări [3, 86, 87]. În această lucrare, vom prezenta o comparație a fotodetectorilor de UV și nanosenzorilor de hidrogen pe bază de un singur nanofir de ZnO și ZnO:Ag în același dispozitiv cu performanțe îmbunătățite de răspuns la temperatura camerei. Rezultatele au fost, de asemenea, comparate cu nanosenzori pe un singur nanofir de SnO_2 . Am constatat că nanosenzorii multifuncționali pe bază de un singur nanofir de ZnO: Ag au un timp mai rapid de răspuns/recuperare la iradierea cu UV decât cei pe bază de ZnO ne-dopat, care a fost raportat anterior [18, 85, 90].

Datorită diametrului mic și a raportului înalt al suprafeței-la-volum, canalul de conducție al nanofirului este puternic influențat de reacțiile la suprafață, chiar și la temperatura camerei în cazul gazelor, având posibilitate pentru fabricarea nanosenzorilor cu proprietăți superioare [91, 92]. Studiile recente pe nanosenzori pe bază de un singur nanofir [16, 91] au demonstrat modularea eficientă a canalului de conducție a ZnO prin dopare, pentru detecția rapidă, selectivă și eficientă a gazului de hidrogen și radiația UV la temperatura camerei. Astfel, la aceleași condiții de operare se pot efectua mai multe sarcini, având posibilitatea fabricării dispozitivelor multifuncționale cu o putere de consum redusă [16, 91]. În acest context apare un interes sporit pentru lucrul în continuare asupra parametrilor nanofirelor pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale.

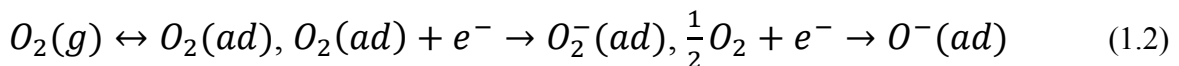
1.5. Generalități despre mecanismul de detecție a gazelor pentru semiconductorii oxidici

La contactul între semiconductorii oxidici și atmosfera gazoasă, suprafața materialului se completează cu atomi și molecule a gazului corespunzător datorită procesului de adsorbție (sunt distincte două tipuri de adsorbție adsorbția fizică și adsorbția chimică sau chemisorbția). În cazul adsorbției fizice între atomii și moleculele de gaz și suprafața semiconductorilor oxidici acționează forțe de atragere slabe de tipul legăturilor van-der-Waals (vdW) sau polarizarea electrostatică. În cazul chemisorbției are loc formarea legăturii chimice între molecula sau atomul de gaz cu moleculele sau atomii semiconductorilor oxidici. Energia de legătură între particulele de gaz acaparate prin adsorbția fizică este de 0,01- 0,1 eV, iar pentru adsorbția chimică este de 1 eV [93]. Viteza adsorbției chimice poate fi descrisă prin următoarea formulă [93]:

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = K_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) S_M j_M (N_c - N_{ad}) - \nu \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) N_{ad} \quad (1.1)$$

unde N_{ad} - densitatea de suprafață a particulelor adsorbite; t - timpul; $K_a \exp(-E_a/kT)$ - probabilitatea că particula care a nimerit pe centrul de adsorbție se va fixa pe acesta; E_a - energia de activare a procesului de adsorbție; k - constanta lui Boltzmann; T - temperatura absolută; S_M - aria efectivă a secțiunii transversale a particulelor adsorbite; j_M - densitatea fluxului de particule de gaz pe suprafața semiconductorului; N_c - densitatea de suprafață a siturilor de adsorbție; $N_c - N_a$ - densitatea siturilor neocupate de molecule de gaz; ν - frecvența proprie a particulelor adsorbite E_d - energia de activare a procesului de desorbție; $\nu \exp(-E_d/kT)$ - probabilitatea de desorbție a particulelor adsorbite în o unitatea de timp.

Astfel putem afirma că sunt câțiva factori care influențează mecanismul de detecție a gazelor pentru nanostructuri de semiconductorii oxidici. Cel mai de valoare parametru din acești factori este raportului suprafață/volum al nanostructurilor. Alt factor important este concentrația și tipul defectelor, astfel sensibilitatea semiconductorilor oxidici la gaze este dependentă de interacțiunea între speciile de gaze și ionii de oxigen adsorbiți pe suprafață (O_2^- , O^- , O^{2-}) și de interacțiunea cu defectele din material. Inițial atunci când nanostructura din semiconductor oxidic cu conductibilitatea de tip- n este introdusă în aer, oxigenul adsorbit extrage electronii din banda de conducție formând la suprafață o regiune de epuizare a electronilor [6]:



Formarea regiunii de epuizare a electronilor la suprafață duce la creșterea rezistenței suprafeței nanostructurii. Tipul speciilor de oxigen chemiadsorbite pe suprafață depinde de temperatura nanostructurii [94]. La temperaturi de până la 150°C este chemiadsorbită forma moleculară O_2^- , iar la temperaturi mai mari are loc chemiadsorbția formelor ionice de oxigen O^- , O^{2-} . Chemisorbția oxigenului poate fi descrisă prin următoarea expresie [94]:



O_2^{gaz} – molecula de oxigen din atmosferă; e^- – un electron liber care poate ajunge la suprafața semiconductorilor oxidici; S – vacanțe de oxigen la suprafață sau alte defecte care pot participa la chemisorbția oxigenului; $O_{\beta S}^{-\alpha}$ – specia de oxigen chemiadsorbită unde $\alpha=1, 2$ pentru formele cu ionizare singulară sau dublă și $\beta=1,2$ pentru formele atomice și respectiv moleculare.

Grosimea regiunii sărăcite de purtători de sarcină este proporțională lungimii razei Debye (λ_D) [6]:

$$\lambda_D = \left(\frac{k\varepsilon_0 k_B T}{e^2 N_0} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

unde N_0 – concentrația purtătorilor de sarcină în semiconductorul oxidic; k_B – constanta Boltzmann; T – temperatura absolută în grade Kelvin; k – permitivitatea electrică relativă a mediului; ε_0 – constanta dielectrică a vidului; e – sarcina elementară;

Pentru semiconductorii oxidici de tip- n , la suprafață se formează un strat de epuizare de electroni cu rezistența ridicată față de straturile interne. Formarea acestui strat este determinat de adsorbția oxigenului la suprafață cu acapararea electronilor. Scurgerea curentului are loc prin straturile interioare cu rezistența mai mică. În urma amplasării semiconductorului oxidic cu conductibilitatea de tip- n în atmosferă cu un oarecare gaz reducător are loc oxidarea electrochimică a gazului prin reacția cu oxigenul adsorbit la suprafața materialului în urma căreia se eliberează electroni. Aceasta duce la micșorarea zonei sărăcite de electroni și corespunzător la creșterea curentului de trecere prin semiconductorul oxidic.

Într-un semiconductor oxid cu conductibilitatea electrică de tip- p au loc procese asemănătoare de adsorbție. În urma amplasării semiconductorilor oxidici în atmosferă are loc adsorbția oxigenului conform [95]:



astfel formându-se la suprafața oxidului o zonă îmbogățită de goluri. Grosimea regiunii îmbogățite de goluri fiind proporțională sau de ordinul lungimii razei Debye (λ_D). Conducția curentului are loc prin zona îmbogățită de goluri în timp ce straturile interioare ale oxidului au o rezistență mai mare. În urma amplasării semiconductorilor oxidici cu conductibilitatea electrică de tip- p în atmosferă cu un oarecare gaz reducător, are loc interacțiunea electrochimică dintre O^- și gazul reducător, cu eliberarea electronilor la suprafață. Electronii la rândul său recombina cu golurile de la suprafață ceea ce duce la îngustarea stratului îmbogățit de goluri și corespunzător la micșorarea curentului electric care curge prin cristalitele oxidului.

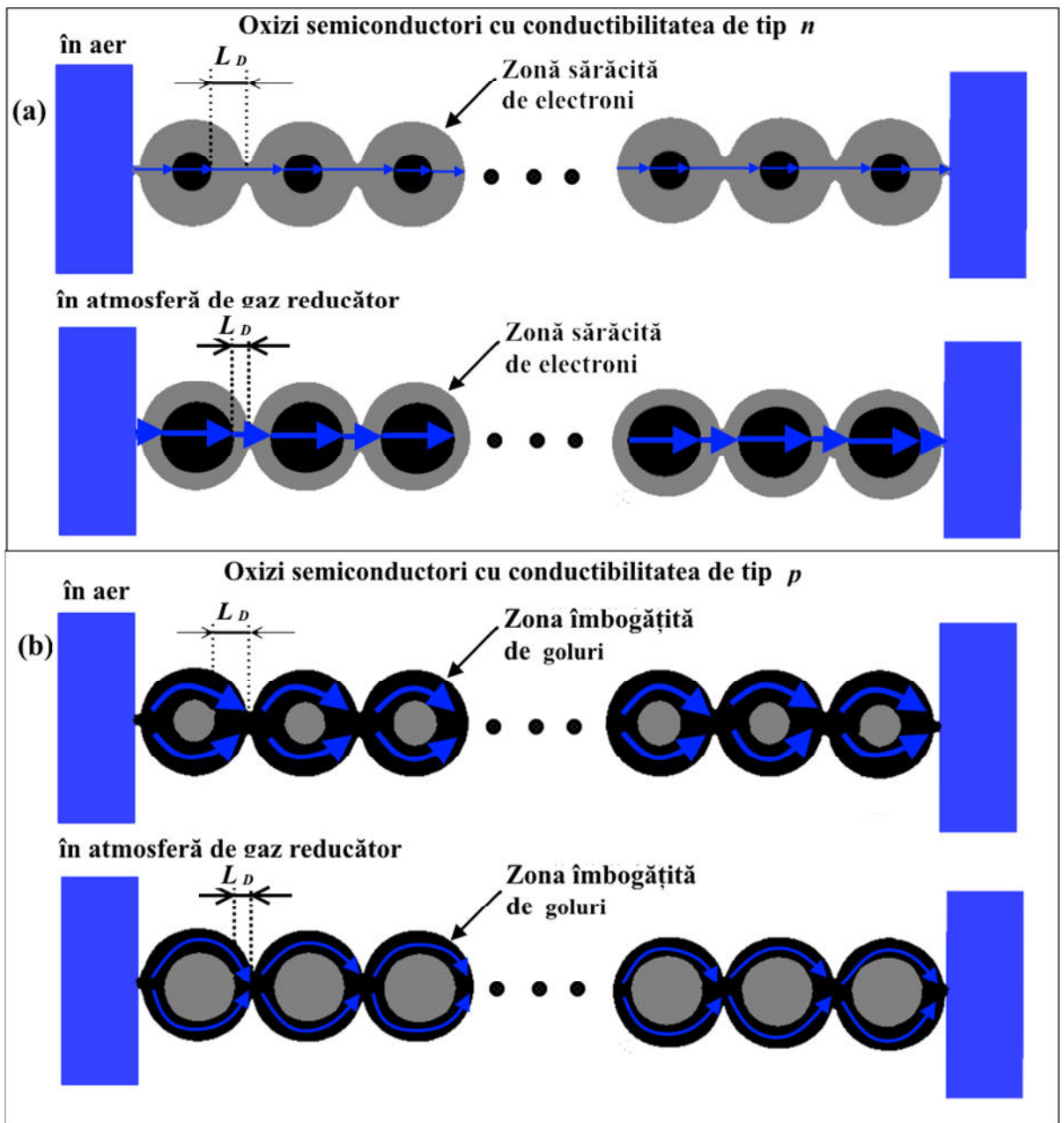


Fig. 1.8. Reprezentarea grafică a mecanismului de detectare a gazelor pentru: **(a)** semiconductorii oxidici cu conductibilitatea de tip- n ; **(b)** semiconductorii oxidici cu conductibilitatea electrică de tip- p .

Una din principalele condiții de funcționare a senzorului de gaze pe bază de semiconductori oxidici este temperatura materialului, adică a elementului de detectare. Temperatura asigură activarea proceselor de adsorbție și de desorbție la suprafața materialului senzitiv. Selectivitatea și sensibilitatea semiconductoarelor oxidice la un anumit gaz sunt determinate de asemenea de temperatura elementului de sesizare deoarece pentru diferite gaze sunt diferite energii de activare a proceselor de adsorbție. La o temperatură prea joasă a elementului senzitiv nu va avea loc desorbția elementelor rezultante a reacției între oxigenul adsorbit și gazul reducător, astfel suprafața nu se va restabili pentru adsorbția în continuare a gazului. La o temperatură prea mare a elementului senzitiv, gazul măsurat nu poate fi adsorbit la suprafața semiconductoarelor oxidice. Defectele în structura de suprafață a oxidului reprezintă centre de adsorbție ale gazului care permit schimbarea răspunsului sau sensibilității.

Proprietățile electrofizice a semiconductoarelor oxidice sunt puternic dependente de componența chimică. Surse de purtători de sarcină liberi pot fi atât materialele dopante cât și non-stoichiometria materialului. De aceea, în calitate de elemente senzitive este mai optimal de utilizat semiconductoarele oxidice dopați cu diferite metale. În calitate de impurități dopante pot fi ionii de metale care au o altă valență decât valența ionilor de metal în oxid. Doparea suprafeței peliculei de oxid metalic cu conductibilitatea de tip- n , cu atomi de metale, indiferent de valența lor, duce la creșterea conductibilității electrice și a sensibilității la gaze, impuritățile de metale dopante formează noi centre de adsorbție. Pentru mărirea vitezei reacției între gazul de detectat și oxigenul adsorbit la suprafața semiconductoarelor oxidice se pot identifica anumite reguli generale de selecție a celor mai active materiale:

- Activitatea catalitică de oxidare a gazelor la suprafața semiconductoarelor oxidice este dependentă de valoarea și tipul conductibilității electrice;
- Cu scopul creșterii vitezei reacției acceptoare în semiconductoarele oxidice este necesar de introdus impurități care măresc conductibilitatea electrică.
- Activitatea catalitică a semiconductoarelor oxidice este invers proporțională cu lățimea zonei interzise, care este determinată de gradul de legături ionice, greutatea atomică ale elementelor chimice care formează semiconductoarele oxidice și polarizabilitatea acestora.

1.6. Teoria și modelul de adsorbție a gazelor pentru semiconductoarele oxidice de tip- p

Semiconductoarele oxidice au o întrebuințare tot mai largă în domeniul senzorilor de gaze, dar și al nanodispozitivelor noi. Înțelegerea corectă a mecanismului de detecție a gazelor și modelarea acestuia va permite modificarea rațională și eficientă a parametrilor senzorilor pentru a obține performanțe îmbunătățite (precum sensibilitate, stabilitate și selectivitate înaltă). Chiar și dacă

mecanismul de funcționare încă nu este pe deplin înțeles și demonstrat, au fost propuse și elaborate diferite modele statice sau dinamice care descriu parțial funcționarea senzorilor de gaze pe bază de oxizi semiconductori, majoritatea acestor modele se bazează pe echilibrul de adsorbție/desorbție [96-98]. În general metodele existente lămuresc influența speciilor gazoase asupra conductibilității oxizilor metalici, însă nu pot lămuri selectivitatea [50, 99, 100]. Modelul adsorbție/desorbție a speciilor gazoase este cel mai bine adaptat pentru materialele de oxizi metalici semiconductori [45, 100]. Adsorbția unui gaz oxidant la suprafața oxidului semiconductor are loc în două etape: chemiadsorbția slabă sau neutră, apoi chemiadsorbția puternică sau ionizantă [45, 100]. La prima etapă legătura dintre speciile gazoase și materialul oxid este slabă și nu presupune transferul de sarcini electrice. Electronii rămân localizați în domeniul moleculelor de gaz cauzând doar deformarea orbitalelor și modifică proprietățile electronice ale materialului [45, 100].

A doua etapă (chemiadsorbția puternică) deja induce transferul de sarcină electrică [96-98]. Ecuația generală ce descrie procesul dat poate fi prezentată astfel [101]:



unde $O_2(g)$ - prezintă o moleculă de oxigen din atmosferă, e^- - este un electron, S - este o stare de suprafață neocupată pentru adsorbția oxigenului (de obicei, prezintă vacanțele de oxigen și alte defecte), iar α și β pot lua valorile 1 și 2. Astfel în cazul când α are valorile 1 și 2 se prezintă formele ionizate și dublu ionizate, iar în cazul cu β - prezintă formele atomice și moleculare ale oxigenului, respectiv. Efectele rezultante asupra conductibilității electrice au diferite efecte în dependență de tipul semiconductorului (n - sau p -tip). Deoarece ecuația (1.6) este consumatoare de electroni, în cazul semiconductorului de tip- n adsorbția oxigenului la suprafață va conduce la formarea pe suprafață a unui strat sărăcit de electroni cu o rezistență electrică mult mai mare decât a regiunii ne-afectate de reacțiile de suprafață [101]. În cazul semiconductorului de tip- p pe suprafață se va crea un strat îmbogățit de goluri cu o rezistență electrică mult mai joasă [102]. Din această cauză, modificarea conducției electrice sub influența speciilor gazoase în cazul semiconductorilor de tip- n și tip- p este complet diferită. Grosimea straturilor formate la suprafață în ambele cazuri este proporțională sau dependentă de lungimea Debye (λ_D) a materialului [103]:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{q^2 n_b} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

unde ε și ε_0 - constantele dielectrice ale materialului și vidului, k - constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută, q - sarcina unui electron și n_b - concentrația electronilor în stratul neafectat. Astfel prin micșorarea concentrației de sarcini în semiconductor se poate mări influența reacțiilor de la suprafață pentru a obține o modulare a conductibilității mai mare sub influența gazului [103].

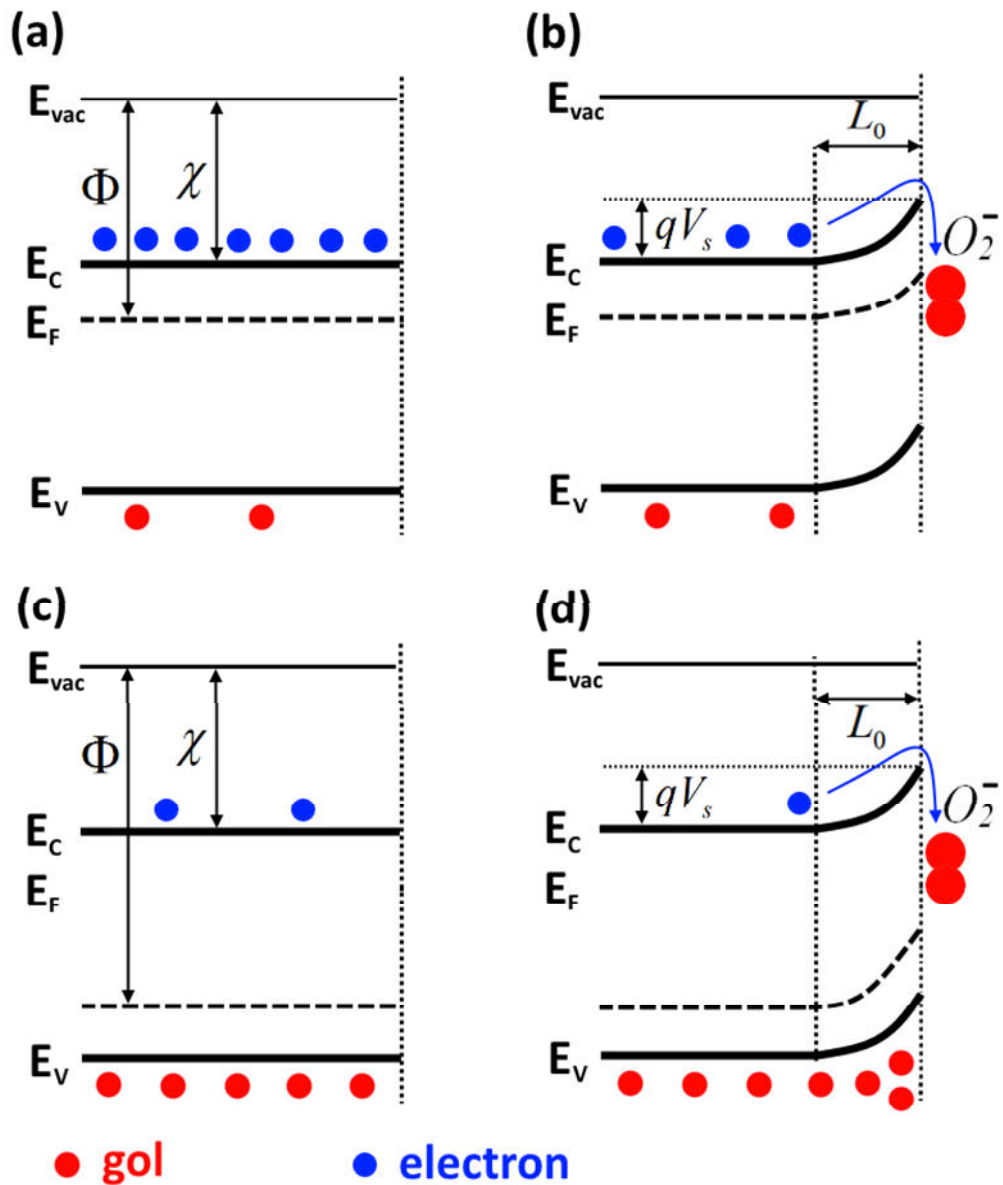


Fig 1.9. Diagramele benzilor energetice pentru semiconductorul oxid de tip-*n*: înainte (a); și după (b); adsorbția oxigenului pe suprafață. Diagramele benzilor energetice pentru semiconductorul oxid de tip-*p*: înainte (c); și după (d) adsorbția oxigenului.

Energiile de activare ale reacțiilor de adsorbție și desorbție ale oxigenului sunt dependente de constantele k_{ads} și k_{des} , respectiv, prin relația [101]:

$$k_{ads} \cdot [S] \cdot n_s^\alpha \cdot p_{O_2}^{\beta/2} = k_{des} \cdot [O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (1.8)$$

unde n_s - concentrația electronilor în stratul de la suprafață.

Acoperirea suprafeței cu oxigen chemiadsorbit (θ) se reduce la concentrația totală a stărilor de suprafață accesibile [101]:

$$(1 - \theta) \cdot k_{ads} \cdot n_s^\alpha \cdot p_{O_2}^{\beta/2} = k_{des} \cdot \theta \quad (1.9)$$

Efectul adsorbției oxigenului pe suprafața semiconductorilor de de tip- n și tip- p este prezentat în Figura 1.9, unde Φ și χ reprezintă lucrul de ieșire și afinitatea electronilor în semiconductor, respectiv, iar E_{vac} , E_c și E_v reprezintă nivelul de vid, banda de conducție și de valență, respectiv. Deformarea benzilor energetice sub influența adsorbției oxigenului produce o barieră de potențial la suprafață qV_S [101, 102]:

$$V_S = \frac{q \cdot n_b}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot L_0^2 \quad (1.10)$$

unde L_0 - distanța de la care se încep a deforma benzile energetice [102].

Acoperirea suprafeței cu oxigen chemiadsorbit și concentrația n_s ca funcție de presiunea parțială a oxigenului este dată de relația [101, 102]:

$$\theta = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot n_b \cdot k_B \cdot T}{\alpha^2 \cdot [S_t]^2 \cdot q^2} \cdot \ln \frac{n_b}{n_s}} \quad (1.11)$$

Deoarece materialele sensibile (semiconductorul oxid) sunt de obicei policristaline și sunt formate din multe cristalite de diferite dimensiuni, fenomenul de transport a sarcinilor electrice este dominat de către efectele la interfața acestor cristalite. În cazul semiconductorului de tip- n conducția are loc prin nucleul conductiv al cristalitelor, iar formarea potențialelor de barieră între cristalite conduce la mărirea rezistivității, în timp ce în cazul semiconductorului oxidic de tip- p conducția are loc la suprafață prin regiunea stratului îmbogățit cu goluri [101, 102, 104]. Astfel formarea barierelor de potențial în cazul semiconductorilor de tip- n are o influență mai mare asupra conductibilității electrice (G_n) și este dată de relația [105]:

$$G_n = gq\mu_n n_b \exp\left(\frac{-qV_s}{kT}\right) = G_0 \cdot \exp\left(\frac{-qV_s}{kT}\right) = G_0 \exp\left(\frac{-q^2 n_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 n_b kT}\right) \quad (1.12)$$

unde g - o constantă care determină geometria cristalitelor, iar μ_n - mobilitatea electronilor. În rezultat, mărirea numărului de bariere de potențial (micșorarea mărimii cristalitelor) poate conduce la o sensibilitate mai înaltă la gaze [101, 105]:

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} = \exp\left(\frac{-q\Delta V_s}{2kT}\right) \quad (1.13)$$

unde ΔV_s modificarea barierei de potențial sub influența unui gaz reducător, iar R_{air} și R_{gas} sunt rezistențele în aer și sub influența gazului, respectiv.

După cum a fost menționat, în cazul semiconductorilor de tip- p , conductibilitatea electrică are loc la suprafața cristalitelor, astfel bariera de potențial nu are practic nici o influență asupra conductibilității electrice. Din această cauză semiconductorii de tip- p sunt considerați de a fi mai puțin sensibili la gaze în comparație cu cei de tip- n [106].

Concentrația medie a golurilor (\tilde{p}_s) în stratul de la suprafață îmbogățit cu goluri este dat de relația [102]:

$$\tilde{p}_s = \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} p_b \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) dx = \frac{p_b \sqrt{2}\lambda_D}{L_0} \left[1 - \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right)\right] \quad (1.14)$$

Iar conductibilitatea electrică (G_p) și răspunsul la gaz sunt date de relațiile [102, 107]:

$$G_p \approx \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \quad (1.15)$$

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = \exp\left(\frac{-q\Delta V_s}{2kT}\right) \quad (1.16)$$

Astfel răspunsul senzorilor pe bază de semiconductori de tip- p este egal cu aproximativ pătratul din răspunsul senzorilor pe bază de semiconductori de tip- n .

Modelul teoretic cantitativ realizat de Barsan și coautorii [107] precum și datele experimentale ale lui Wan și coautorii [108] au demonstrat că un rol important în mărirea răspunsului la gaz a semiconductorilor de tip- p este modul și aria efectivă de contact a

cristalitelor. Datele experimentale ale nanocristalitelor cubice de Cu_2O (cu o suprafață de contact relativ mare) în comparație cu cele sferice (care au o suprafață de contact mică) au demonstrat că cu cât mai mare este aria de contact cu atât mai mare va fi și răspunsul la gaz. Astfel morfologia și dimensiunile cristalitelor joacă un rol dominant. Dacă vom nota aria efectivă de contact prin D_C , iar diametrul cristalitelor prin D_G , răspunsul la gaz se poate exprima prin [107]:

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = \frac{\frac{L_0}{D_C} \exp\left(\frac{-qV_s}{2kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta\Phi}{2kT}\right) + \frac{1}{1 + \frac{L_0}{D_G} \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta\Phi}{2kT}\right)}}{\frac{L_0}{D_C} \cdot \exp\left(\frac{-qV_s}{2kT}\right) + \frac{1}{1 + \frac{L_D}{D_G} \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right)}}$$
 (1.17)

Astfel un factor L_0/D_C și L_0/D_G mai mare va conduce la un răspuns la gaz mai mare.

Însă prin mărirea suprafeței de contact scade porozitatea straturilor sensibile de cristalite [100, 108], ceea ce conduce la lipsa difuziei gazului în straturile inferioare apropiate de substrat și respectiv la un răspuns mai mic. Este pe larg acceptat că difuzia gazului printre materialele poroase depinde de mărimea porilor ceea ce implică diferite mecanisme de difuzie. În cazul porilor nanometrici (cu raza de la 1 nm la 100 nm) predomină difuzia Knudsen, în timp ce în cazul porilor mari predomină difuzia moleculară [100]. Constanta difuziei Knudsen (D_K) este dependentă de temperatură, raza porilor (r) și masa moleculară (M) a gazului difuzant [100]:

$$D_K = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$
 (1.18)

unde R - constanta gazului. În consecință, răspunsul la gaz (pentru n -tip) este dat de relația [100]:

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} = 1 + \frac{aC_{A,s}}{L\sqrt{k/D_k}} \tanh\left(L\sqrt{\frac{k}{D_k}}\right)$$
 (1.19)

unde $C_{A,s}$ - concentrația gazului la suprafața stratului poros, L - grosimea stratului poros, k - rata vitezei, iar a - constantă definită ca coeficientul sensibilității:

$$a = a_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
 (1.20)

unde a_0 este o constantă pre-exponențială, iar E_a este energia de activare a procesului.

În rezultat, prin mărirea diametrului cristalitelor obținem o difuzie mai bună a gazului (porozitate mai înaltă), însă mai puține bariere de contact (pentru *n*-tip) și o suprafață de contact mai mică (pentru *p*-tip). Iar prin micșorarea diametrului cristalitelor se mărește numărul barierelor de potențial și aria de contact, iar porozitatea scade. Ambele conduc la scăderea răspunsului. Astfel trebuie de cercetat experimental și de găsit parametri optimali ai nanocristalitelor pentru a obține un răspuns cât mai înalt pentru semiconductorii oxidici cercetați.

1.7. Concluzii la capitolul 1

1. În urma analizei literaturii și sistematizării celor expuse mai sus se poate menționa că au fost studiate metodele tehnologice de producere ale nanostructurilor de MoO₃, CuO și ZnO, particularitățile cristalografice, fizico-chimice și posibilitățile de aplicare. Au fost evidențiate problemele soluționate, precum și s-a constatat că cele existente în prezent pentru MoO₃, CuO și ZnO sunt durata lungă a proceselor tehnologice de creștere, temperaturile înalte de oxidare, precum și utilizarea echipamentului sofisticat, inclusiv a instalațiilor cu vid. Soluționarea problemelor descrise va oferi corelarea dintre proprietățile fizice funcționale și compoziția chimică, precum și posibilitatea diversificării domeniilor de aplicare a nanostructurilor date în special pentru nanodispozitive noi.

2. A fost realizată și prezentată o sinteză a studiilor proprietăților fizice și senzoriale ale semiconductorilor oxidici MoO₃, CuO și ZnO, precum și a diferitor morfologii ale acestor materiale nanostructurate. S-a constatat absența lucrărilor de studii sistematice privitor la senzori în bază de oxizi cu conductibilitatea electrică de tip-*p* care au o stabilitate mult mai înaltă în dispozitive.

3. Proprietățile senzoriale ale semiconductorilor oxidici, și în special ale MoO₃, CuO, Cu₂O și ZnO, prezintă interes pentru aplicații în dispozitive senzoriale multifuncționale, și în particular pentru detectarea vaporilor de etanol și H₂ gaz. A fost analizată posibilitatea de schimbare și control a selectivității senzorilor în dependență de tratamentul termic și doparea oxizilor în mod controlat cu impurități. S-a constatat absența lucrărilor privitor la senzori în bază de oxizi de cupru dopați cu zinc, care au o conductibilitate electrică de tip-*p* și care ar permite o stabilitate mult mai înaltă a nanomaterialului integrat în dispozitiv.

4. De asemenea, literatura științifică conținea informație incompletă privitor la influența tratamentului termic rapid asupra proprietăților fizice, structurale, morfologice și sensor ale peliculelor nanostructurate de CuO și Cu₂O.

5. Cu toate că semiconductorii oxidici sunt deja investigați pe scară largă în multe domenii, s-a constatat absența lucrărilor privitor la proprietățile fizico-chimice ale nanosenzorilor în bază de oxizi 1D CuO, MoO₃ și ZnO. Factorii expuși mai sus și datele experimentale ar influența

studiile teoretice fundamentale privitor la tematica nanodispozitivelor noi, fizica nanodispozitivelor cu semiconductori oxidici, dar și diversificarea aplicațiilor.

6. Analiza fizico-chimică avansată și caracterizarea proprietăților CuO, Cu₂O, MoO₃ și ZnO nanostructurați ar permite manipularea și controlul mai eficient pentru aplicații senzor.

7. Necesitatea identificării și elaborării modelelor analitice, mecanismelor senzor și fizicii nanosistemelor funcționale pentru nanosenzorii de gaze pe bază de semiconductori oxidici.

În baza celor expuse mai sus au fost formulate scopurile lucrării: lipsa de informație tehnică referitoare la aspectele tehnologice, servesc ca o motivare suplimentară pentru cercetarea și elaborarea proceselor tehnologice de sinteză și de integrare a materialelor nanostructurate de CuO, Cu₂O, MoO₃ și ZnO cu proprietăți morfologice, cristaline și electrice optime pentru senzori de gaze (H₂ și vapori de etanol). Elaborarea proceselor nanotehnologice cost-efective de creștere a nanostructurilor transferabile 1D, 2D și tri-dimensionale (3D) în bază de CuO, Cu₂O, MoO₃ și ZnO cu proprietăți fizico-chimice și electrice importante pentru senzori de gaze. Elaborarea procesului tehnologic de funcționalizare a suprafeței oxizilor nanostructurați. Identificarea mecanismelor de sesizare a gazelor de către materialele nanostructurate de CuO, MoO₃ și ZnO pure, dopate și funcționalizate. Elaborarea procesului tehnologic de integrare și de funcționalizare a rețelelor 3D de semiconductori oxidici pentru aplicații senzor. Furnizarea de contribuții la fizica aplicativă a semiconductoarelor oxidice prin extinderea bazei de date privind caracterizarea fizico-chimică a acestora folosind metode avansate, de mare acuratețe științifică, dar și identificarea aplicațiilor senzore (H₂ și vapori de etanol).

Pentru atingerea scopului propus au fost formulate următoarele probleme:

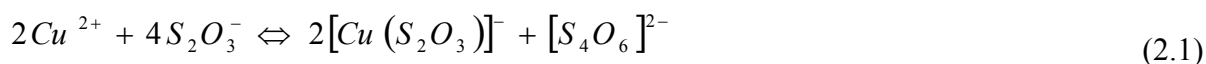
- Utilizarea tehnologiilor sintezei chimice din soluții (SCS) și a tratamentului termic rapid (RTA) pentru obținerea peliculelor nanostructurate de Cu₂O și CuO cu nano-heterojuncțiuni non-planare CuO/Cu₂O și investigarea proprietăților fizice și senzoriale la vapori de etanol și gazul de H₂.
- Doparea peliculelor nanostructurate de CuO și a nano-heterojuncțiunilor CuO/Cu₂O cu diferite impurități, Zn și Ag, în concentrații de până la 3 wt% (procente în greutate) pentru modificarea selectivității la gazul de H₂ datorită modificării dirijate a proprietăților electro-fizice, chimice și electrice.
- Identificarea procesului tehnologic de creștere a rețelelor din nanofire de CuO cu diametrul în jur de 50 – 100 nm prin oxidare termică, precum și integrate în senzori pentru detectarea eficientă a vaporilor de etanol cu un răspuns mai înalt.
- Elaborarea procedurilor tehnologice de obținere a nanostructurilor transferabile de MoO₃ de diferite dimensiuni pentru diversificarea aplicațiilor.

- Identificarea modalităților tehnologice de modificare a morfologiei nano-structurilor de MoO_3 prin controlul proceselor tehnologice, atât în stare nedopată, cât și dopată cu impurități.
- Cercetarea nanostructurilor transferabile de MoO_3 în calitate de senzori de gaze cu posibilitatea de modificare a selectivității și sensibilității prin controlul parametrilor fizici ale α - MoO_3 cristaline și prin ajustarea temperaturii de operare a dispozitivului.
- Utilizarea funcționalizării suprafeței nanostructurilor de MoO_3 pentru controlul și modificarea proprietăților senzoriale.
- Investigarea nanostructurilor de ZnO în calitate de senzori de gaze cu posibilitatea de modificare a selectivității și sensibilității.
- Utilizarea funcționalizării cu nanopuncte de metale nobile a suprafețelor rețelelor din nanostructuri de ZnO pentru modificarea proprietăților senzoriale.
- Doparea cu concentrații reduse ale atomilor de impurități (Ag) a nanofirelor de ZnO pentru modificarea controlată a proprietăților fizice și elaborarea senzorilor multifuncționali în bază de un nanofir.
- Caracterizarea și analiza proprietăților fizico-chimice ale peliculelor nanostructurate și ale nanostructurilor transferabile Q1D, 2D, 3D în bază de CuO , Cu_2O , MoO_3 și ZnO pure, dopate și cu funcționalizare a suprafeței identificând aplicații, în particular posibilități noi mai flexibile tehnologice de fabricare a senzorilor cu conductibilitatea electrică de tip-*p*.
- Identificarea și propunerea modelelor analitice noi, a mecanismelor senzor și fizicii nanosistemelor funcționale pentru nanosenzorii de gaze pe bază de semiconductori oxidici.

2. SINTEZA ȘI STUDIUL MICRO- ȘI NANO-STRUCTURILOR DE CuO

2.1. Sinteza și proprietățile peliculelor nanostructurate de CuO pure și dopate cu Zn

Creșterea sau sinteza din soluții chimice (SCS) a fost efectuată pentru depunerea peliculelor nanostructurate din dioxid de cupru (Cu_2O) pe substrat de sticlă ($76 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$). Substratul a fost curățat preventiv, iar apoi a fost sensibilizat cu o soluție de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ [109]. Reagenții inițiali pentru formarea soluției complexe sunt tiosulfatul de cupru folosit ca precursor cationic, pentahidrat de sulfat de cupru 1 M ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) și pentahidrat de tiosulfat de sodiu 1 M ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Toate soluțiile de reagenți chimici au fost de o puritate analitică fără nici o purificare ulterioară. Soluția de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a fost gradual adăugată la soluția de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ care a fost amestecată continuu cu un agitator magnetic până când soluția a devenit transparentă. Reacțiile implicate pot fi exprimate în termenii de echilibru chimic de complexare [110]:



În continuare, prin adăugarea unei cantități respective de apă deionizată (DI), soluția a fost diluată pentru a obține o concentrație de ioni de cupru de 0.1 M. Soluția complexă de anioni reprezintă 2 M de NaOH în apă deionizată. În timpul depunerii peliculelor nanostructurate de Cu_2O vasul ce conține soluția complexă de anioni a fost menținut la temperatura camerei, în timp ce vasul care conținea soluția de sulfat de cupru a fost menținut la temperatura de 80°C . Substratul de sticlă a fost introdus vertical în soluție folosind o sistemă automatizată de depunere pe bază de microprocesor, elaborată la Departamentul MIB a UTM special pentru depunerile SCS, care reprezintă un braț robotic articulată. Avantajul echipamentului dat fiind controlul cu precizie a procedurii de introducere a substratului și a timpului de menținere, ceea ce exclude erorile induse de factorul uman. Substratul curățat a fost montat cu ajutorul unor clește de Teflon atașate la brațul robotului. Datorită mișcărilor repetitive și de precizie ale brațului robotic, peliculele nanocristaline au fost depuse mult mai uniform în comparație cu metoda manuală de depunere. Toți acești factori permit sinteza înalt reproductibilă ale probelor și în cantități mai mari, iar procedeul tehnologic poate fi ușor extins la scară industrială. Un ciclu SCS de depunere a peliculelor nanostructurate de Cu_2O poate fi descris de următorii pași:

(1) introducerea substratului de sticlă în soluția de anioni (la 80°C) pentru adsorbția grupelor hidroxid (OH^-);

(2) introducerea substratului în soluția cu complex de cationi de Cu^+ pentru reacția cu grupele hidroxid.

(3) clătirea substratului pentru a înlătura produsele reacțiilor chimice de la suprafață.

Reacția rezultantă poate fi exprimată prin [110]:



Cationii de Cu^+ sunt formați prin echilibrul disociației complexe [110]:



În scopul controlului mai precis a grosimii peliculelor nanocristaline, a fost efectuat un număr definit de cicluri, în acord cu un grafic preliminar formulat. Doparea se realizează prin introducerea ionilor de zinc sau argint în soluția complexă. Concentrația se reglează după cantitatea de sulfat de zinc sau azotat de argint introdus în apa deionizată. După depunerea chimică SCS a peliculelor, se produce clătirea în apă deionizată și uscarea într-un flux fierbinte de aer ($\approx 150^\circ C$) timp de 1 min. Tratamentele termice post-depunere folosite sunt: tratarea termică rapidă (RTA) timp de 60 s și tratamentul termic convențional în sobă (TA sau CTA) timp de 30 min la diferite temperaturi în aer. Rezultatele obținute au fost prezentate în dependență de temperatura și durata tratamentului termic.

Morfologia suprafeței peliculelor nanocristaline din oxid de cupru pur în diferite faze cristaline (Cu_xO_y) și a celor dopate cu zinc $Cu_xZn_{1-x}O_y$ este prezentată în imaginile SEM din figura 2.1(a-d) pentru eșantioanele supuse tratamentului RTA (Cu_xO_y) și figura 2.1(e-h) pentru cele supuse tratamentului TA ($Cu_xZn_{1-x}O_y$), respectiv. Figura 2.1(a, e) ilustrează imaginile SEM pentru probele inițiale/netratate din oxid de cupru pur și dopat cu zinc $Cu_xZn_{1-x}O_y$. Straturile obținute sunt omogene și nanocristalitele acoperă substratul de sticlă într-un mod continuu, (vezi figura 2.1). Grosimea peliculelor nanocristaline a fost măsurată în secțiunea transversală cu ajutorul SEM și este de 0.8 μm . Imaginile SEM ale nanocristalelor în urma tratamentului termic rapid (RTA la $725^\circ C$, vezi figura 2.1(d)) sau termic convențional (TA la $650^\circ C$, vezi figura 2.1(h)) demonstrează prezența aglomerațiilor relativ largi ale particulelor/granulelor în comparație cu cele tratate la temperaturi mai joase (RTA la $525^\circ C - 625^\circ C$, (vezi figura 2.1(b, c))) și (TA la $400^\circ C - 550^\circ C$, (vezi figura 2.1f, g)).

Pentru nanomaterialul tratat prin metoda RTA la $525^\circ C$, morfologia peliculelor pare a fi mult mai uniformă (vezi figura 2.1(b)), iar diametrul nanoparticulelor este mai mic (de 20-40 nm).

Depunerile constau din granule bine împachetate de formă aproximativ triunghiulară a cristalelor (figura 2.1(b, f)). Cu creșterea temperaturii de tratare prin metoda RTA de la 525°C la 625°C – 725°C, se produce fuziunea granulelor rezultând în creșterea diametrului particulelor la aproximativ 100-200 nm cu o morfologie columnară (figura 2.1(c-d)). Efecte similare au fost observate și pentru peliculele nanostructurate tratate TA în urma majorării temperaturii de la 550°C la 650°C. Richthofen ș.a. [111] de asemenea au raportat creșterea columnară a peliculelor din oxid de cupru. Însă, o astfel de formă într-o direcție preferențială nu a fost observată în cazul probelor cercetate în teză. Distribuția cuasi-uniformă a granulelor doar sugerează un mecanism specific de nucleație/formare, iar orientarea non-preferențială ale granulelor demonstrează că creșterea este izotropică [112].

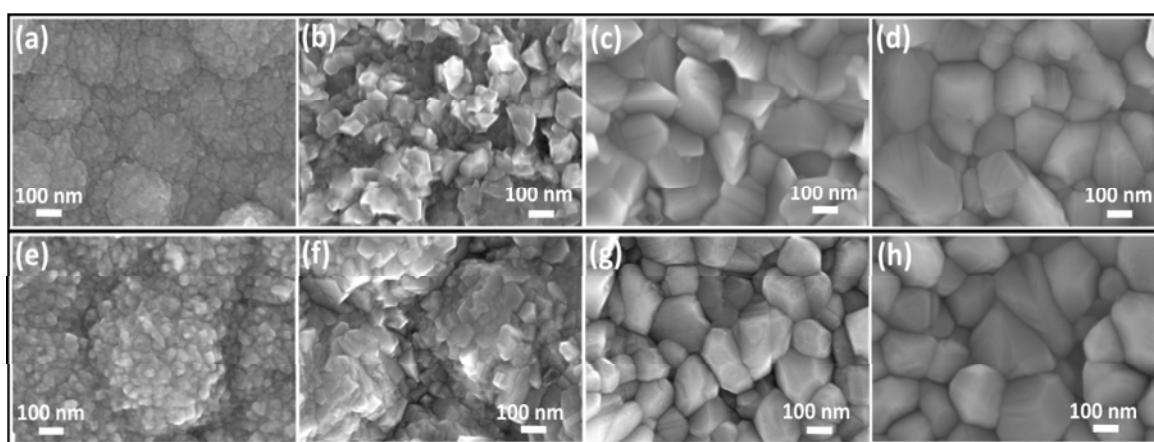


Fig. 2.1. Imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline din oxid de cupru: **(a)** inițiale; și tratate RTA timp de 60 s la: **(b)** 525°C; **(c)** 625°C; și **(d)** 725°C. Imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline din oxid de cupru dopate cu zinc: **(e)** inițiale; și tratate termic TA timp de 30 min la: **(f)** 400°C; **(g)** 550°C; și **(h)** 650°C.

Pentru examinarea morfologiei de suprafață a oxidului de cupru dopat cu Zn, $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_y$, sintetizat prin metoda SCS a fost folosit microscopul electronic cu baleiaj (SEM), iar imaginile respective sunt prezentate în figura 2.2, figura A.1.1 și figura A.1.2. În general, straturile nanocristaline/nanostructurate sunt omogene și acoperă continuu substratul de sticlă. Straturi cu insule largi nu sunt vizibile în peliculele sintetizate. Diferite concentrații ale dopantului Zn în oxidul de cupru au fost notate prin (#1 sau c1) – 1.9 wt% Zn, (#2 sau c2) – 2.7 wt% Zn; (#3 sau c3) – 3.0 wt% Zn în cazul probelor supuse tratamentului RTA, la fel și în cazul tratamentului TA avem notațiile (#1 sau c1) – 1.9 wt% Zn, (#2 sau c2) – 2.4 wt% Zn; (#3 sau c3) – 2.8 wt% Zn. Imaginile SEM ale peliculelor de oxidul de cupru dopat cu Zn cu concentrațiile #1, #2 și #3, respectiv sunt prezentate în figura 2.2(a-c).

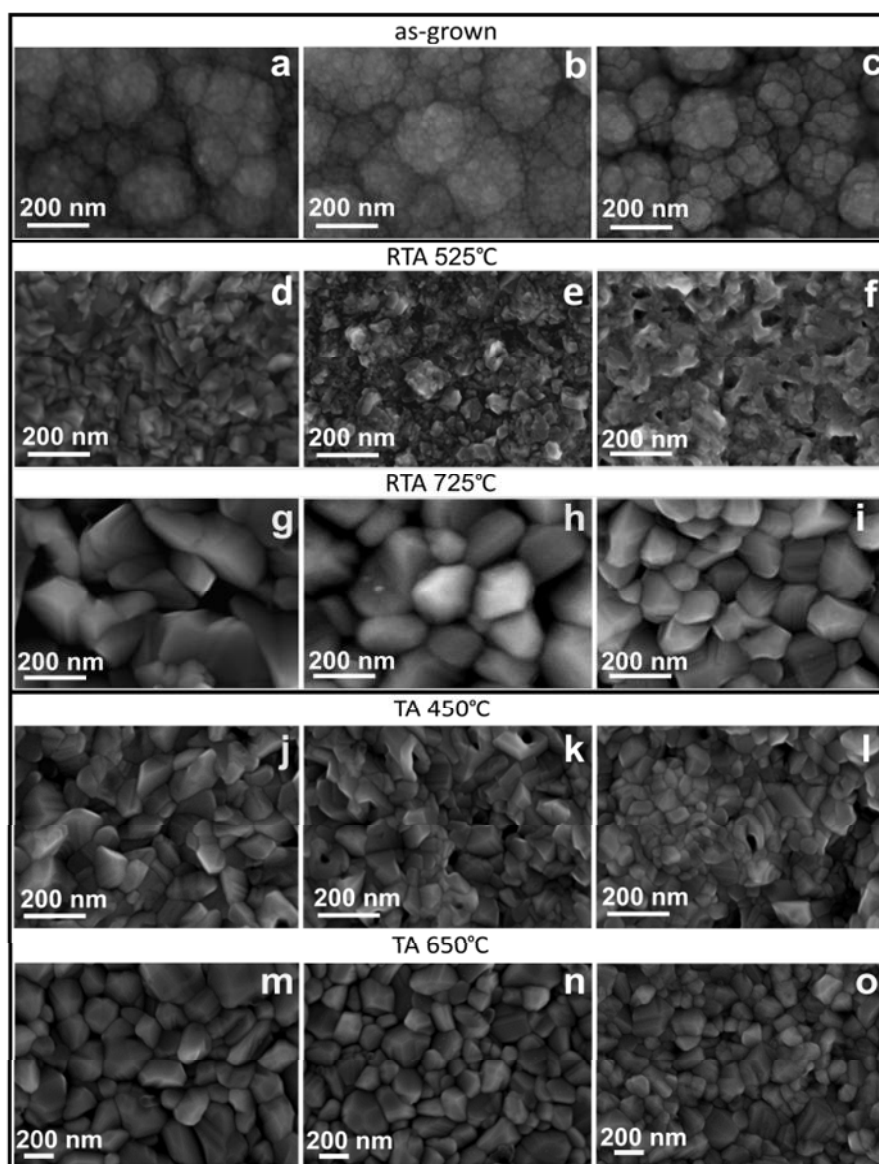


Fig. 2.2. Imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline din oxid de cupru dopat cu zinc: inițiale/ne-tratate cu concentrația: **(a)** – #1; **(b)** – #2; **(c)** – #3; tratate RTA la 525°C timp de 60 s cu concentrația de zinc: **(d)** – #1; **(e)** – #2; **(f)** – #3; tratate RTA la 725°C timp de 60 s cu concentrația de zinc: **(g)** – #1; **(h)** – #2; **(i)** – #3; tratate TA la 450°C timp de 30 min cu concentrația de zinc: **(j)** – #1; **(k)** – #2; **(l)** – #3; tratate TA la 650°C timp de 30 min cu concentrația de zinc: **(m)** – #1; **(n)** – #2; **(o)** – #3.

Imaginile SEM ale depunerilor CuO-Cu₂O pure se pot găsi în lucrarea [22]. Grosimea peliculelor a fost măsurată în secțiune cu ajutorul SEM și TEM, și corespunde la $\approx 1 \mu\text{m}$. Pentru peliculele subțiri în urma tratamentului RTA la 725°C (notate RTA725 în figura 2.2(g-i)) sau TA la 650°C (notate TA650, vezi figura 2.2(m-o) și figura A.1.1, figura A.1.2), se pot observa aglomerări relative mai largi de particule/cristalite în comparație cu peliculele tratate la temperaturi mai joase de 525°C (RTA525, vezi figura 2.2(d-f)) sau 450°C (TA450, vezi figura 2.2(j-l)).

Pentru probele supuse tratamentelor RTA525 și TA450, morfologia peliculelor este mult mai uniformă, iar mărimea particulelor este de 40 – 60 nm. Peliculele sunt compuse din nanocristalite bine împachetate (figura 2.2(d-f) și figura 2.2(j-l)).

Cu creșterea temperaturii tratamentului termic până la 650°C pentru tratamentul TA și la 725°C pentru RTA, se observă că are loc fuziunea cristalitelor (figura 2.3), rezultând în creșterea marginală a particulelor – cristalitelor, la aproximativ 120-200 nm cu o morfologie columnară (figura 2.2(g-i) și figura 2.2(m-o)). Figura 2.3 prezintă imaginea TEM ale peliculelor din oxid de cupru dopate cu Zn. Peliculele sunt compuse din acumulări de nanocristale, grosimea peliculelor este de 1 μm. Conform imaginilor TEM (figura 2.3), putem confirma că peliculele de CuO:Zn sunt poroase ceea ce este benefic pentru aplicații senzor. Au fost observați pori în probele de CuO:Zn, iar diametrul și lungimea tipică pentru nanocristalele din CuO:Zn este de aproximativ 50 nm și 200 nm, respectiv. Însă, o astfel de alungire a nanocristalelor în direcția de creștere preferențială nu a fost observată în procesul de creștere, precum a fost raportat anterior [113]. Distribuția aleatoare ale nanocristalelor în mărime sugerează un mecanism aleatoriu de nucleare/formare ale nanoparticulelor, astfel, creșterea este izotropică asemănător rezultatelor expuse în lucrarea [112].

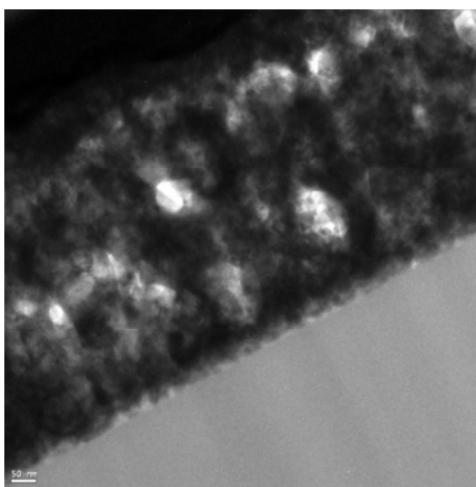


Fig. 2.3. Imaginea TEM a probelor CuO:Zn cu concentrația de Zn de 3.0 wt% tratate RTA.

Figura 2.4(a) demonstrează rezultatele măsurărilor XRD ale probelor de Cu₂O inițiale depuse pe sticlă (curba 1) și tratate termic rapid RTA timp de 60 s în aer la 525°C, 625°C și 725°C (curbele 2-4, respectiv). Stratul de oxid este dominat de faza de Cu₂O pentru probele inițiale netratate (curba 1 în figura 2.4(a, b)) sau tratate la 300°C - 450°C timp de 60 s, 300°C- 400°C timp de 5-10 min (nu este demonstrat aici). Vârful XRD de intensitate mai mare la $2\theta=36.4^\circ$ a fost indexat la planul cristalin (111) pentru faza de Cu₂O, iar vârfurile de la 2θ egal cu 29.6° , 42.3° ,

61.4°, 73.6° și 77.4° sunt de asemenea în acord cu datele pentru faza cubică Cu₂O (JCPDS No.05-0667, precum este prezentat în figura 2.4(a)).

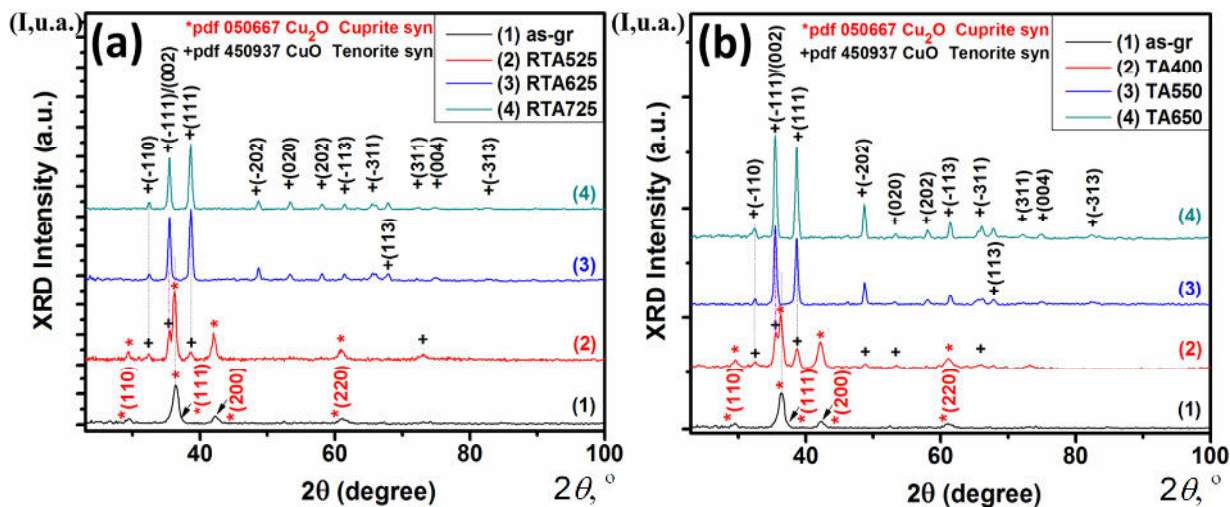


Fig. 2.4. Difracția de raze Röntgen XRD ale peliculelor nanocristaline din oxid de cupru: **(a)** inițiale și tratate termic rapid la 525°C, 625°C, 725°C timp de 60 s în aer; și **(b)** inițiale și tratate termic la 400°C, 550°C, 650°C timp de 30 min în aer, respectiv.

Rezultatele măsurărilor curbelor de difracție de raze X-Röntgen XRD ale probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s (figura 2.4(a), curba 2) indică prezența simultană a două faze cristaline, și anume a Cu₂O și a CuO. Pentru probele tratate RTA la 525°C timp de 60 s, faza majoritară este Cu₂O, în timp ce faza de CuO este prezentă pe suprafață în cantități mult mai mici. Cu toate că, vârfurile XRD caracteristice pentru CuO au o intensitate mai mică decât cele pentru Cu₂O (vezi figura 2.4(a-b), curba 2), lângă vârful cu cea mai mare intensitate de la $2\theta=35.5^\circ$ (-111)/(002) sunt două benzi la $2\theta=32.5^\circ$ și $2\theta=38.8^\circ$ care corespund planelor (-110) și (111) (vezi figura 2.4(a-b), curba 2-4) ale CuO monoclinic, respectiv. Prin creșterea temperaturii tratamentului RTA la 525°C timp de 60 s, apare o mixare a fazelor de Cu₂O și CuO, însă la 725°C timp de 60 s faza dominantă devine CuO, precum se poate observa în figura 2.4(a), curba 4 sau TA la 650°C timp de 30 min (vezi figura 2.4b, curba 4). Modificările în difractogramă trebuie atribuite reprocesării fazei cristaline de Cu₂O în urma tratamentului rapid RTA la 625°C. Se pot face concluzii că faza de Cu₂O s-a transformat treptat în faza CuO în urma tratamentului la temperaturi înalte. Compararea intensităților vârfurilor XRD respective ale probelor după tratamentul RTA la 525°C ilustrează că cantitatea de Cu₂O a scăzut semnificativ în urma tratamentului rapid la 625°C sau 725°C timp de 60 s (figura 2.4(a), curba 3-4). Toate vârfurile indexate pot fi atribuite fazei de CuO (conform cartei JCPDS No.45-0937, precum este

prezentat în [figura 2.4\(a-b\)](#), curbele 3-4). Se poate observa că cel mai intens vârf XRD este pentru planul (111) în cazul probelor tratate rapid RTA la 625°C sau 725°C și convențional TA la 550°C sau 650°C. Rezultatele XRD ale probelor tratate RTA la 625°C sau 725°C, precum și tratate TA la 550°C sau 650°C au demonstrat aceleași tendințe, însă cu diferite orientări preferențiale ale raportului (-1 1 1)/(1 1 1) precum se poate observa în [figura 2.4\(a-b\)](#). Efectele tratamentului RTA la 725°C timp de 60 s asupra structurilor de CuO:Zn au demonstrat aceleași tendințe și nu sunt demonstrate pentru a evita repetări. Se poate observa din [figura 2.4](#), că după tratament, vârfurile principale de difracție (-1 1 1) și (1 1 1) devin mai intense. Aceasta demonstrează, că o altă structură și orientare preferențială se poate petrece în straturile de CuO, coexistând împreună cu procesul de oxidare. Totuși, raportul intensităților acestor vârfuri de difracție (-1 1 1) și (1 1 1) sunt diferite pentru probele tratate TA sau RTA la 625°C sau 725°C. În cazul probelor tratate RTA la 625°C sau 725°C, vârful cu intensitatea cea mai mare este (1 1 1), însă în cazul probelor tratate TA cel mai intens este vârful pentru (-1 1 1). Vârfurile cu o intensitate mai mare sunt un indiciu al cristalinității înalte ale probelor.

În toate solidele cristaline, înconjurările de cupru divalent sunt întotdeauna foarte distorsionate de efecte Jahn–Teller puternice care deseori conduc la grupuri pătratice planare mult mai stabile [114]. În probele din oxid de cupru dopat cu Zn²⁺, când ionii de Cu²⁺ sunt substituiți (Zn²⁺), diferența de rază ionică [33] între Cu²⁺ ($r(\text{Cu}^{2+}) = 0.071 \text{ nm}$) și Zn²⁺ ($r(\text{Zn}^{2+}) = 0.074 \text{ nm}$), rezultă în deformarea rețelei CuO datorită modificării rețelei cristaline și cauzează dislocații și imperfecțiuni în structura cristalină monoclinică. Totodată, formula (Cu_xZn_{1-x}O_{1-i}, spre exemplu x = 0.03) indică că 3 wt% de atomi de Zn înlocuiesc atomii de cupru (Cu) pentru a menține neutralitatea de sarcină. Prin urmare, este rezonabil de sugerat că datorită cauzelor enunțate, probele dopate trebuie să prezinte o conductibilitate sporită, ceea ce va trebui de demonstrat prin date experimentale.

În [figura 2.5\(a\)](#) sunt prezentate rezultatele măsurărilor XRD, adică difractogramele probelor de Cu₂O ne-tratate (curba 1) și ale celor tratate (RTA525 la 525°C, 60 s, curbele 2-4), unde sunt prezente două faze cristaline (Cu₂O cubic și CuO monoclinic). Rezultatele demonstrează vârfuri XRD pentru ambele faze de Cu₂O și CuO ([figura 2.5\(a\)](#), curba 2-4). Totuși faza majoritară este Cu₂O deoarece formarea de CuO va fi foarte lentă pe suprafața straturilor de cuprite [113, 115, 116]. Compararea intensității vârfurilor respective ale probelor tratate RTA la 525°C ilustrează că cantitatea de Cu₂O mai mare decât cea a CuO ([figura 2.5a](#), curbele 2-4), în timp ce datele XRD pentru probele tratate TA650 și RTA725, demonstrează că toate vârfurile XRD prezente pot fi atribuite fazei cristaline CuO [33, 115] (JCPDS No.45-0937, precum este prezentat în [figura 2.5\(b\)](#), curbele 2-4).

Vârful XRD cu cea mai mare intensitate $2\theta=36.4^\circ$ poate fi indexat la planul cristalografic (111) al Cu_2O , iar vârfurile de la $2\theta=29.6^\circ$, 42.3° , 61.4° , 73.6° și 77.4° sunt de asemenea în conformitate cu modelul pentru faza cubică a Cu_2O [33, 115], cartela JCPDS No.05-0667, precum este prezentat în figura 2.5. Chiar și dacă vârful XRD caracteristic pentru CuO are o intensitate mai mică decât cel al Cu_2O , pe partea vârfului XRD cel mai proeminent sunt două benzi la $2\theta=35.5^\circ$ și 38.7° , care corespund planurilor (-111)/(002) și (111) (figura 2.5a, curbele 2-4) ale CuO monoclinic, respectiv. Schimbul spectrului poate fi atribuit reprocesării sau excluderii fazei de Cu_2O din probele tratate termic [115]. La fel este demonstrat și efectul tratamentului rapid RTA la 725°C timp de 60 s asupra structurilor de CuO dopate cu diferite concentrații de Zn (în figura 2.5b).

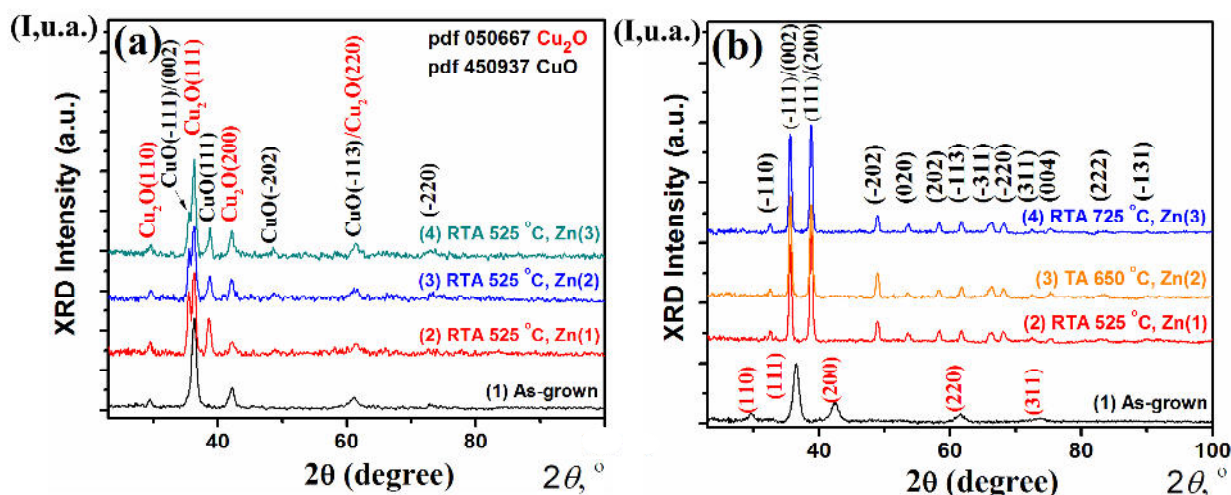


Fig. 2.5. Difractogramele XRD ale probelor $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_{1-i}$ ($x=0-3$ wt%): **(a)** inițiale (1) și tratate termic rapid la 525°C timp de 60 s în aer (2,3,4). Curbele 2,3,4 corespund diferitor concentrații c_1 , c_2 și c_3 de Zn în $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$; **(b)** inițiale (1) și tratate termic TA la 650°C timp de 30 min în aer (2,3,4), respectiv.

Diametrul mediu al cristalitelor a fost determinat folosind relația Debye - Scherrer pentru planele (-1 1 1) și (1 1 1) [33, 115]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.4)$$

unde λ - lungimea de undă a razelor X, θ - unghiul Bragg, D_{hkl} - diametrul mediu al nanocristalitelor, iar β - lățimea vârfului la jumate din intensitate (FWHM). Atunci când

datele sunt calculate conform vârfului XRD ce corespunde planului (-1 1 1) al CuO dopat cu Zn, diametrul rezultat al cristalitelor se primește 3.23 nm, 3.46, și 3.63 nm pentru probele dopate cu concentrația #1, #2 și #3, respectiv, în urma tratamentului RTA la 725 °C. Aceasta indică asupra faptului că peliculele nanostructurate din CuO sunt formate din multiple cristalite. Diametrul nanoparticulelor cristaline scade neesențial cu mărirea concentrației de Zn în oxidul de cupru. Aceasta poate fi determinată de mobilitatea ionică înaltă, energia de activare mică și a razei ionice mai mari a ionilor de Zn [116]. Datorită energiei mici de activare pentru ioni este mai ușor să se transfere din stările capcană în stările de nucleație în timpul creșterii cristalelor, formând astfel mărimi mai mari a cristalitelor [116]. Când valoarea diametrului nanoparticulelor se calculează conform vârfului ce corespunde planului (1 1 1) al CuO dopat cu Zn, valorile sunt 3.27 nm, 3.15, și 3.14 nm pentru probele cu concentrația #1, #2 și #3, respectiv. Trebuie de menționat că valorile FWHM ale vârfurilor au fost obținute cu ajutorul softului Rayflex [91].

Pentru probele tratate RTA525 mărimea nanoparticulelor cristaline pentru Cu₂O D_{111} este 2.43, 2.29 și 1.09 nm, și respectiv pentru concentrațiile #1, #2, #3. Similar ca și în cazul eşantioanelor descrise mai sus, aceasta indică asupra faptului că peliculele nanostructurate din CuO sunt formate din multiple cristalite de acest fel. Informația asupra proprietăților structurale ale peliculelor nanocristaline de CuO a fost obținută prin evaluarea tensiunii (ϵ), diametrului cristalitelor (D) și densității de dislocări (δ) din ecuațiile Williamson-Hall [117],

$$(\epsilon) = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2.5)$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (2.6)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2.7)$$

unde β - FWHM, iar θ - unghiul de difracție XRD.

Parametrii rețelei ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ pentru structura monoclinică) și volumul celulei unitare a CuO au fost calculate folosind următoarele relații [118]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (2.8)$$

$$V = abc \sin \beta \quad (2.9)$$

Parametrii structurali calculați ai peliculelor subțiri de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ au indicat schimbări nesemnificative. Din datele XRD ale $\text{CuO}:\text{Zn}$ nu au fost observate impurități detectabile, și parametrii celulei elementare diferă de cei pentru CuO pur (de ex: parametrul a crește, iar b descrește) confirmând că Zn a fost incorporat în rețeaua CuO , precum a fost raportat anterior [42]. Conform datelor XRD, nu sunt prezente vârfuri adiționale asociate la impurități de Zn , ceea ce sugerează că doparea cu Zn nu schimbă structura originală a CuO [42]. Astfel, se poate concluziona că ionii de Zn^{2+} sunt bine dispersați în rețeaua cristalină CuO [119]. Totodată, constantele rețelei cristaline au fost calculate folosind metoda rafinamentului de radical din celula unitară a programului. Parametri obținuți pentru probele dopate sunt $a = 4.6871 \text{ \AA}$, $b = 3.4252 \text{ \AA}$ și $c = 5.1333 \text{ \AA}$, iar volumul celulei unitare este 81.3110 \AA^3 . Constantele rețelei ale probelor dopate sunt puțin schimbate față de datele pentru CuO nedopat ($a = 4.6877 \text{ \AA}$, $b = 3.4266 \text{ \AA}$, $c = 5.1328 \text{ \AA}$, volumul celulei unitare = 81.2979 \AA^3) obținute în aceleași condiții. Se poate observa că lungimea ambelor axe a și c ale probelor dopate se îngustează, în timp ce pentru axa b se extinde odată cu doparea ionilor de Zn^{2+} în CuO , deoarece raza ionică a ionilor de Zn^{2+} (0.74 \AA) este mai mare ca cea a Cu^{2+} (0.71 \AA). Totuși, presupunem că ionii de Zn^{2+} sunt incorporați în rețeaua CuO și înlocuiesc ionii de Cu pentru a forma soluția solidă de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ cu concentrație relativ joasă a ionilor de Zn^{2+} ($x = 0.03$).

Intensitățile relative ale vârfurilor XRD sugerează că este o orientare a cristalitelor în probele cercetate [120]. Împreună cu creșterea temperaturii tratamentului termic a peliculelor de la 450°C la 650°C pentru TA și de la 525°C la 725°C pentru RTA, caracterul cristalin al CuO se îmbunătățește precum este indicat de creșterea intensității vârfurilor XRD. Totuși, cu majorarea în continuare a temperaturii tratamentului termic post-depunere, cristalinitatea începe să descrească.

Valorile deformării au fost calculate cu ec. (4) utilizând vârful corespunzător (1 1 1) al peliculelor $\text{CuO}:\text{Zn}$ -dopate, iar rezultatul: -0.077 , -0.094 , -0.112 respectiv, pentru probele dopate cu concentrațiile # 1, # 2, și # 3 după RTA la 725°C . Valorile de deformare sunt -0.149 , -0.265 , și -1.499 , respectiv, pentru probele dopate cu concentrațiile # 1, # 2, # 3 după RTA la 525°C semnul negativ indică faptul că este compresie prin natură.

Dislocațiile reprezintă imperfecțiunile în cristal asociate cu necoincidența rețelei într-o parte a cristalului. În cazul cercetat, densitatea de dislocații s-a observat că descrește cu creșterea concentrației de Zn . Analiza structurală ale peliculelor relevă că unghiul de difracție și valoarea d , corespunzătoare rețelei, se modifică nesemnificativ cu variația

concentrației de Zn. Modificările demonstrează apariția tensiunii în peliculele subțiri de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Cauza principală al creșterii mărimii cristalitelor este descreșterea valorii tensiunii. Descreșterea tensiunii indică asupra reducerii concentrației de imperfecțiuni în rețea și formarea peliculelor de o calitate înaltă [116].

Datele obținute prin XRD, a probelor de CuO:Zn confirmă o mică deformare a rețelei determinate de diferența razei ionice. Motivul ar fi legăturile mai scurte ale $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-O}$ din unitățile mai mici de $[\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{O}_4]$ prezente în nanomaterialul obținut și cercetat [33]. În figura 2.5(b), există o mică deplasare de ($\sim 0.03^\circ$) ale unghiului 2θ la valori mai mari ale vârfului (0 0 2) pentru probele de oxid de cupru dopate cu Zn în comparație cu cele pure.

Spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS) a fost folosită pentru investigările electronice și a compoziției chimice de suprafață a structurilor inițiale și tratate RTA. Măsurările XPS au fost efectuate înainte și după bombardamentul cu ioni de Ar (≈ 3 keV). La fel a fost efectuată și analiza de profil a structurilor. Pe suprafața inițială a probelor a fost detectat carbonul, hidrocarburi, dar și compuși carbonili ($\approx 20\text{-}30$ at%) de pe suprafață din mediul ambiant. Totuși, în urma procedurii de curățare (5-10 min, au fost eliminate câteva straturi atomice), iar carbonul fiind complet exclus și pot fi detectați doar Cu cu O_2 . De asemenea, câteva vârfuri mici pentru Ar^+ se pot găsi în spectrul în urma bombardării cu ioni, care va ajuta ulterior la corectările datorate încărcării de suprafață.

După cum a fost menționat anterior, două tipuri de probe au fost investigate prin metoda XPS, și anume: peliculele nanostructurate inițiale și cele tratate termic. Pentru a investiga starea de oxidare a cuprului au fost analizate regiunile ce corespund Cu-2p. Figura 2.6 reprezintă rezultatele XPS de rezoluție înaltă ale regiunii Cu-2p pentru probele netratate. Aici sunt prezentate suprafața inițială curba (a) și regiunea de volum în urma procedurii de curățare prin curba (b). În figura 2.6(a) se pot observa dubletele Cu-2p_{3/2} și Cu-2p_{1/2} separate la 19.9 eV pentru probele tipice cu suprafața inițială [121]. În general, oxidul de cupru poate exista în două faze, și anume, oxidul cupric (CuO) și oxidul cuprous (Cu₂O) [122]. Existența sateliților în spectru sugerează că cuprul există în starea de oxidare (II) (CuO) [123, 124].

Analiza detaliată a spectrului XPS a fost evaluată utilizând softul Casa XPS. Datorită structurii de dublet al vârfului Cu-2p peak, operațiunea de montaj a fost efectuată doar pentru Cu-2p_{3/2}. Prin deconvoluția spectrului XPS se poate observa vârful proeminent la valoarea de 932.6 eV, ce corespunde fazei cristaline a Cu₂O. Celelalte două componente (spectrul din stânga) de la vârful principal, localizat în jur de 934.3 eV și 935.4 eV, corespund fazei cristaline de CuO cu sateliții corespunzători la energii de legătură mai mari (la 941.6 eV și 944.0 eV, respectiv). Analiza cantitativă sugerează că raportul fazelor Cu₂O/CuO la suprafață este apropiat de 1:1 pentru probele inițiale nepulverizate adică “netratate” la suprafață.

Totuși, din figura 2.6(b) se poate observa că în urma curățirii/pulverizării suprafeței probelor inițiale, nu se mai observă vârfuri corespunzătoare pentru faza de CuO, iar sateliții respectivi au dispărut complet din spectrul cercetat. A fost detectată doar faza de Cu₂O, ceea ce se confirmă prin prezența vârfului de la 932.6 eV [121] și din raportul atomic relativ al concentrației de cupru și oxigen (Cu/O ≈ 2/1 (Cu=66.7%; O=33.3%) din spectrul întreg.

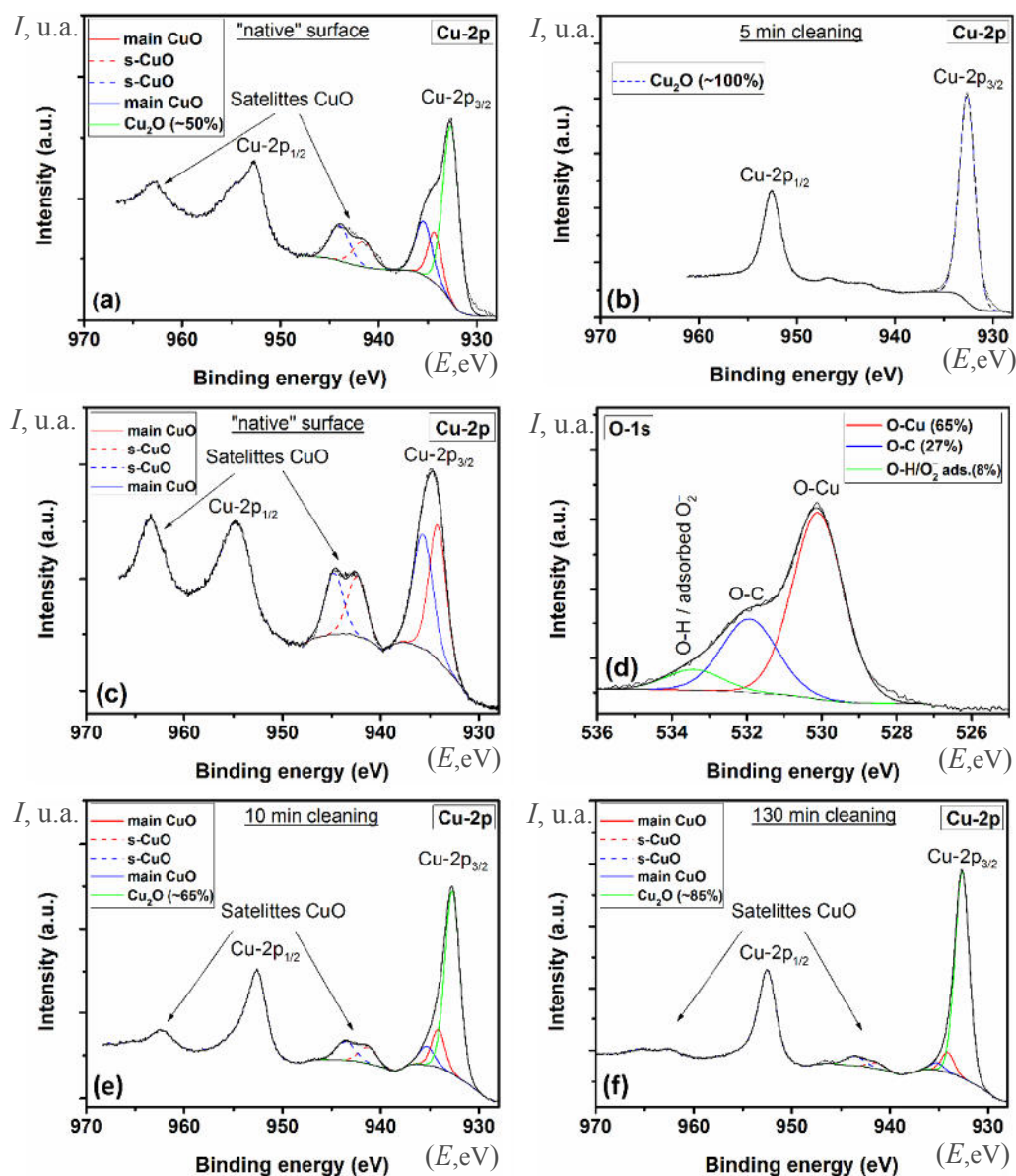


Fig. 2.6. Spectrele XPS de rezoluție înaltă ale regiunii Cu-2p pentru peliculele: (a) “netratate” la suprafață, adică inițială; (b) tratate/curățite timp de 5 min prin procedura de curățare cu ioni de Ar. Spectrele XPS de rezoluție înaltă pentru: (c) Cu-2p; și (d) O-1s obținute de la probele “netratate” în urma tratării termice; (e), (f): nivelul Cu-2p în urma pulverizării suprafeței timp de 10 min (≈ 2 nm) și timp de 130 min (≈ 25 -30 nm), respectiv.

În urma tratamentului RTA la 525°C au fost observate diferite structuri (figura 2.6(c)). În cazul dat, vârful principal și sateliții au fost supuși deconvoluției în două componente. Vârful de la 934.2 eV este atribuit legăturilor covalente ale Cu^{2+} în faza de CuO, iar vârful de la 935.7 eV este atribuit legăturilor ionice ale Cu^{2+} [124]. Sateliții corespunzători au fost detectați la 942.4 eV și 944.7 eV, respectiv. Raportul ariei totale a vârfului ($\text{Cu-2p}_{3/2}$) la aria sateliților corespunzători este în jur de 1.8-1.9, ceea ce este în acord cu datele din literatură pentru faza de CuO [123]. De asemenea, conform raportului atomic întreg al atomilor de Cu și O se determină: $\text{Cu/O} \approx 1$. De aceea, conform rezultatelor obținute anterior se pot face concluzii că suprafața probelor netratate și supuse tratamentului termic reprezintă faza CuO.

Pentru a cerceta mai detaliat proprietățile suprafeței, a fost analizat și vârful pentru O-1s. Figura 2.6(d) demonstrează deconvoluția spectrului XPS al regiunii O-1s pentru probele inițiale netratate. Vârful localizat la 530.1 eV se poate atribui oxigenului din rețea, iar vârful de la 531.9 eV se poate atribui la O-C, precum și pentru oxigenul adsorbit la suprafață [125]. Vârfurile de intensitate mică care sunt situate la 533.4 eV se pot atribui O-H sau/și oxigenului adsorbit la suprafață [124, 125].

Deoarece ambii semiconductori oxidici, CuO și Cu_2O , sunt de tipul $-p$, mecanismul de detectare a gazelor este atribuit efectelor de suprafață, ceea ce include următoarele reacții: adsorbția–oxidarea–desorbția [53]. Prezența oxigenului adsorbit pe suprafață este benefic pentru îmbunătățirea proprietăților de senzor.

Cu scopul de a analiza schimbarea gradului structurii peliculei nanocritaline (schimbarea stării de oxidare de la suprafață spre partea centrală a nanocristalelor), a fost utilizată curățirea cu ioni de Argon. Rezoluția înaltă a spectrului XPS pentru Cu-2p obținută imediat după procedura de curățire timp de 10 min și 130 min, respectiv, este demonstrată în figura 2.6(e,f). Prin deconvoluție se poate observa că vârful predominant este situat la 932.6 eV, ce corespunde fazei de Cu_2O . Totuși, prezența sateliților indică clar prezenta fazei CuO în pelicula nanostructurată. Luând în considerație aria sateliților poate fi estimată cantitatea de Cu_2O [123]. Creșterea concentrației de Cu_2O de-a lungul profilului în adâncime indică asupra unei structuri gradate a peliculei de-a lungul a zeci de nanometri. A fost observată transformarea fazei cristaline a oxidului pur de la CuO pe suprafața nanocristalelor la faza mixtă de CuO/ Cu_2O în volumul peliculei. Totuși, trebuie de luat în considerație efectele preferențiale ale pulverizării suprafeței oxidizilor în cazul bombardamentului cu ioni de Ar, ce sunt descrise foarte amănunțit în literatură [126]. În cazul dat particular, fenomenul de pulverizare preferențială a oxigenului îndepărtat de către oxidul de cupru înseamnă că regiunea de tranziție (de la CuO la CuO/ Cu_2O) va fi mult mai subțire decât este în realitate. Însă, calitativ structura gradientului peliculei este încă în gama de zeci de nanometri.

2.2. Integrarea peliculelor nanostructurate din oxid de cupru în structuri senzori și cercetarea lor

Fluxul tehnologic pentru fabricarea dispozitivului senzorial în bază de pelicule nanocristaline de CuO, Cu₂O:Zn, CuO:Zn sau CuO:Zn/Cu₂O:Zn poate fi descris după cum urmează. **Figura 2.7** prezintă schematic fluxul tehnologic pentru fabricarea structurii sensorului de gaz simplificat folosit în experiențele date. În primul pas, prin metoda SCS pe substratul de sticlă la o temperatură relativ mică se depune pelicula de Cu₂O:Zn (**figura 2.7(a)**). În continuare, structura rezultantă este expusă tratamentului RTA sau TA pentru a forma Cu₂O:Zn, CuO:Zn sau CuO:Zn/Cu₂O:Zn pe substrat, precum și a controla morfologia și proprietățile lor electrice prin modificarea temperaturii de procesare (**figura 2.7(b)**). Procedee tehnologice similare au fost folosite și pentru fabricarea dispozitivului senzorial în bază de pelicule nanocristaline de CuO.

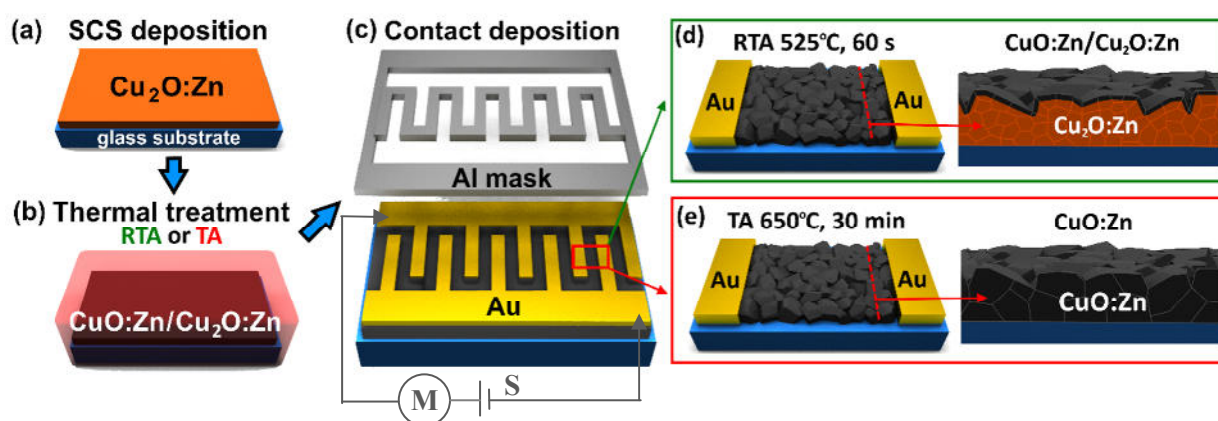


Fig. 2.7. Fluxul tehnologic pentru fabricarea structurilor senzorilor de gaz în bază de pelicule nanocristaline de CuO:Zn: **(a)** depunerea SCS; **(b)** tratamentul termic rapid RTA timp de 60 s sau convențional TA timp de 30 min; **(c)** depunerea contactelor de Au cu ajutorul unei măști cu o configurație meandru, măsurările electrice se efectuează de pe contactele de aur; **(d)** regiunile mărite ale senzorilor fabricați cu contacte de Au (pe bază de pelicule în urma tratamentului RTA) și ilustrarea regiunii transversale a peliculelor de oxid de cupru tratate RTA la 525°C în 60 s; **(e)** regiunea mărită a structurii sensorului cu contacte de Au și ilustrarea secțiunii transversale a peliculei tratate TA la 650°C timp de 30 min.

În ultimul pas tehnologic, contactele de aur (Au) sunt depuse prin pulverizarea în vid printr-o mască de Al cu configurația de tip meandru (distanța între contacte este de 1 mm) (**figura 2.7(c)**). Această geometrie permite de a menține impedanța sensorului scăzută, evitând problemele care apar la măsurări a impedanțelor înalte, totodată asigură suprafața maximă pentru ca senzorul să poată interacționa cu gazul mult mai eficient. [127] Grosimea stratului de Au fiind de 170 nm pe suprafața semiconductorului oxidic. În **figura 2.7(d)** și **figura 2.7(e)** sunt prezentate regiunile

mărite ale peliculelor din oxid de cupru cu contacte de Au tratate termic prin două metode diferite RTA sus și TA jos, respectiv.

În acord cu datele experimentale raportate la tema tezei [128] senzorii de CuO vor fi divizați în două mari categorii cu diferite mecanisme de sesizare a gazului de test. Primul tip este bazat pe nanocristalite de Cu₂O:Zn supuse tratamentelor termice TA la 400°C și RTA la 525°C, care produc formarea unei faze mixte de CuO:Zn/Cu₂O:Zn sub formă de heterostructuri non-planare la scară nanometrică (figura 2.7(d)) [128]. Diametrul nanocristalitelor este mai mic \approx 40-60 nm [128]. Un strat foarte subțire (\approx 10-20 nm) de CuO:Zn este format pe suprafața peliculelor nanocristaline, în timp ce la bază rămâne faza cristalină de Cu₂O:Zn. Al doilea tip include pelicule nanocristaline de Cu₂O:Zn tratate termic TA la temperaturi relativ mari de 650°C sau RTA la 725°C urmată de formarea unei singure faze cristaline de CuO:Zn (figura 2.7(e)). În acest caz diametrul nanocristalitelor este de aproximativ 100-200 nm [128]. Mecanismul de sesizare la gaz al acestor două tipuri de structuri de senzori au fost propuse parțial în următoarele lucrări [10, 52, 128].

Pentru a măsura rezistența senzorilor pe bază de pelicule nanocristaline din oxid de cupru, tratate prin diferite regime, de asemenea pentru a obține contacte Ohmice au fost depuse pelicule de Au în formă de meandru, precum este descris mai sus (figura 2.7). Această operațiune este importantă pentru a exclude alte efecte de la interfața metal/semiconductor oxidic.

În figura 2.8 sunt prezentate curbele curent-tensiune și dependența rezistivității electrice în dependență de regimul tratamentului termic și cantitatea de Zn în oxidul de cupru. Factorii principali care influențează rezistivitatea electrică a probelor cercetate sunt efectele produse la interfața CuO/Cu₂O și diferențele de rezistență între fazele de CuO și Cu₂O. Probele de Cu₂O au demonstrat valori mai mari ale rezistivității în comparație cu probele de CuO obținute prin tratamentul termic TA la 650°C sau RTA la 725°C (vezi figura 2.8(d)). Aceste rezultate corespund cu datele publicate în lucrarea [110], dar și au fost descrise în lucrarea precedentă la tema tezei date [128]. Rezistivitatea probelor descrește împreună cu mărirea concentrației de Zn (vezi figura 2.8(d)) datorită formării centrelor acceptoare, precum a fost observat și examinat de Crețu ș.a. [128].

Rezistivitatea electrică a probelor cercetate descrește pentru ambele tipuri de tratamente termice odată cu mărirea temperaturii tratamentului datorită micșorării grosimii la bază a stratului de Cu₂O [10, 22, 129]. Prin majorarea temperaturii sau timpului de tratament grosimea stratului de CuO la suprafață devine mai mare și rezistența rezultantă a structurii senzor descrește, datorită rezistenței mai mici a CuO față de Cu₂O (vezi figura 2.8(d)).

Figura 2.8(a-c) arată caracteristica curent-tensiune a senzorilor fabricați cu contacte de Au. Toți senzorii elaborați posedă o caracteristică liniară. Formarea contactelor ohmice la interfața

Au/CuO a fost confirmată experimental și de către alte grupuri [129]. Figura 2.8(a) prezintă caracteristica curent-tensiune pentru probele de CuO dopate cu Zn cu diferite concentrații de Zn și tratate TA la 650°C timp de 30 min. Figura 2.8(b) și figura 2.8(c) prezintă caracteristicile curent-tensiune ale probelor din oxid de cupru dopate cu Zn (2.8-3.0 wt% Zn) pentru diferite temperaturi ale tratamentului TA sau RTA.

Cu scopul de a stabili linia izoelectrică pentru măsurările senzoriale, structurile senzoriale fabricate au fost plasate în camera de investigare la temperatura de operare necesară timp de 30 min înainte de expunerea la gazul de test. Datele raportate anterior în literatură au demonstrat o selectivitate și sensibilitate bună la vaporii de etanol pentru oxidul de cupru pur [10, 52]. Răspunsul la gaz va fi prezentat prin raportul $S = \Delta R/R_{\text{air}} \cdot 100\%$, unde $\Delta R = R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}$, R_{gas} și R_{air} sunt rezistențele sensorului la expunerea în gaz și aer, respectiv.

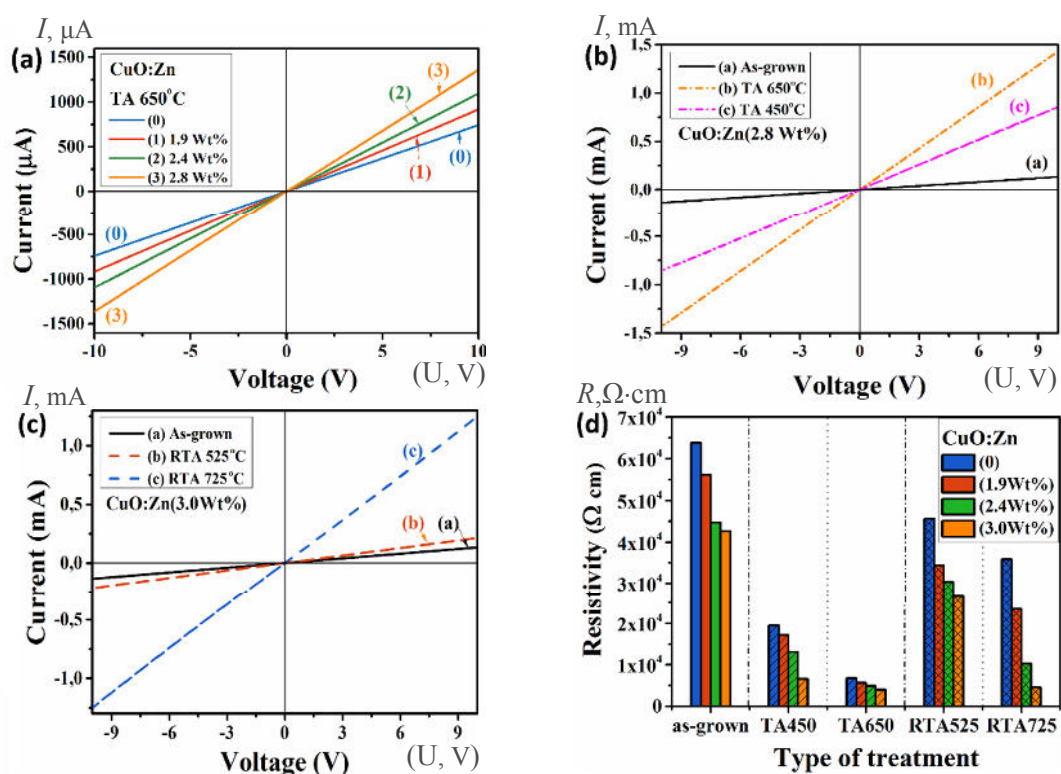


Fig. 2.8. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor senzor în bază de oxid de cupru tratate termic: (a) TA la 650°C timp de 30 min, cu diferite concentrații de Zn; (b) inițiale dopate cu Zn (2.8 wt%), apoi tratate TA la 450°C și 650°C timp de 30 min; (c) inițiale dopate cu Zn (3.0 wt%), apoi tratate RTA la 525°C și 725°C timp de 60 s. (d) Rezistivitatea electrică a peliculelor nanocristaline din oxid de cupru față de tipul tratamentului și concentrația de dopant.

Figura 2.9 demonstrează răspunsul la diferite tipuri de gaze (100 ppm de H₂, CH₄ și vapori de etanol) pentru structurile de senzor pe bază de nanocristale de Cu_xO_y. În figura 2.9(a) este prezentat răspunsul la gaze în dependență de temperatura tratamentului termic TA măsurate la

temperatura optimală de operare (OPT) de 300°C (valoarea optimală a OPT a fost determinată din datele experimentale din figura 2.9(c)). Se poate observa că peliculele nanocristaline sunt destul de selective la vapori de etanol (figura 2.9(a)). Choi ș.a. [10] au observat că senzorii pe bază de CuO sunt mult mai selectivi la vapori de etanol decât la hidrogen. La fel și Zoolfakar ș.a. [52] au raportat fabricarea dispozitivelor senzore pe bază de pelicule nanostructurate de CuO capabile să detecteze vapori de etanol cu o concentrație de doar câțiva ppm la o temperatură de operare de 180°C. În cazul nostru, cel mai mare răspuns la vapori de etanol a fost observat la probele tratate TA la 400°C, cu răspunsul S_{EtOH} de 897%, ceea ce este semnificativ mai mare decât pentru probele inițiale ($S_{\text{EtOH}} \approx 141\%$), dar și mult mai mare decât în datele raportate anterior în literatură. Pentru seturile de probe tratate TA la 550°C și 650°C, răspunsul la vapori de etanol S_{EtOH} descrește gradual la $\approx 725\%$ și $\approx 637\%$, respectiv. Totuși, în cazul altor gaze răspunsul la fel descrește, indicând la răspunsul și selectivitatea îmbunătățită ale dispozitivelor cercetate. Pentru a evalua caracteristicile dispozitivelor elaborate, factorul de selectivitate a fost definit ca raportul răspunsului la vapori de etanol și la alte gaze de test (în cazul nostru, H_2 și CH_4), $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{H}_2}$ și $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{CH}_4}$. Pentru senzorii pe bază de pelicule netratate factorii de selectivitate sunt $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{H}_2} \approx 3$ și $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{CH}_4} \approx 2.75$, ceea ce clar demonstrează o selectivitate bună la vapori de etanol ale peliculelor de Cu_2O . În cazul probelor tratate TA la 400°C timp de 30 min factorii de selectivitate au fost îmbunătățiți până la $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{H}_2} \approx 8.8$ și $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{CH}_4} \approx 4.8$.

Pentru probele tratate RTA timp de 60 s (vezi figura 2.9(b)) temperatura optimală de operare (OPT) a fost micșorată la 275°C, în comparație cu cele tratate RTA (vezi figura 2.9(d)). Totuși răspunsul la vapori de etanol este puțin mai mic. Pentru senzorii în bază de probe tratate RTA la 525°C, 625°C și 725°C, răspunsul S_{EtOH} este de 852%, 637% și 528%, respectiv. În cazul tratamentului RTA a fost observată aceeași tendință de descreștere a răspunsului împreună cu creșterea temperaturii de tratament. Pe de altă parte, selectivitatea la vapori de etanol ale probelor tratate la 525°C a crescut până la $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{H}_2} \approx 12$ și $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{CH}_4} \approx 6.7$, ceea ce este mai mare decât în cazul probelor tratate termic TA la 400°C.

Inserările din figura 2.9(c, d) demonstrează datele experimentale ale răspunsului la vaporii de etanol pentru diferite concentrații (10 – 100 ppm) pentru senzorii pe bază de pelicule tratate TA la 400°C și RTA la 525°C măsurate la valorile temperaturii de operare OPT optime de 300°C și 275°C, respectiv. Răspunsul crește treptat împreună cu creșterea concentrației de vapori de etanol și este în acord cu alte date raportate pentru oxidul de cupru [4, 52].

Răspunsul mai mare al oxidului de cupru tratat termic la 400°C (TA) și tratat termic rapid la 525°C (RTA) este determinat de prezența fazelor mixte și anume a heterojuncțiunilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ [125], ceea ce contribuie ca mai multe specii de oxigen să fie adsorbite pe suprafață,

precum și datorită diametrului mai mic al nanocristalelor de oxid, deoarece raportul volum/suprafață la fel crește. Efectul ce cauzează descreșterea răspunsului la gaze datorită creșterii temperaturii de tratament se va examina în compartimentele următoare.

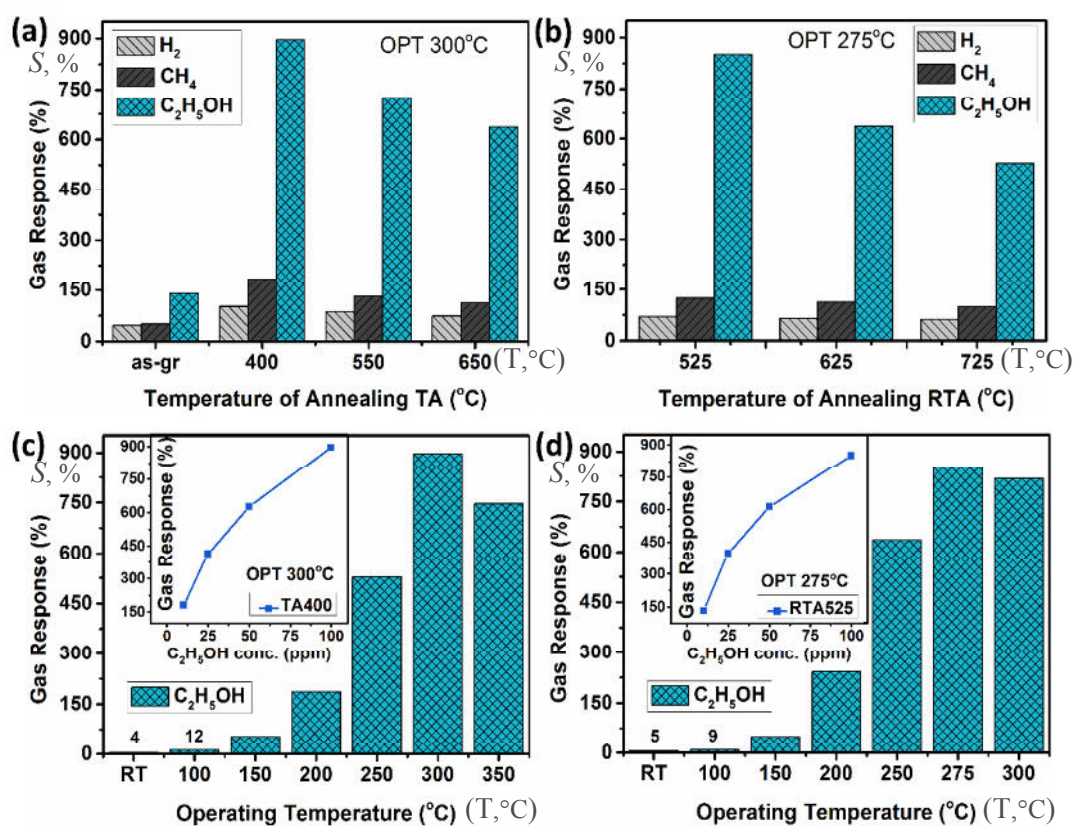


Fig. 2.9. Răspunsurile la gaze ale peliculelor de oxid de cupru nedopate în dependență de temperatura de tratament: **(a)** tratamentul termic în sobă (TA, 30 min) la temperatura de operare (OPT) de 300°C; **(b)** tratamentul termic rapid (RTA, 60 s) la OPT de 275°C. Răspunsurile la gaze ale peliculelor de oxid de cupru nedopat la vapori de etanol în dependență de valoarea OPT pentru probele tratate: **(c)** TA la 400°C timp de 30 min; **(d)** RTA la 525°C timp de 60 s. În inserările din (c) și (d) sunt demonstrate răspunsul la gaze pentru diferite concentrații de vapori de etanol, respectiv.

Conform figurii 2.10(a) se observă răspunsurile la gaz ale probelor de oxid de cupru dopat cu 2.8 - 3.0 wt% Zn la H₂ gaz și vapori de C₂H₅OH în dependență de regimul tratamentului termic: probe ne-tratate de Cu₂O, dar și tratate termic TA450 și TA650 dopate cu 2.8 wt% Zn la temperatura de operare (OPT) de 400°C, iar probele care conțin 3.0 wt% Zn au fost supuse RTA525 și RTA725 la OPT de 300°C. Probele ne-tratate dopate cu Zn au demonstrat un răspuns și selectivitate joasă la hidrogen, $S_{H_2} \approx 42\%$ și $S_{EtOH} \approx 23\%$, iar cu ajutorul tratamentului termic a fost posibil de îmbunătățit proprietățile senzoriale ale peliculelor nanostructurate. Cel

mai mare răspuns este în cazul tratamentului RTA la 525°C cu $S_{H_2} \approx 756\%$ și $S_{EtOH} \approx 79\%$, având o selectivitate înaltă față de gazul de hidrogen.

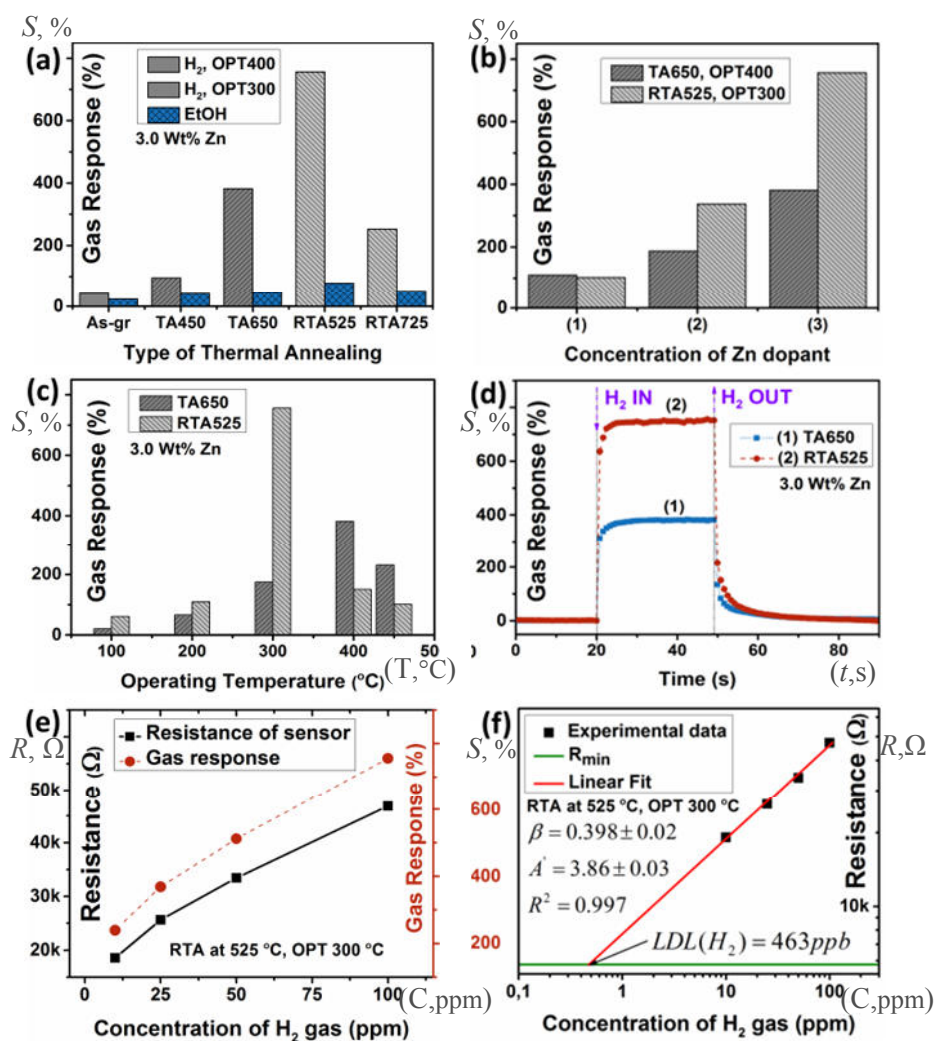


Fig. 2.10. (a) Răspunsurile la gaz ale structurilor din oxid de cupru dopate cu 2.8 - 3.0 wt% Zn în dependență de tipul tratamentului: inițiale/netratate Cu_2O (notate As-gr), tratate termic TA la 450°C (notate TA450) și la 650°C (TA650) studiate la temperatura de operare (OPT) de 400°C, RTA la 525°C (RTA525) și 725°C (RTA725) la OPT de 300°C. (b) Răspunsul față de H_2 gaz în dependență de concentrația de Zn, pentru structurile din oxid de cupru supuse la TA650 și RTA525. (c) Răspunsul la H_2 gaz în dependență de OPT ale structurilor din oxid de cupru dopate cu Zn (3). (d) Răspunsurile dinamice ale probelor TA650 (curba 1) și RTA525 (curba 2) în dependență de H_2 la OPT de 400°C și 300°C, respectiv. (e) Rezistența și răspunsul la gaz pentru structurile senzoriale în dependență de concentrația de H_2 pentru peliculele dopate cu Zn (3) supuse la RTA525 și cercetate la OPT de 300°C; (f) Estimarea valorii minime de detecție a gazului de H_2 folosind graficul de tip log față de log.

În continuare, vor fi prezentate rezultatele cercetărilor probelor doar cu cele mai bune regimuri termice de tratament, și anume tratate convențional TA650 și termic rapid RTA525,

datorită performanțelor senzoriale mai înalte ale nanostructurilor. [Figura 2.10\(b\)](#) prezintă răspunsul la hidrogen al oxidului de cupru față de concentrația de Zn, (1) – 1.9 wt% Zn; (2) – 2.7 wt% Zn; (3) – 3.0 wt% Zn în cazul tratamentului RTA și (1) – 1.9 wt% Zn; (2) – 2.4 wt% Zn; (3) – 2.8 wt% Zn în cazul tratamentului termic convențional TA. Este evident că răspunsul la gaz crește odată cu majorarea concentrației de Zn în peliculele nanocristaline din oxid de cupru pentru ambele tipuri de tratamente, ceea ce indică că factorul principal de creștere a răspunsului este doparea cu impurități.

De asemenea au fost cercetate temperaturile optime de lucru ale senzorilor fabricați. [Figura 2.10\(c\)](#) prezintă răspunsul la hidrogen față de valoarea OPT ale peliculelor dopate cu Zn (3). După cum se poate observa, în cazul tratamentului termic TA650 temperatura OPT este mai mare decât în cazul celui rapid RTA525, 400°C față de 300°C, respectiv. O valoare mai joasă a OPT este mult mai favorabilă pentru un consum mai mic al puterii încălzitoarelor senzorilor elaborați. Astfel, temperatura OPT este un parametru foarte important din punct de vedere industrial aplicativ pentru a reduce bugetul termic. Totuși, răspunsul la gaz și rapiditatea senzorilor este dependentă de valoarea temperaturii OPT [10, 52, 130]. La temperaturi mai joase de 200°C moleculele de hidrogen nu au energie termică necesară pentru a intra în reacție cu moleculele de oxigen adsorbite pe suprafața nanocristalitelor (O^{2-}), ceea ce conduce la o rată de reacție joasă și un răspuns mic la gaz [131]. La valori mai mari ale temperaturii OPT atomii de oxigen se adsorb pe suprafața nanocristalitelor din oxid de cupru [10, 52, 131]. În acest caz, energia termică este suficientă pentru a depăși bariera energiei de activare pentru reacția moleculelor de H_2 cu atomii de O_2 adsorbiți [52, 131].

În [figura 2.10\(d\)](#) este prezentat răspunsul dinamic al structurilor senzori în bază de oxid de cupru dopate cu 2.8 - 3.0 wt% Zn tratate TA650 și RTA525 față de hidrogen gaz la OPT la 400°C și 300°C, respectiv. Constantele de timp calculate pentru timpul de răspuns τ_r și timpul de recuperare τ_d (definite ca timpul necesar de a obține 90% din răspunsul total sau din timpul de a recupera până la 10% la linia izoelectrică inițială, respectiv) sunt $\tau_r \approx 1.9$ s și $\tau_d \approx 8.5$ s pentru TA650 la OPT de 400°C, în timp ce pentru RTA525 la valori mai joase a OPT este $\tau_r \approx 2.4$ s și $\tau_d \approx 6.9$ s, respectiv. Totuși, la aceleași temperaturi OPT probele cu pelicule nanocristaline tratate RTA sunt mai rapide, spre exemplu la 400°C valoarea $\tau_r \approx 1.4$ s și $\tau_d \approx 5.4$ s. În concluzia acestor date se poate spune că cel mai eficient regim termic de tratament al structurilor din oxid de cupru dopate pentru a obține un răspuns și o selectivitate mai înaltă este regimul RTA la 525°C timp de 60 s. Anume acest regim de tratament termic rapid și permite formarea nano-heterojoncțiilor non-planare în peliculele de oxid de cupru pure și în cele dopate cu Zn. În continuare vom atrage atenția deosebită anume probelor obținute datorită acestui regim

tehnologic elaborat. În figura 2.10(e) sunt prezentate rezultatele cercetării valorii rezistenței sensorului și a răspunsului la gazul de hidrogen (p_{H_2}) pentru probele din oxid de cupru dopate cu Zn(3) și tratate rapid RTA525 la OPT 300°C. După cum se poate observa, răspunsul se conformează legii exponențiale în dependență de concentrația de gaz $S_{H_2} \propto p_{H_2}^\beta$, unde β este panta pentru $\log R$ față de $\log p_{H_2}$ și este egal cu $\beta = 0.398$ (vezi figura 2.10(f)), calculat conform lucrării [10], ceea ce este în concordanță cu cele mai bune rezultate pentru oxidul de cupru [130]. Figura 2.10(f) prezintă estimarea limitei minime de detecție (LDL) calculată, folosind metoda raportată de Volanti ș.a. [130]. R_{\min} este definit ca:

$$R_{\min} = R_{\text{air}} + 3\sigma_0, \quad (2.10)$$

unde R_{air} este rezistența în aer înainte de expunerea la gazul de hidrogen la OPT de 300°C, iar σ_0 este deviația standard a sensorului în aer [130]. Cu scopul de a stabili rezistența sensorului și pentru calcularea valorii σ_0 , sensorul a fost plasat în camera de test la OPT de 300°C timp de 60 min, iar apoi în decursul următoarelor 60 min, înainte de expunerea la H_2 , au fost folosite la calcularea σ_0 . Astfel, $\sigma_0 = 5.43 \Omega$ și $R_{\min} = 5471 \Omega$. Parametrii obținuți prin tragerea tangentei pentru graficul \log față de \log sunt prezentate în figura 2.10(f). Valoarea LDL estimată este de aproximativ 0.5 ppm pentru H_2 gaz și este comparabil cu unele din cele mai bune valori raportate pentru oxidul de cupru [130]. Este important de menționat, că valoarea R_{\min} fiind relativ mică (de ordinul a k Ω) este foarte importantă pentru integrarea în dispozitivele electronice cu aplicații la detectarea gazelor. De obicei, pentru mărirea răspunsului la gaz în cazul senzorilor în bază de semiconductori oxidici de tip- n se folosește doparea cu acceptori care permit mărirea rezistenței senzorilor [4], până la valori foarte mari (în rangul de M Ω) [132]. În rezultat, în majoritatea cazurilor măsurările senzoriale se pot face doar în condiții de laborator cu instrumente de o precizie foarte înaltă. Astfel, integrarea a astfel de structuri în module de senzori este foarte problematică datorită necesității utilizării amplificatoarelor cu o impedanță de intrare foarte mare, în cazul când rezistența senzorilor este foarte mare, fapt care majorează costul final al senzorilor. În cazul cercetat în teză, valoarea respectivă este de ordinul a k Ω , deci poate contribui esențial la rezolvarea problemei respective. De asemenea, rapiditatea înaltă și răspunsul mare ale structurilor sensor elaborate în bază de pelicule nanocristaline din oxid de cupru cu o selectivitate înaltă la gazul de hidrogen au demonstrat un potențial foarte bun pentru fabricarea senzorilor stabili pentru H_2 . În baza analizei literaturii, un astfel de răspuns înalt și selectivitate înaltă la hidrogen al structurilor sensor elaborate în bază de semiconductori oxidici de tip- p nu au fost raportate. În cele mai multe cazuri, senzorii în bază de oxizi de tip- p demonstrează un răspuns mai înalt la vapori de etanol și compuși volatili COV, precum benzen, acetonă și toluen [4]. În figura 2.11(a) sunt prezentate rezultatele măsurării răspunsului senzorilor în bază de oxid

de cupru dopați cu 3.0 wt% Zn tratați RTA, iar în figura 2.11(b) sunt prezentate datele pentru senzorii tratați TA la 650°C timp de 30 min. Probele au fost studiate la diferite umidități relative de 30% RH și 90% RH.

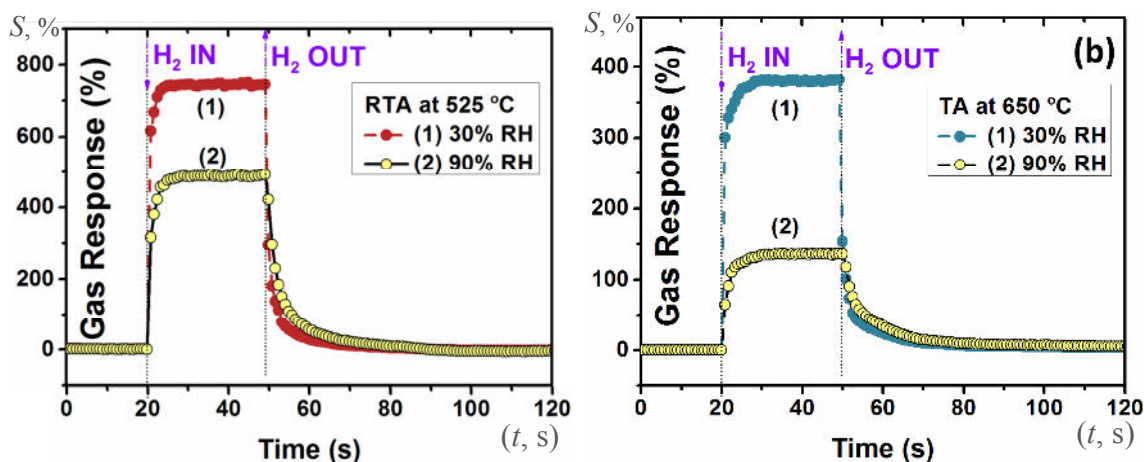


Fig. 2.11. Răspunsurile dinamice la gazul de hidrogen ale probelor în bază de oxid de cupru dopate cu 2.8-3.0 wt% Zn și tratate termic: **(a)** RTA525; și **(b)** TA650; cercetate la diferite umidități relative de 30 % RH și 90 % RH.

Stabilitatea de lungă durată ale senzorilor pe bază de oxid de cupru cu 2.8-3.0 wt% Zn tratate RTA525 timp de 60 s și TA650 timp de 30 min a fost analizată prin repetarea testului la gaz la 100 ppm de hidrogen timp de 60 de zile. Rezultatele sunt prezentate în figura 2.12.

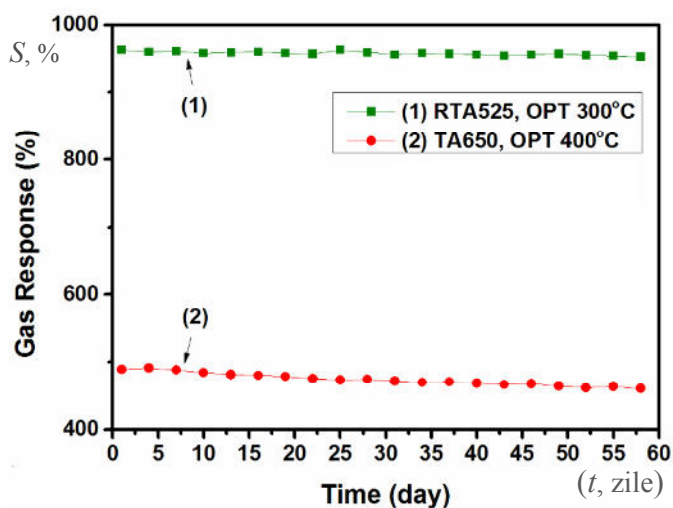


Fig. 2.12. Stabilitatea de lungă durată a senzorului pe bază de probe cu oxid de cupru cu 2.8-3.0 wt% Zn tratate: **(1)** RTA la 525°C timp de 30 min la temperatura de operare de 300°C și **(2)** TA la 650°C timp de 30 min la temperatura de operare 400°C la 100 ppm de hidrogen gaz.

Se poate observa că senzorii pe bază de RTA sunt mult mai constanți decât probele TA, probabil datorită temperaturii de operare mai mici (300°C pentru RTA față de 400°C pentru TA). Testele la gaze au fost efectuate la diferite valori RH pentru a cerceta efectul umidității relative în diapazonul 30% - 75% RH. Pentru acest scop, senzorii au fost menținuți într-un vas închis în mediu cu 75% RH la temperatura camerei timp de 15 zile, pentru a verifica stabilitate de lungă durată în atmosfera cu vapori de apă. [Figura 2.13\(a,b\)](#) arată răspunsul la gazul de hidrogen în atmosfere cu 30%, 75% RH și în 30% RH după 15 zile de menținere în 75% RH ale probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s dopate cu 1.9 wt% și 3.0 wt% Zn, respectiv.

După cum se poate observa, măsurările arată o repetabilitate bună și stabilitate excelentă pentru ambele cazuri, cu o mică descreștere în răspuns și timpul de recuperare, probabil datorită deteriorării capacităților senzoreice în atmosfera cu vapori de apă [\[133\]](#). Constantele de timp calculate pentru curbele de răspuns și recuperare sunt generalizate în [tabelul 2.1](#).

Totuși, răspunsul la gazul de hidrogen în 30% RH diferă față de cel din 75%, probabil datorită reacțiilor dintre gazul de hidrogen și vaporii de apă cu stratul sensibil al oxidului de cupru.[\[50\]](#) Pentru probele de oxid de cupru dopate mai puternic (cu 3.0 wt% Zn) descreșterea în răspuns este de $\approx 30\%$, în timp ce pentru probele dopate cu (1.9 wt%) descreșterea este mai mare $\approx 45\%$. După 15 zile de teste în atmosfera cu vapori de apă 75% RH, răspunsul la gaz a scăzut cu 20% și 7% pentru probele dopate cu 1.9 wt% și 3.9 wt%, respectiv.

[Tabelul 2.1](#). Compararea constantelor de timp pentru curbele de răspuns/recuperare pentru probele de oxid de cupru tratate RTA525 la H₂ (100 ppm) pentru diferite valori ale RH la temperatura de operare de 300°C.

	τ_{r1}	τ_{r2}	τ_{d1}	τ_{d2}
RH 30%	0.92	1.33	0.48	6.3
RH 75%	1.26	1.85	1.71	10.6
RH 30%, mai mult 15 zile 75%	1.05	1.42	2.5	18.8

Mai multe detalii pentru probele de CuO se pot găsi în lucrarea publicată la tema tezei.[\[22\]](#)

Astfel a fost demonstrată ridicarea stabilității la atmosfera cu vapori de apă al nanostructurilor de CuO prin doparea cu Zn, ceea ce este important pentru aplicațiile reale. Acest efect poate fi lămurit astfel: pentru probele dopate mai puternic cu Zn ([figura 2.13\(c\)](#)), modificarea rezistenței la expunerea în vapori (75% RH) este mai mică decât pentru probele dopate mai slab (1.24 vs. 1.88, respectiv). [\[49\]](#) Descreșterea în rezistență pentru probele în urma expunerii la vapori de apă

la temperatura camerei indică creșterea concentrației de adsorbții non-disociative cu efect donor (figura 2.13(c)) [134]:



Totuși, la temperatura de operare de 300°C o creștere în rezistență s-a observat la expunerea în vapori de apă (75% RH). Hübner ș. a. [50] a observat că la expunerea în vapori de apă concentrația ionilor de oxigen de la suprafața oxidului de cupru descrește prin eliberarea electronilor datorită formării grupelor de hidroxil terminal ($Cu_{Cu}^+ - OH^-$).

Ca rezultat grosimea stratului HAL va descrește, ceea ce va duce la creșterea rezistenței. Astfel, descreșterea valorii răspunsului la hidrogen (figura 2.13(a, b)) poate fi atribuită reducerii stărilor de suprafață a oxidului de cupru [50].

În figura A.1.3 sunt prezentate imagini SEM ale probelor de $Cu_xO:Ag$ după tratament termic rapid (RTA) la 525°C timp de 60 s. S-a observat vizual că în urma tratamentului termic rapid depunerea-oxidul pe sticlă își schimbă culoarea de la portocalie la neagră. În urma cercetărilor în instrumentul SEM se observă că pe suprafața peliculei nanostructurate s-au format mai multe tipuri de nanocristalite de oxid. Astfel putem afirma că în urma tratamentului termic rapid (RTA) s-a format o peliculă din nanocristalite care constituie o depunere de substratul din sticlă, în timp ce la suprafață s-a format o serie de aglomerații insulare de structuri de tip nano- și micro-panglică. Nanopanglicele au grosimea de aproximativ 100-200 nm și lungimea de până la 2 μm. În cazul tratamentului RTA, diametrul nanostructurilor variază într-o gamă de 50 - 300 nm, pe când lungimea nu depășește câțiva micrometri conform observațiilor experimentale.

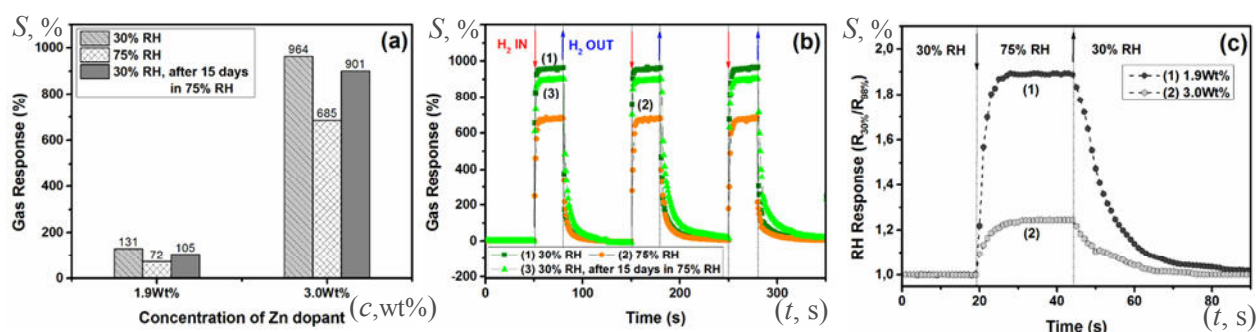


Fig. 2.13. (a) Răspunsul la hidrogen în 30% RH, 75% RH și 30% RH după 15 zile în 75% RH la temperatura de operare 300°C pentru probele dopate cu 1.9 wt% și 3.0 wt% Zn; **(b)** Răspunsul dinamic la hidrogen în 30% RH, 75% RH și după 15 zile în 75% RH pentru probele dopate cu 3.0 wt% Zn; **(c)** Răspunsul dinamic la RH pentru probele tratate RTA la 525°C timp de 60 s cu 1.9 wt% și 3.0 wt% Zn la temperatura camerei.

În figura A.1.4 sunt prezentate imaginile SEM ale depunerii de oxid de cupru nano-cristalite tratate termic (TA) la 450°C timp de 30 min. După cum se observă, pe suprafața depunerilor a avut loc creșterea în aglomerări pe ace unu-dimensionale (quasi-1D) ca nanostructuri oxidice. În cazul tratamentului TA diametrul nanostructurii nu variază în mod esențial, având valori într-un interval de 20 - 40 nm. Lungimea nanostructurilor nu depășește 200 nm.

În figura A.1.5 sunt prezentate difractogramele XRD ale probelor de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$ tratate termic rapid RTA la 525°C timp de 60 s. S-a observat că probele netratate posedă o fază cristalină de tip „cuprite” (Cu_2O) cu o structură cubică (grupa spațială: $Pn3m$; $a = 4,2685 \text{ \AA}$). Conform cartelei 050667, au fost identificate picurile ce aparțin planurilor cristalografice (111) și (200). În urma tratamentului rapid RTA la temperaturi mai mari de 525°C s-a observat apariția unei faze cristaline dominante de tenorite (CuO), figura A.1.5, cu o structură monoclinică (grupa spațială: C_{2h}^6-C2/c ; $a=4,6837 \text{ \AA}$, $b=3,4226 \text{ \AA}$, $c=5,1288 \text{ \AA}$, $\beta=99,54^\circ$). Conform cartelei 450937, au fost detectate vârfurile de difracție ce aparțin planurilor cristalografice (-111), (002), (111), (-202), (020), (-113), (-311), (-220), (-222) și în același timp au rămas prezente o serie de picuri ce aparțin fazei de cuprit (110), (111) și (200).

Astfel, putem face concluzia că la suprafața straturilor sau peliculelor nanostructurate de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$ s-a format o fază cristalină de $\text{CuO}:\text{Ag}$ cu o morfologie în formă de nanopanglici care este foarte atractivă pentru elaborarea ulterioară a nanosenzorilor și a altor nanodispozitive.

Picurile cele mai intense (cu intensitatea de ≈ 175 u.a.) corespund planului (111), ceea ce dovedește că suprafața straturilor sau peliculelor pe sticlă este formată din nanostructuri de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$, pe când $\text{CuO}:\text{Ag}$ formează aglomerații insulare de nanostructuri de tip panglică pe suprafața depunerii.

Pentru studierea răspunsului la gaze și a selectivității probelor de $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$, structurile senzor pe bază de nanostructuri au fost expuse la vapori de etanol (100 ppm), CH_4 (100 ppm) și H_2 (100 ppm) gaze. Răspunsul (S) față de gaze a probelor a fost calculat conform relației:

$$S \approx \left| \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \right| \quad (2.12)$$

unde R_{aer} reprezintă rezistența probei în aer, iar R_{gaz} reprezintă rezistența în urma expunerii acesteia la gaze de test.

În figura 2.14(a) este reprezentat răspunsul depunerilor sau peliculelor nanostructurate la aplicarea unei atmosfere de aer în amestec cu hidrogen gaz (100 ppm). Măsurătorile se efectuează la temperatura de operare de 400°C. Răspunsul structurilor senzor fiind de 120% cu timpul de răspuns de 40 s.

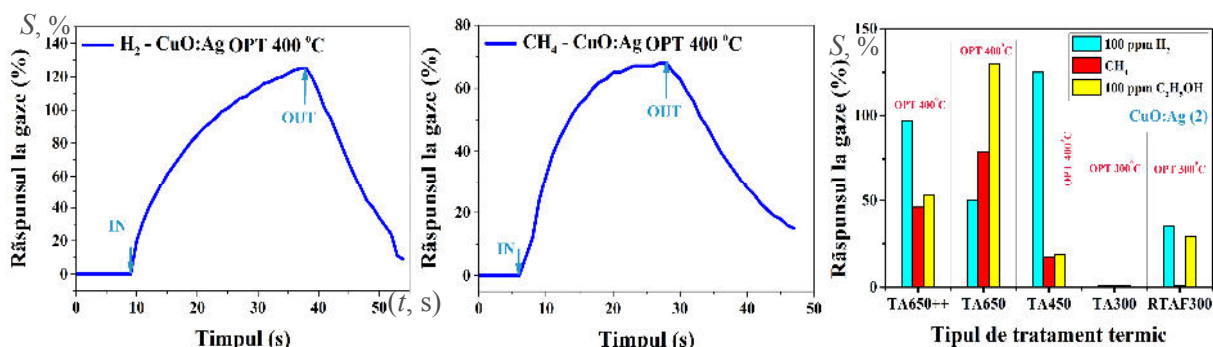


Fig. 2.14. (a) Răspunsul structurii senzor pe bază de CuO:Ag cu contacte de aluminiu față de hidrogen gaz la temperatura de operare de 400°C; **(b)** față de metan gaz la temperatura de operare de 400°C. **(c)** Graficul de bare ce indică comparările răspunsurilor senzorilor nanostructurați la trei tipuri de gaze pentru determinarea selectivității structurilor cercetate.

În figura 2.14(b) este reprezentat răspunsul față de gaze a peliculei nanostructurate din oxid de cupru la aplicarea unei atmosfere de aer în amestec cu metan gaz (100 ppm). Temperatura de operare a structurii senzor este de 400°C. Timpul de răspuns este de 30 s, însă răspunsul față de gaz este de doar 80% pentru aceste probe.

În figura 2.14(c) este reprezentat graficul de bare cu răspunsurile peliculelor nanostructurate din oxid de cupru obținute la diferite temperaturi de tratament. În special putem afirma că cel mai înalt răspuns la aplicarea unei atmosfere de hidrogen gaz, îl prezintă peliculele din oxid de cupru cercetate la temperatura de operare de 400°C. Se observă că prin modificarea temperaturii de tratament termic și a temperaturii de operare (300°C-400°C) este posibil de a obține structuri senzor cu o selectivitate foarte înaltă față de gaze.

În baza acestui nanomaterial din oxid de cupru dopat cu argint au fost elaborați senzori de gaze pe bază de straturi sau pelicule nanostructurate cu contacte electrice în formă de meandru. S-a demonstrat posibilitatea de control a răspunsului și selectivității senzorilor față de gaze prin modificarea temperaturii de tratament termic și a temperaturii de operare a structurii. S-a determinat echivalența suprafeței nanostructurate în urma tratamentului termic în sobă timp de 30 min la o temperatură de 450°C și a tratamentului termic rapid timp de 60 s la temperatura de 525°C. De asemenea, s-a demonstrat că pentru senzorii astfel obținuți, cel mai înalt răspuns la atmosfera de hidrogen gaz de 100 ppm este la temperatura de operare de 400°C cu o selectivitate față de alte tipuri de gaze cercetate.

2.3. Creșterea și cercetarea nanofirelor din oxid de cupru

Ca material inițial pentru sinteza rețelelor din nanofire de CuO am folosit micro-particule de Cu (99,9% de la Aldrich) cu diametrul de 5 - 20 μm . Sticla cu contacte de Au/Cr (170 nm/10 nm, pulverizate în vid) a folosită în calitate de substrat. Distanța între electrozi a fost de $\approx 100 \mu\text{m}$, iar mai multe detalii despre substrat se pot găsi în lucrarea precedentă [135, 136]. O picătură de etanol (50 μL) care conține micro-particule de Cu a fost plasată între contactele de Au/Cr folosind o micro-pipetă și apoi a fost uscată la 120 °C folosind o placă fierbinte. Structurile rezultante au fost expuse la procesul de oxidare termică într-o sobă electrică la temperaturile de 400 °C, 425 °C și 450 °C în aer timp de 5 ore. Rata de creștere a temperaturii a fost stabilită la 40 °C/min. În urma oxidării termice, structurile au fost lăsate în sobă să se răcească până la temperatura camerei în mod natural. Structurile rezultante au demonstrat o adezivitate bună la substrat și rezistă la un flux de aer până la câțiva litri pe minut.

În figura 2.15(a-c) și figura A.1.6 sunt prezentate imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu (vezi figura A.1.7(a)) oxidate la 400°C, 425°C și 450°C în decurs de 5 ore în aer. După cum se poate observa, la temperatură de oxidare la 425°C pe probă se formează nanostructuri într-o densitate înaltă din nanofire foarte subțiri cu o lungime de 15 μm și un diametru de 20 – 90 nm pe întreaga suprafață a micro-particulelor. Astfel, a fost format un număr mare de joncțiuni între nanofire, (vezi figura 2.15(b), figurile A.1.6(b, e) și A.1.7(d)) rezultând în performanțe senzoriale mai bune datorită barierelor de potențial apărute în calea curentului electric. Imaginile SEM ale unei singure micro-particule inițiale și apoi oxidate la 425°C sunt în figura A.1.7(b).

În figura A.1.7(c) din anexă se demonstrează raportul de aspect mare și densitatea nanofirelor de CuO pe întreaga suprafață a unei singure microparticule, care poate fi obținută prin procesul nanotehnologic propus în teză. De asemenea, au fost observate interconectările nanofirelor cu diametrul de până la 50 nm (vezi figura A.1.7(d)). La temperatura de oxidare de 400°C densitatea nanofirelor este mai joasă, iar diametrele lor variază între 20 – 80 nm, cu o lungime de până la 7 μm (vezi figura 2.15(a) și figura A.1.6(a, d)). Ca rezultat, este formată o cantitate mai mică de joncțiuni între nanofire (vezi figura 2.15(a)). Prin mărirea temperaturii de oxidare până la 450 °C, densitatea nanofirelor descrește esențial, conducând la creșterea de nanofire mai scurte și mai groase, cu o lungime de 1 – 5 μm și diametrul 100 – 300 nm (vezi figura 2.15(c) și figura A.1.5(c, f)). În consecință, eficiența formării rețelelor la oxidarea la 450°C descrește conducând la un număr minim de joncțiuni între nanofire (vezi figura 2.15(c)).

Astfel, temperatura optimală de oxidare trebuie ajustată pentru a controla morfologia unui singur nanofir, densitatea lor și probabilitatea de interconectare a rețelelor funcționale în acord cu alte rezultate din literatură [137, 138]. În acord cu rezultatele noastre experimentale, temperatura optimală de oxidare a fost determinată experimental de a fi în jur la 425°C timp de 5

ore. Totuși, în conformitate cu lucrările anterioare, temperatura optimă depinde de sursa inițială de Cu metallic, atmosfera de oxidare și durata de oxidare [138]. Cauza variației densității nanofirelor și al raportului de aspect ale nanofirelor se vor discuta în secția următoare.

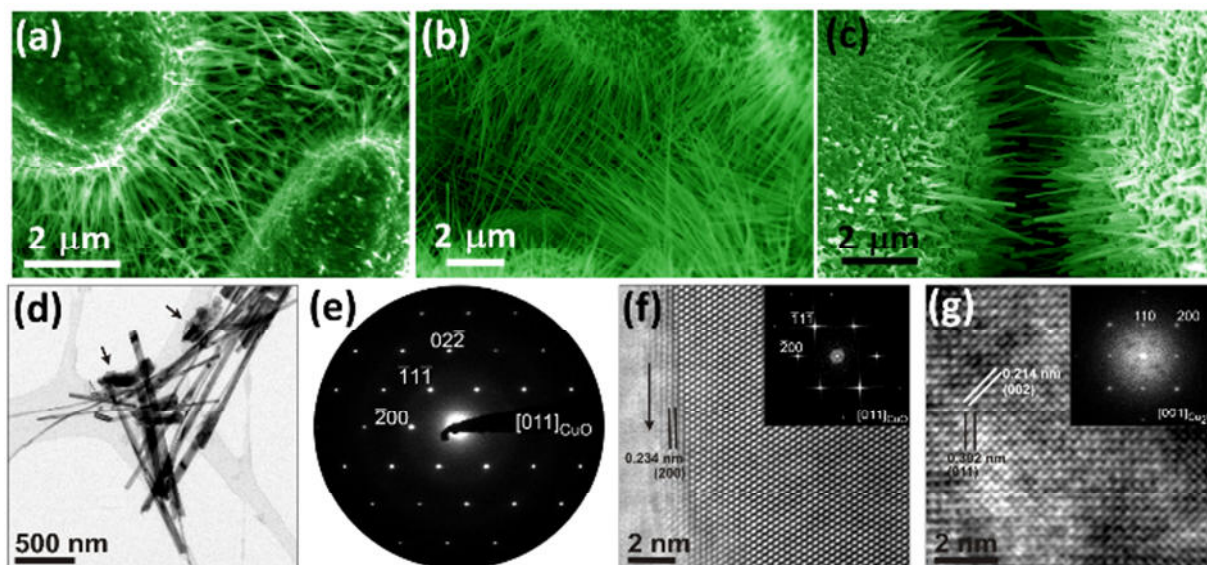


Fig. 2.15. Imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu oxidate timp de 5 ore la: **(a)** 400 °C; **(b)** 425 °C; și **(c)** 450 °C. **(d)** Imaginile TEM ale nanofirelor de CuO sintetizate la 425 °C. **(e)** Paternul PED, zona axei [011] al fazei de CuO; și **(f)** imaginile HRTEM respective ale nanofirului. **(g)** Imaginile HRTEM ale nanoparticulelor de Cu₂O, vezi săgețile în **(d)**.

Figura 2.15(d) prezintă imaginile măsurărilor obținute la microscopului electronic de transmisie (TEM) ale nanofirelor de CuO preparate pe un suport de carbon. Dimensiunile acestor nanofire sunt de aproximativ 1-3 μm în lungime și 30-100 nm în diametru. Adicional, nanocristalele care nu sunt 1D (vezi săgețile) sunt plasate în continuare la fire. Spectrometria cu pierdere de energie a electronilor (EEL electron energy-loss) a fost aplicată în mod de scanare pentru a primi informație exactă despre compoziția oxidului (vezi **figura A.1.9**). Rezultatele demonstrează corelații bune cu faza de CuO cât și cu faza de Cu₂O. Paternul de difracție cu precizie a electronilor (PED) (**figura 2.15(e)**) măsurat de pe un nanofir de CuO cu diametrul de aproximativ ≈ 35 nm în zona de orientare [011] indică că nanofirul este monocristalin cu structura monoclinică (C2/c). Micro-imaginile de rezoluție înaltă (HR) TEM corespunzătoare (**figura 2.15(f)**) și transformata rapidă Fourier (FFT) confirm natura monocristalină a materialului obținut. Direcția de creștere este paralelă la planul (200), dedusă din spațiul interplanar de 0.234 nm. Totuși, nanostructurile obținute sunt, în general, caracterizate de defecte planare de cuplare, extinse de-a lungul direcției de creștere a firului. Firele cu o singură limită de cuplare se pot observa la fel ca și cuplarea polisintetică, care este bine cunoscută pentru sistema CuO [139]. Imaginile HRTEM (**figura 2.15(g)**) cu FFT asociate se pot atribui fazei de Cu₂O

($Pn-3m$) ale nanoparticulelor (menționate cu săgeți în figura 2.15(d)). Faza Cu_2O este obținută ca un pas premergător în sinteza nanofirelor din CuO prin oxidarea termică a particulelor de Cu în aer, precum și va fi descrisă în continuare.

Figura 2.16 prezintă schema de obținere a structurii senzorului de gaz. Pentru simplitate este demonstrată doar un singur strat de micro-particule. Nanofirele din CuO interconectate au fost sintetizate pe un substrat de sticlă cu contacte din Au/Cr (170 nm/10 nm, pulverizate în vid) printr-o simplă oxidare termică [140]. Distanța între electrozi a fost de $\approx 100 \mu m$. Diametrul micro-particulelor din Cu este de 5 – 20 μm (vezi figura 2.16(a)) și au fost dispersate în etanol pentru a servi ca material sursă pentru sinteza rețelelor de nanofire. Tratamentul termic a fost efectuat la diferite temperaturi cu o durată de 5 ore în aer (vezi figura 2.16(b)). Morfologia rezultantă reprezintă o rețea de micro-particule pe care au crescut nanofirele din CuO interconectate (vezi figura 2.16(c)). Astfel, avantajul principal al microparticulelor de Cu în comparație cu foliile de Cu , des utilizate pentru sinteza matricelor din nanofire de CuO , este capacitatea de a sintetiza nanofire interconectate. În acest caz, curentul curge prin nanofire formând structura senzorului.

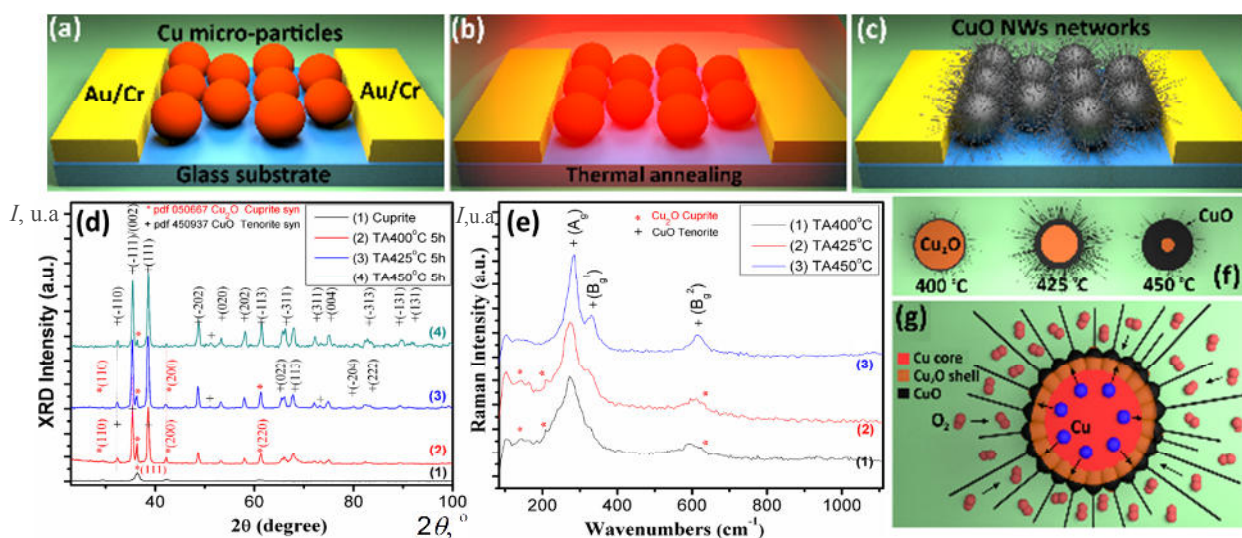


Fig. 2.16. Ilustrarea schematică al obținerii senzorilor în bază de rețele de nanofire de CuO :

- (a) în primul pas micro-particulele de Cu sunt dispersate pe substratul de sticlă care deja are contacte electrice din Au/Cr ; (b) În al doilea pas este aplicată oxidarea termică (400 °C – 450 °C) timp de 5 ore în aer; (c) ilustrarea micro-particulelor oxidate acoperite cu nanofire de CuO . (d, e) Datele XRD și micro-Raman ale probelor oxidate la diferite temperaturi timp de 5 ore, respectiv. (f) Ilustrarea schematică a structurii interne ale micro-particulelor oxidate la diferite temperaturi. (g) Mecanismul identificat de creștere al nanofirelor de CuO bazat pe mecanismul de acumulare al tensiunii mecanice și difuzia ionilor de Cu .

Calea de curgere a curentului este afectată de gazul ambiant care modifică răspunsul. Dependența curent-tensiune a senzorului pe bază de rețele din CuO nanofire (sintetizate la 425°C) sunt prezentate în [figura A.1.10](#) demonstrând o dependență quasi-lineară, ceea ce indică formarea joncțiunilor la frontierele dintre nanofire și microparticulele din CuO/Cu₂O [141]. Măsurările XRD au fost folosite pentru analiza structurii cristaline ale micro-particulelor oxidate. [Figura 2.16\(d\)](#) demonstrează difractogramele XRD ale micro-particulelor de Cu oxidate la 400°C, 425°C și 450°C în aer timp de 5 ore. Rezultatele demonstrează că în toate probele se pot identifica vârfuri XRD pentru fazele de Cu₂O și CuO, însă într-un raport diferit, care depinde de temperatură. Astfel, pentru probele crescute la 400°C faza dominantă este Cu₂O, și prin creșterea în continuare a temperaturii oxidării, faza de CuO devine tot mai predominantă. Compararea vârfurilor respective pentru proba sintetizată la 450°C ilustrează că cantitatea de Cu₂O descrește la minimum (vezi [figura 2.16\(d\)](#)). Toate vârfurile detectate se pot atribui la faza de Cu₂O (JCPDS No.05-0667) și CuO (JCPDS No.45-0937). Vârfurile care corespund Cu metalic nu au fost observate în probele oxidate, demonstrând că micro-particulele de Cu sunt complet oxidate (vezi [figura 2.16\(d\)](#)). Se poate deduce că Cu inițial a fost gradual oxidat în Cu₂O și ulterior, în faza cristalină de CuO, ceea ce este în corespundere cu mecanismul de oxidare al Cu metalic [137, 138, 140].

Coexistența ambelor faze de Cu₂O și CuO în probele oxidate a fost de asemenea confirmată și de măsurările micro-Raman (vezi [figura 2.16\(e\)](#)). Datorită sensibilității înalte ale spectroscopiei micro-Raman, această tehnică poate fi cu succes aplicată pentru investigările de suprafață a nanomaterialelor. Vârfurile intense atribuite fazei de CuO indică formarea fazei de CuO pe suprafața Cu₂O (vezi [figura 2.16\(e\)](#)), indicând că micro-particulele au o structură miez-înveliș (CuO-înveliș și Cu₂O-miez) (vezi [figura 2.16\(f\)](#)). Cu creșterea temperaturii de oxidare, stratul de CuO devine tot mai gros iar vârfurile XRD corespunzătoare pentru Cu₂O scad în intensitate destul de evident, după cum se poate observa din curba (3) pentru proba oxidată la 450°C ([figura 2.15\(e\)](#)). Mecanismul de oxidare și de creștere a nanofirelor de CuO va fi examinat în continuare. [Figura 2.16\(f\)](#) demonstrează schematic structura internă a micro-particulelor oxidate la diferite temperaturi de oxidare. Acest mecanism de creștere al nanofirelor de CuO este reprezentat schematic în [figura 2.16\(g\)](#) și poate fi generalizat în doi pași, și anume: formarea straturilor poroase de CuO/Cu₂O pe suprafața micro-particulelor de Cu și creșterea nanofirelor de CuO pe nanoparticulele de CuO inițiate de difuzia ionilor de Cu (vezi [figura 2.16\(g\)](#)). O problemă importantă a nanostructurilor sintetizate fără substrat este aglomerarea [135] care a fost exclusă în cazul dat prin formarea morfologiei complexe 3-D ([figura 2.15](#)). Micro-particulele din oxid de cupru, acoperite cu nanofire de CuO, evită aglomerarea nanofirelor și formează o rețea

poroasă, ceea ce intensifică procesele de difuzie-adsorbție-oxidare-desorbție ale gazului de test și a moleculelor de oxigen [10, 22], rezultând în proprietăți senzorece excelente.

Figura 2.17(a) demonstrează răspunsul la gaz al probelor tratate la 400°C, 425°C și 450°C pentru 100 ppm de vapori de etanol (EtOH), H₂, CO și CH₄ gaz la temperatura de operare (OPT) de 250°C. Toate eșantioanele au demonstrat o selectivitate înaltă la vapori de EtOH, iar temperatura optimă de oxidare este de 425°C, cu un răspuns S_{EtOH} la EtOH de ≈ 313 și un factor de selectivitate S_{EtOH}/S_{H_2} de $\approx 14,7$, $S_{EtOH}/S_{CO} \approx 16,8$ și $S_{EtOH}/S_{CH_4} \approx 46,7$.

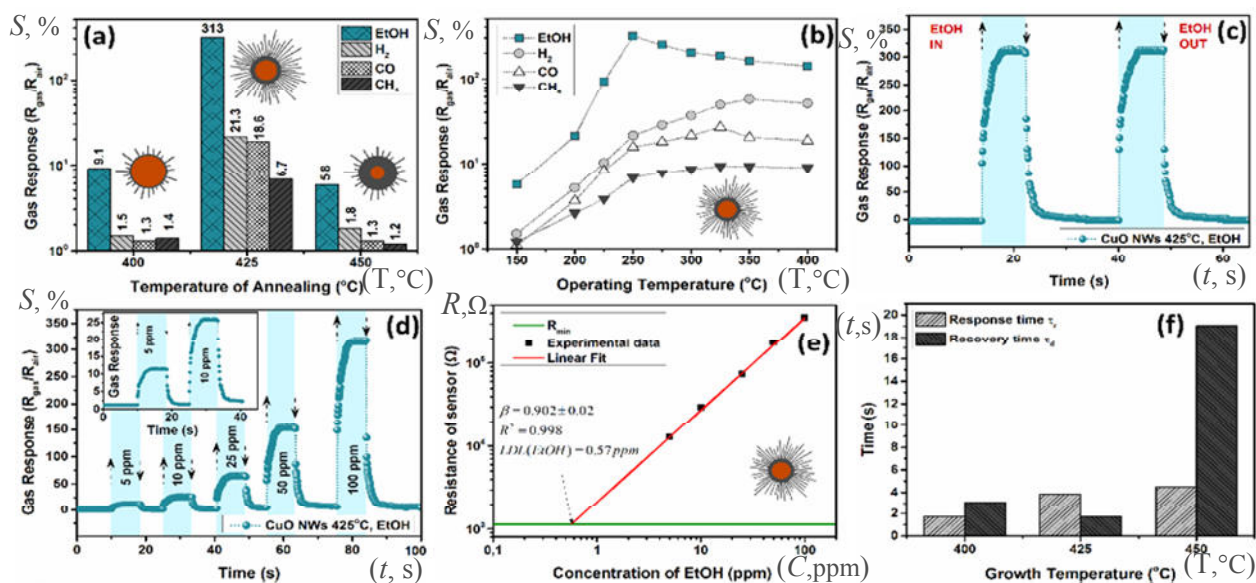


Fig. 2.17. (a) Răspunsurile probelor din oxid de cupru oxidate la 400°C, 425°C și 450°C la 100 ppm - vapori de etanol EtOH, H₂, CO și CH₄ gaz la temperatura de 250°C. (b) Răspunsul la gaz în dependență de temperatura de operare al structurilor oxidate la 425°C la 100 ppm de vapori de etanol (EtOH), H₂, CO și CH₄ gaz. Răspunsul dinamic la temperatura de operare 250°C al probelor sintetizate la 425°C: (c) în urma expunerii la două pulsuri de 100 ppm de vapori de etanol; (d) la expunerea a 5, 10, 25, 50 și 100 ppm de vapori de etanol. (e) Estimarea limitei minime de detecție. (f) Timpul de răspuns și de recuperare ale probelor sintetizate la 400°C, 425°C și 450°C față de 100 ppm de vapori de etanol la temperatura de operare de 250°C.

Această modificare esențială în rezistență, mai mare decât două ordine, demonstrează proprietățile senzoriale superioare ale rețelelor din nanofire de CuO în comparație cu peliculele nanocrystaline din oxid de cupru [22] și fiind mult mai mare decât alte rezultate din literatură [10, 52], (în special pentru rețelele din nanofire de CuO) [142]. Mecanismul de sesizare a gazului în cazul probelor tratate la 400°C și 450°C cu un răspuns la EtOH de $S_{EtOH} \approx 9.1$ și $S_{EtOH} \approx 5.8$ va fi analizat în continuare (figura 2.20(a)). Un răspuns mai mic al acestor probe poate fi lămurit prin

densitatea mai mică a nanofirelor pe suprafața micro-particulelor (vezi figura 2.15(a-c)). Astfel, scade și posibilitatea de interconectare și formare a nanojoncțiunilor între nanofire [135, 136].

Figura 2.17(b) demonstrează răspunsul la diferite gaze (EtOH, H₂, CO și CH₄) în dependență de temperatura de operare a structurii senzor în bază de probe tratate la 425°C, care demonstrează un răspuns de forma unei parabole, ceea ce este tipic pentru senzorii pe bază de semiconductori oxidici [143]. Temperatura optimală de operare (OPT) pentru detectarea vaporilor de EtOH este 250°C, ceea ce este comparabil, sau chiar mai mic decât în cazul lucrărilor raportate anterior pe bază de CuO [10, 22, 52]. Comparând răspunsul la gaz pentru diferite probe oxidate la temperaturi diferite se poate observa că, OPT nu depinde de raportul de aspect și densitate al nanofirelor (vezi figura A.1.10). La temperatura de cameră la vapori de etanol s-a observat un răspuns relativ mic de ≈3.2.

Pentru a verifica stabilitatea și reproductibilitatea probelor tratate la 425°C, structurile senzor au fost expuse la două pulsuri consecutive de 100 ppm vapori de EtOH la OPT de 250°C (vezi figura 2.17(c)) și diferite concentrații de vapori de EtOH (5, 10, 25, 50 și 100 ppm), precum este demonstrat în figura 2.17(d). La introducerea gazului de test, rezistența rețelelor de nanofire de CuO crește rapid ajungând la o valoare de saturație. Răspunsul la gaz pentru 5, 10, 25, 50 și 100 ppm de EtOH este de 11.4, 26.1, 65.6, 154.9 și 313, respectiv. Datele din figura 2.17(d) demonstrează că răspunsul la vapori de EtOH urmează o dependență exponențială față de concentrația gazului $S_{EtOH} \propto p_{EtOH}^{\beta}$, unde β este panta $\log R$ vs. $\log p$ și este egal cu $\beta = 0.902$ (vezi figura 2.17(e)). Limita minimă de detecție a gazului (LDL) calculată cu ajutorul metodei raportate de Volanti ș.a. [130] este de aproximativ 0.57 ppm, ceea ce este aproape de alte rezultate raportate pe senzorii de CuO [22, 130]. Estimarea limitei de detecție pentru vapori de etanol este prezentată în figura 2.17(e). Timpul de răspuns (τ_r , definit ca timpul necesar ca răspunsul să ajungă la 90% din valoarea maximă) în cazul dat este de 3.8 s (vezi figura 2.17(f)). Cea mai mică valoare τ_r a fost obținută pentru probele tratate la 400°C ($\tau_r \approx 1.7$ s, vezi figura 2.17(f) și figura A.1.12), în timp ce pentru probele tratate la 450°C valoarea τ_r este comparabilă cu cea a probelor tratate la 425°C ($\tau_r \approx 4.5$ s, vezi figura 2.17(f) și figura A.1.12(b)). În urma extracției vaporilor de EtOH din camera de test, valoarea rezistenței revine complet la valoarea inițială, ceea ce este caracteristic pentru toate probele elaborate (figura 2.17(c) și figura A.1.12), demonstrând o stabilitate excelentă, recuperare și reproductibilitate ale senzorilor. Cel mai mic timp de recuperare (τ_d) a fost observat pentru probele tratate termic la 425°C, cu $\tau_d \approx 1.7$ s, în timp ce pentru probele tratate la 400°C și 450°C este de $\tau_d \approx 3.1$ s și $\tau_d \approx 19$ s, respectiv (vezi figura 2.17(f) și figura A.1.12). O astfel de recuperare și răspuns rapid ale probelor tratate la 425°C este un rezultat superior față de cele raportate pentru senzorii de CuO și alți oxizi de tip-*p*

[10, 22] și este comparabil cu rezultatele raportate pentru senzorii ultra-rapizi pe bază de semiconductori oxidici de n -tip care au o temperatură de operare mult mai mare ($\approx 400^\circ\text{C}$) [144, 145]. Dependența timpului de răspuns și de recuperare la 100 ppm de vapori de EtOH în dependență de OPT sunt prezentate în figura A.1.11. Stabilitatea de lungă durată a fost de asemenea cercetată în lucrare (vezi figura A.1.14).

Tabelul A.1.1 demonstrează unele din cele mai bune rezultate raportate pentru senzorii de vapori de etanol pe bază de CuO și alți semiconductori oxidici de tip- p . Pentru comparație, rezultatele și pentru senzorii în bază de rețele de nanostructuri de tip- n sunt incluse în Tabelul A.1.1. Rezultatele prezentate în lucrarea dată, pentru senzori de vapori de etanol pe bază de rețea de nanofire de CuO, demonstrează cel mai mare răspuns și cel mai scurt timp de recuperare și timp de răspuns față de alți senzori pe bază de semiconductori oxidici de tip- p și majoritatea celor de tip- n .

În continuare se va descrie tehnologia de fabricare a nanosenzorilor pe bază de un singur nanofir de CuO, eliberat din aglomerația de nanofire sintetizate pe substratul inițial urmând procedeul elaborat de Lupan ș.a. [6, 8, 11, 13, 16]. Eliberarea nanofirelor este realizată prin ultrasunet în etanol și apoi se produce transferul pe un substrat de Si acoperit cu SiO_2 . Figura 2.18(a) prezintă numeroase nanofire de CuO eliberate și transferate pentru dispersarea ulterioară de pe micro-particulele oxidate la o concentrație mai mică de nanofire. Figura 2.18(b) prezintă imaginea SEM a unui singur nanofir CuO și formarea structurii sensor prin contactarea capetelor nanofirului cu Pt în sistemul FIB/SEM conform procedurii tehnologice descris [6, 8, 16]. Menționăm că nanotehnologiile elaborate permit conectarea nanofirelor de CuO subțiri (10–100 nm în diametru) folosind sistemul FIB/SEM [6, 8, 16]. Metoda elaborată folosește un instrument științific care permite depunerea localizată a metalelor fără folosirea măștilor și litografiei, iar reacțiile care au loc sunt comparabile cu cele; de exemplu, ca în cazul micro-stereolitografiei [6, 8, 20, 146]. Structura finală a senzorului este prezentată schematic în figura 2.18(c). Șablonul nanodispozitivului reprezintă un substrat de Si acoperit cu SiO_2 (350 nm), pe care inițial sunt depuse contacte din Au/Cr prin metoda depunerii în vid. Schema configurației electrice pentru măsurările electrice este prezentată schematic în inserția din figura 2.18(d), dar și sensibilitatea la gaz. Dependența curent-tensiune (vezi figura 2.18(d)) a demonstrat o caracteristică quasi-lineară. Proprietățile senzoriale ale nanodispozitivelor fabricate, au reprezentat o stabilitate înaltă și un timp de răspuns/recuperare ultra rapid la expunere în atmosferă de vapori de etanol (vezi figura 2.18(e)). Pentru verificarea repetabilității și stabilității nanodispozitivelor, acestea au fost expuse la două pulsuri consecutive de vapori de etanol cu concentrația de 10 și 100 ppm, demonstrând un răspuns S_{EtOH} de ≈ 44 și ≈ 202 , respectiv.

Rezistența nanosenzorului rapid revine la valoarea inițială în urma extragerii vaporilor de etanol din camera de test.

Timpul de răspuns și recuperare este de ≈ 195 ms. Performanțele înalte ale nanodispozitivelor nu pot fi explicate doar prin diametrul foarte mic al nanofirului, ca rezultat raportul mare suprafață/volum. Măsurările TEM de rezoluție înaltă au dezvăluit defectele planare care pot fi implicate în mecanismul de sesizare deoarece măresc cantitatea de oxigen adsorbit pe suprafața nanofirelor, deci ca rezultat măresc regiunea de acumulare a golurilor (HAL), ceea ce duce la un răspuns mai mare la gaze [52, 125]. Totuși, aceasta nu explică răspunsul și recuperarea ultra-rapidă, dar necesită cercetări suplimentare care vor fi prezentate în viitorul apropiat.

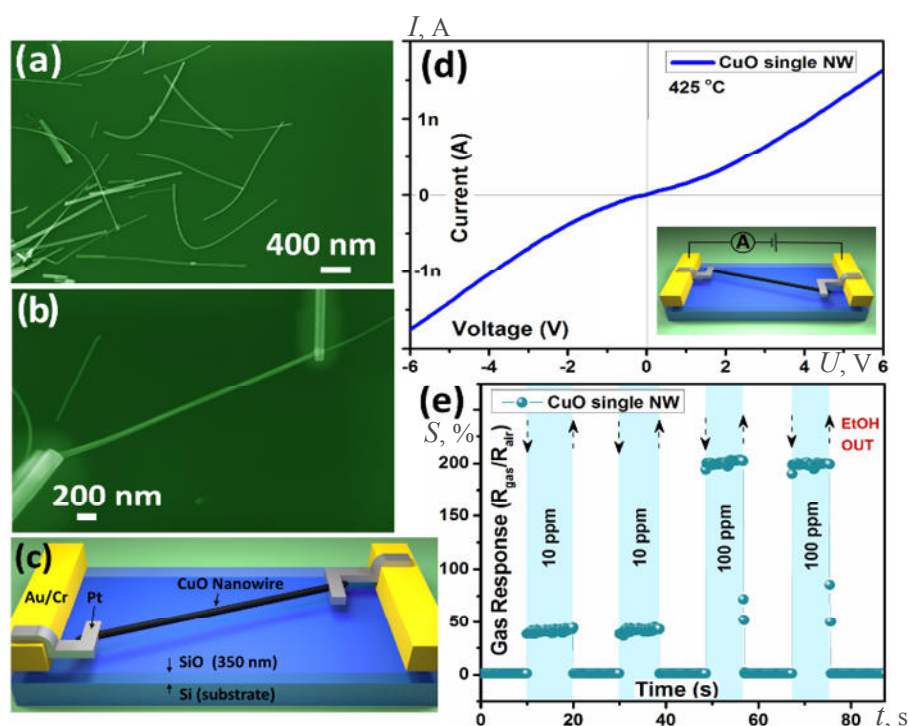


Fig. 2.18. (a) Imaginile SEM ale nanofirelor de CuO transferate pe un substrat de Si acoperit cu SiO₂ și dispersia până la o concentrație mai mică a nanofirelor pentru integrarea ulterioară în nanodispozitive. (b) Nanodispozitivul format pe un singur nanofir de CuO conectat cu ajutorul Pt complexe; (c) Ilustrarea schematică a structurii de nanosenzor final; (d) Dependența curent-tensiune a senzorului la 300 K, în inserție este prezentată configurația conectării folosită pentru măsurările electrice. (e) Răspunsul dinamic al nanodispozitivului la a câte două pulsuri consecutive de vapori de etanol cu concentrațiile de 10 și 100 ppm măsurat la 300 K.

Analiza mecanismului propus pentru sesizarea gazului de către rețelele de nanofire de CuO este prezentat în figura A.1.15. În cazul dat, considerăm că performanțele înalte ale senzorilor pe bază de rețele de nanofire de CuO pot fi atribuite proprietăților unice, precum: raportul suprafață/volum mare ale rețelelor de nanofire care pot conduce la mai multe stări active de suprafață pentru adsorbția și transportul moleculelor de gaz [136, 147, 148]; porozitatea înaltă

ale rețelei care permite difuzia rapidă și ușoară a moleculelor de gaz, formează un răspuns rapid și o sensibilitate înaltă [148], defectele planare care măresc cantitatea de oxigen adsorbit pe suprafața nanofirelor. Creșterea directă a nanofirelor de CuO pe suprafața microsferelor oxidate (care servește ca substrat de suport pentru prevenirea aglomerației nanofirelor și a microstructurilor) facilitează ca majoritatea rețelelor de nanofire să participe la reacția de sesizare a gazului de test [135, 147].

2.4. Mecanismul fizico-chimic de sesizare a gazelor de către nanostructurile din oxid de cupru

Pentru detectarea moleculelor de etanol de către oxidul de cupru sunt responsabile două mecanisme fizico-chimice de bază. Primul mecanism, propus în lucrarea dată, este bazat pe interacțiunea oxigenului adsorbit cu moleculele de etanol, numit “modelul chemosorbției ionilor” sau “ionosorption model” [135, 136, 149], iar al doilea mecanism implică descompunerea sau/și oxidarea moleculelor de etanol pe suprafața oxidului de cupru [150]. Figura 2.19(a, b) ilustrează schematic mecanismul de sesizare a moleculelor de etanol în baza modelului de ionosorbție [149]. La temperaturi mai înalte de 150°C, speciile de oxigen sunt adsorbite pe suprafața oxidului conform reacției date în [6-8, 50]:



unde $O_{2(g)}$ sunt moleculele de oxigen din aer, $O_{(ad)}^-$ sunt ionii de oxigen adsorbiți pe suprafața oxidului, iar h^+ sunt golurile generate în oxid. Speciile de oxigen atomic sunt reprezentate de sferele roșii în figura 2.19(a). Ca rezultat al reacției de adsorbție pe suprafața oxidului exprimată prin ecuația (2.21), este generată regiunea îmbogățită cu goluri (HAL regiune îmbogățită cu goluri) la suprafața nanocristalitelor din oxid de cupru (reprezentate prin regiunile albastre transparente în figura 2.19(a)). Astfel, rezistența stratului respectiv devine mai mică decât cea a regiunii de nucleu, care se consideră a fi o regiune izolatoare (reprezentată prin regiunea galben închis din centrul nanocristalitelor) în acord cu lucrările precedente [4, 10, 151]. Direcția de curgere a curentului electric este reprezentată de săgețile roșii (figura 2.19(a)). În urma expunerii sensorului la vapori de etanol interacțiunea moleculelor de etanol cu oxigenul adsorbit are loc pe suprafața oxidului de cupru. Ca rezultat, moleculele de etanol sunt oxidate în molecule de CO_2 și H_2O (figura 2.19(b)). Reacția poate fi descrisă de următoarea ecuație [52, 151]:



Astfel, o moleculă de etanol interacționează cu șase ioni de oxigen adsorbiți, iar 6 electroni sunt injectați în oxid, care recombina cu golurile din HAL și reduc din grosimea acestei regiuni, corespunzător crește rezistența dispozitivului (vezi figura 2.19(b), micșorarea mărimii săgeților denotă descreșterea fluxului de curent electric în această regiune) [52, 151].

Lățimea regiunii HAL pentru Cu_xO se poate calcula conform ecuației [152]:

$$\lambda_D = \left(\frac{2\varepsilon_{\text{Cu}_x\text{O}}qV_s}{q^2N_{\text{Cu}_x\text{O}}} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

unde $\varepsilon_{\text{Cu}_x\text{O}}$ este permitivitatea pentru CuO ($x = 1$, $\varepsilon_{\text{CuO}} \approx 25$) [153] sau Cu_2O ($x = 2$, $\varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O}} \approx 8.8$) [154], qV_s este înălțimea barierei de potențial datorată adsorbției moleculelor de oxigen, q este sarcina electronului și $N_{\text{Cu}_x\text{O}}$ este concentrația de goluri pentru CuO ($x = 1$) sau Cu_2O ($x = 2$). Concentrația de goluri în peliculele de Cu_2O poate varia într-un domeniu foarte larg și depinde de metoda de sinteză și de tratamentul post-depunere. La temperatura camerei $N_{\text{Cu}_2\text{O}}$ poate lua valori de la 10^{15} cm^{-3} până la 10^{20} cm^{-3} [155, 156]. Pentru calcule mult mai precise, și luând în considerație că temperatura de operare este aproximativ 300°C , ceea ce duce la o concentrație mai mare de goluri, astfel comparând rezistența probelor obținute cu valorile din literatură [155], putem asuma că $N_{\text{Cu}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. În cazul pentru CuO , concentrația de goluri poate varia de la 10^{17} cm^{-3} până la 10^{20} cm^{-3} [156], deci vom asuma că în cazul nostru $N_{\text{CuO}} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [39, 152]. Astfel, pentru diferite valori ale V_s de la 0.1 V până la 1.0 V, lățimea HAL poate fi estimată de la 4.4 nm până la 14 nm pentru Cu_2O și de la 5.2 nm până la 16.6 nm pentru CuO .

Lățimea (W) pentru HAL(i) (vezi figura 2.19(c)) se poate calcula folosind ecuația dată [39]:

$$W_{\text{CuO}} = \left(\frac{2\varepsilon_{\text{CuO}}\varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O}}N_{\text{Cu}_2\text{O}}V_0}{qN_{\text{CuO}}(\varepsilon_{\text{CuO}}N_{\text{CuO}} + \varepsilon_{\text{Cu}_2\text{O}}N_{\text{Cu}_2\text{O}})} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

unde $V_0 = 0.12 \text{ eV}$ [157] este diferența potențialului de contact între Cu_2O și CuO . În rezultat, valoarea W poate fi estimată în jur la 9.3 nm, iar lățimea totală a HAL este în jur de 20 nm (luând în considerație că $qV_s \approx 0.5 \text{ eV}$). În acord cu calculele de mai sus lățimea regiunii HAL este estimată la ordinul de la 4.4 nm la 14 nm pentru Cu_2O și de la 5.2 nm la 16.6 nm pentru nanocristalitele de CuO . Pentru probele tratate TA la 400°C și RTA la 525°C , faza de CuO a fost detectată pe suprafața nanocristalitelor de Cu_2O cu ajutorul măsurărilor XRD și XPS formând o

structură de 2 straturi, care necesită cercetări mai detaliate pentru a înțelege mecanismul de difuzie a gazului până la interfața CuO/Cu₂O în dependență de grosimea stratului de CuO.

Efectele produse de defectele la interfață determinate de diferența valorilor constantelor de rețea ale materialelor de asemenea va fi expusă în lucrările următoare. Totuși, în cazul dat, datorită grosimii ultra-mici a stratului de CuO (zeci de nm), interfața CuO/Cu₂O este, de asemenea, afectată de reacțiile la suprafață.

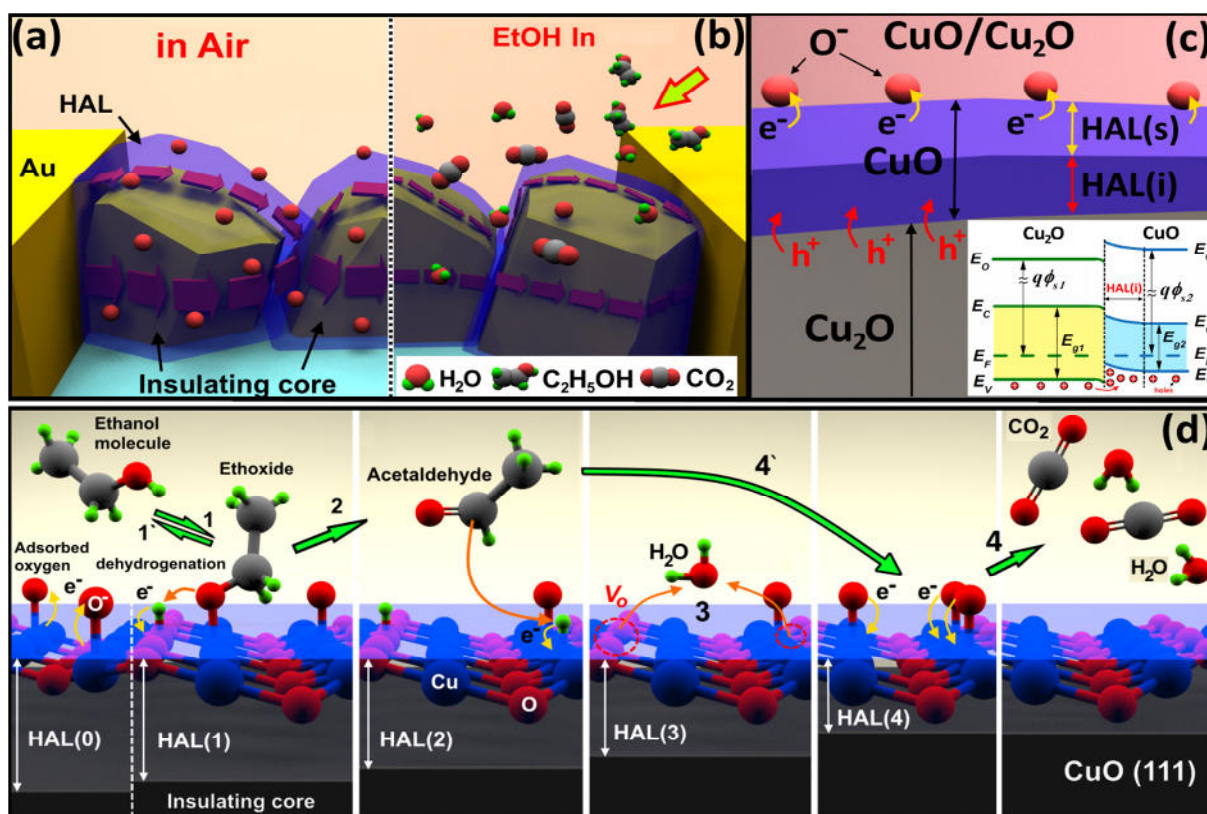


Fig. 2.19. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a moleculelor de etanol pentru senzorii în bază de pelicule nanocristaline de Cu_xO pe baza modelului de ionosorbție. La expunerea în aer, atomii de oxigen reprezentați prin sfere roșii sunt adsorbiți pe suprafața de Cu_xO, iar regiunea de acumulare a golurilor (HAL) se formează (regiunea albastră transparentă): (a) Fluxul de curenți, reprezentat prin săgeți roșii, va avea loc prin regiunea HAL. La expunerea la molecule de etanol (b), datorită oxidării acestora în CO₂ și H₂O, precum și a electronilor donați, lățimea regiunii HAL va scădea. (c) În cazul structurii CuO/Cu₂O ale nanocristalitelor lățimea regiunii HAL este mai mare datorită golurilor acumulate în regiunea CuO la interfață, cauzată de fluxul de goluri din Cu₂O în regiunea CuO. Lățimea HAL la suprafață este cauzată de ionosorbția atomilor de oxigen notată prin HAL(s), în timp ce HAL cauzată de transferul golurilor este notată prin HAL(i). (d) Ilustrarea schematică a mecanismului senzorial în bază de CuO (111) în cazul decompoziției moleculelor de etanol și oxidarea ulterioară a moleculei de acetaldehidă.

Minimul benzii de valență (VB) al Cu_2O este situat mai jos decât cel al CuO [157] și va genera un flux de goluri din regiunea Cu_2O în CuO (vezi inserția din figura 2.19(c)). Parametrii folosiți pentru formarea benzilor energetice ale heterojoncțiunii non-planare între $p\text{-Cu}_2\text{O}$ și $p\text{-CuO}$ la echilibrul termic sunt generalizate în tabelul A.1.2. Defectele la interfață și la suprafață au fost excluse în cazul cercetat în lucrare. Astfel, în cazul dat, regiunea HAL se va forma nu numai la suprafața cristalitelor datorită expunerii în aer (notată prin HAL(s) în figura 2.19(c)), dar și la interfața $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (notat prin HAL(i) în figura 2.19(c)). Ca rezultat, regiunea HAL se extinde inclusiv în stratul de CuO , care este calea principală de curgere a curentului datorită rezistivității mai mici a stratului de CuO față de Cu_2O , cu o lățime totală estimată la ≈ 20 nm (luând în considerație că $qV_S \approx 0.5$ eV). Regiunea HAL extinsă ca rezultat al grosimii ultrasubțiri a stratului de CuO deasupra nanocristalitelor de Cu_2O și a efectelor de difuzie a sarcinilor la interfața $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ va duce la o modificare mai semnificativă a rezistenței sensorului în urma expunerii la vapori de etanol în comparație cu senzorii pe bază de o singură fază cristalină [52, 158, 159].

Altă proprietate importantă ale probelor tratate TA la 400°C și RTA la 525°C este diametrul mai mic al nanocristalitelor ($\approx 20\text{-}40$ nm) în comparație cu probele tratate TA la 650°C sau RTA la 725°C (în jur de $90 - 120$ nm). Autorii lucrărilor [52] și [158] au observat că particulele din oxidul de cupru cu un diametru relativ mai mic pot duce la proprietăți senzoriale mai bune. De asemenea, diametrul mai mic rezultă într-un raport suprafață/volum mai mare, ceea ce duce la o cantitate mai mare a speciilor de oxigen adsorbite pe suprafață, astfel contribuie la îmbunătățirea proprietăților senzoriale [52, 125, 159]. Toți acești factori expuși, preum și efectele fizico-chimice la nano-heterostructura de suprafață pot explica răspunsul îmbunătățit ale probelor din oxid de cupru tratate TA la 400°C și RTA la 525°C .

În acord cu datele prezentate în tabelul A.1.2, temperatura de operare optimă a senzorilor pe bază de CuO este în jur de 200°C . În cazul dat o valoare mai mare a temperaturii de operare OPT optime (în jur de 275°C) indică un alt mecanism de sesizare. La temperaturi de operare mai mari predominante sunt deja reacțiile catalitice la suprafața oxizilor, în timp ce la temperaturi de operare mai joase predomină reacțiile de adsorbție/desorbție [151].

În dependență de activitățile catalitice ale oxidului sunt posibile reacțiile de decompoziție sau/și oxidare [52, 134, 150, 151, 160, 161]. În baza proprietăților acido-bazice ale semiconductorilor oxidici raportate de Jinkawa ș. a. [150] sunt posibile două căi de descompunere ale moleculelor de etanol, și anume: deshidratarea în cazul suprafeței cu proprietăți acidice și dehidrogenarea în cazul suprafețelor cu proprietăți bazice. Jinkawa ș.a. [150] au demonstrat că procesul de dehidrogenare este mult mai favorabil pentru îmbunătățirea răspunsului la vapori de etanol. Datorită faptului că oxidul de cupru are proprietăți bazice,

intermediarul principal al procesului de oxidare a moleculelor de etanol este acetaldehida [162, 163]. Yao ș.a. [162] a demonstrat că CuO/ γ -Al₂O₃ este cel mai activ semiconductor oxidic pentru oxidarea completă a moleculelor de etanol. De asemenea, numai 1.8 % de CuO este suficient pentru a bloca stările pentru dehidratarea etanolului pe γ -Al₂O₃ [162]. Rajesh ș.a. [163] au demonstrat că temperatura necesară pentru o conversie de 90% a etanolului este de aproximativ 230°C. Astfel mecanismul de descompunere al moleculelor de etanol prin reacția de dehidrogenare este posibilă pe suprafața oxidului fără existența speciilor de oxigen [164]. Acest fapt poate explica un astfel de răspuns înalt la temperaturi de operare OPT >200°C după cum a fost observat în rezultatele prezentate. Procesul de dehidrogenare oxidativă a moleculelor de etanol și oxidare a moleculelor de acetaldehidă sunt propuse într-un mod ilustrativ în figura 2.19(d). Temperatura de operare a fost considerată de aproximativ 300°C, apropiată de temperatura senzorilor prezentați. Astfel, inițial pe suprafața CuO sunt adsorbite specii de oxigen. Ca rezultat, regiunea HAL(0) este formată în baza modelului de ionosorbție prezentat anterior. Capturarea electronilor de către speciile de oxigen este prezentată prin absența în rețea a legăturilor dintre atomii de oxigen și cupru (figura 2.19(d)).

Regiunea HAL este modificată în urma fiecărei donări de electroni în fiecare pași descriși.

În pasul (1) moleculele de etanol pot fi adsorbite pe suprafața CuO pentru a fi dissociate heterolitic, formând pe suprafață o specie de etoxid și un proton (H⁺) (figura 2.19(d)) [134, 151, 161]. Probabilitatea de regenerare a moleculelor de etanol prin protonație a etoxidului [161] (pasul (1')) din figura 2.19(d)) la astfel de temperaturi înalte este scăzută din cauza activității catalizatoare suficiente a suprafeței [151, 162]. Electronii donați în urma pasului (1) recombina cu golurile și îngustează regiunea HAL(0) până la HAL(1). Pasul (1) poate fi descris prin reacția următoare [134]:



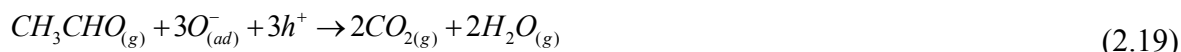
În pasul (2) etoxidul poate fi dehidrogenat în acetaldehidă cu o eliberare de un electron la cationul de cupru (figura 2.19(d)) [134, 151, 161]. Ca rezultat, regiunea HAL(1) a fost îngustată devenind HAL(2). Pașii (1) și (2) pot fi reprezentați prin reacția generalizată [52]:



Protonii reziduali rămași de la adsorbția etanolului sunt desorbiți prin câteva căi, formând molecule de H₂ sau H₂O [134, 161]. În cazul moleculelor de apă, grupele hidroxile adsorbite OH recombina cu protonii din Cu-H și generează o vacanță de oxigen V_O, care generează în oxid un electron liber [134]. Astfel, pelicula de CuO poate fi parțial redusă la CuO_{y-1}, iar lățimea HAL(2)

este redusă la HAL(3) (figura 2.19(d)). Pelicula de CuO_{y-1} poate fi reoxidată până la CuO în urma expunerii în aer [52].

Molecula de acetaldehida (CH_3CHO) la interacțiunea cu trei specii atomice de oxigen cedează trei electroni (etapa (4') figura 2.19(d)) și consecutiv se oxidează la două molecule de CO_2 și două molecule de H_2O (etapa (4) figura 2.19(d)) [150, 160]:



Ca rezultat al eliberării electronilor, lățimea regiunii HAL(3) a fost redusă la HAL(4). În urma expunerii în aer, lățimea regiunii HAL(4) se mărește înapoi la HAL(0) prin adsorbția speciilor atomice de oxigen pe suprafața peliculei de CuO . Astfel, îngustarea regiunii HAL în urma proceselor complexe a reacțiilor de descompunere sau/și oxidare prin dehidrogenare și oxidarea ulterioară al acetaldehidei contribuie la un răspuns mai înalt la vapori de etanol.

Este bine cunoscut, că astfel de parametri, precum, selectivitatea și sensibilitatea senzorilor de gaze depinde de morfologia și natura materialului sensibil. Descreșterea răspunsului la vapori de etanol prin doparea oxidului de cupru cu Zn poate fi cauzată de natura ionilor de zinc. În cazul dat, este nevoie de luat în considerație că ZnO este foarte selectiv la detecția hidrogenului [92], deoarece favorizează oxidarea pe suprafață a moleculelor de hidrogen [165].

Totuși, vârfurile pentru ZnO nu au fost observate în măsurătorile XRD, deci este rezonabil de făcut concluzii că posibil nano- ZnO este dispersat pe suprafața nanocristalitelor de CuO [166]. De asemenea, doparea cu zinc este considerată cu proprietăți bazice, deoarece electronegativitatea lui Zn^{2+} (1.65 [167]) este mai mică decât cea a ionilor Cu^{1+} (1.90 [167]). Alte rezultate care demonstrează scăderea răspunsului la vapori de etanol al semiconductorilor oxidici prin doparea bazică au fost observate în cazul $\text{SnO}_2:\text{Zn}$ [168]. Astfel, doparea cu zinc poate provoca inhibiția decompoziției sau/și oxidării moleculelor de etanol pe suprafața oxidului de cupru. În acest context, timpul mai mare de recuperare al probelor din oxid de cupru în comparație cu probele din oxid dopat cu Zn poate fi explicat. Este cunoscut faptul că în urma expunerii în aer, difuzia oxigenului pentru recombinarea cu vacanța V_{O} creată în pasul (3) este un proces relativ lent, deoarece este un proces de volum [134] și timpul de recuperare al probelor nedopate este relativ mai mare. Astfel, prin inhibarea procesului dat, în afară de micșorarea răspunsului la vapori de etanol, formarea de vacanțe V_{O} este la fel redusă, iar mecanismul de sesizare este bazat de transferul de sarcini electrice dintre oxigenul adsorbit și moleculele de etanol, care este un proces mai rapid [134]. Mecanismul de sesizare a gazului în baza modelului de ionosorbție și controlul dopării cu Zn în peliculele de oxid de zinc au fost discutate în detalii în lucrările precedente.[169] În baza datelor experimentale XPS, diferența principală al probelor

tratate RTA la 525°C este formarea unui strat ultra-subțire (de $\approx 10\text{-}20\text{ nm}$) de $\text{CuO}:\text{Zn}$ la suprafața stratului de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ (aproximativ $0.6\ \mu\text{m}$ în cazul dat) datorită timpului scurt al tratamentului RTA (doar 60 s) în comparație cu tratamentul convențional.[169] În acest caz, heterojoncțiunile de suprafață $\text{CuO}:\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ la scară nanometrică joacă un rol important în mecanismul de sesizare a gazului, ceea ce a fost demonstrat anterior pentru $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, [22, 169], și este bazat pe alte mecanisme raportate pe structuri miez-înveliș sau structuri cu strat dublu,[170] care demonstrează clar că cu o grosime optimală a stratului exterior, răspunsul la gaz poate fi îmbunătățit. În cercetarea precedentă grosimea optimală a stratului de pe suprafață este de $\approx 20\text{ nm}$. [22, 169] Pentru a evita repetările în lucrarea dată, vom prezenta doar mecanismul structurii cu dublu-strat. În special, va fi investigată influența rezistenței straturilor, ceea ce nu a fost raportat anterior,[170] pentru a deriva parametrii optimali pentru mărirea proprietăților senzoriale. Mecanismul poate fi extins în general pentru alte gaze reducătoare, însă deoarece în cazul dat selectivitatea este mai mare la hidrogen, mecanismul propus va fi accentuat pe detectarea gazului de H_2 . În continuare, mecanismul de sesizare a gazului pentru astfel de heterojoncțiuni $p\text{-}p$ la scară nanometrică [169] va fi extins și pentru cazul curent de $\text{CuO}:\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$. Influența grosimii stratului de la bază $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ va fi de asemenea investigată.

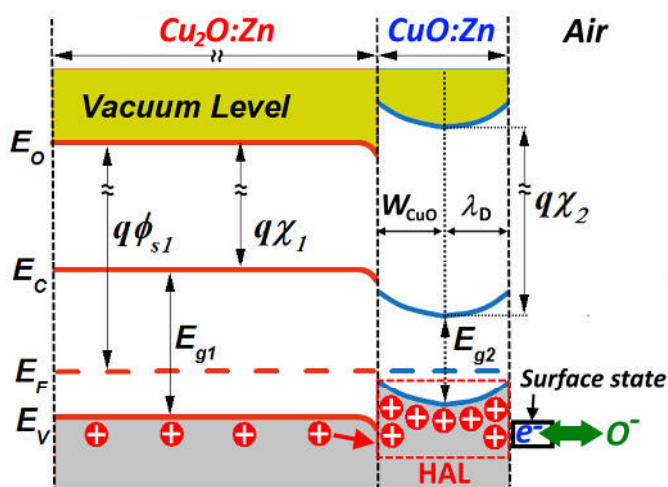


Fig. 2.20. Diagrama benzilor energetice ale heterojoncțiunii $p\text{-CuO}:\text{Zn}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ la expunerea în aer.

Golurile sunt ilustrate prin sfere roșii cu "+". Benzile de valență și conducție sunt notate prin E_V și E_C , respectiv. Nivelele de vid și Fermi sunt notate prin E_O și E_F , respectiv. Parametrii utilizați pentru $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ și $\text{CuO}:\text{Zn}$ sunt prezentate în tabelul 2.2, iar regiunile HAL formate la interfață și la suprafață datorită adsorbției oxigenului sunt notate prin W_{CuO} și λ_D , respectiv. W_{CuO} este formată datorită fluxului de goluri care are loc din $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ în $\text{CuO}:\text{Zn}$ deoarece banda de valență a $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ este situată mai jos în comparație cu banda de valență a $\text{CuO}:\text{Zn}$. [171]

Lucrul de ieșire (ϕ_s) al semiconductorilor este definit ca energia necesară tranziției unui electron de pe nivelul Fermi pe nivelul de vid (E_0) și este dependentă de nivelul de dopare.[171]

În figura 2.20 este prezentată schematic diagrama benzilor interzise pentru heterojonțiuni între p -Cu₂O:Zn și p -CuO:Zn la expunerea în aer. Banda de valență a Cu₂O:Zn se poziționează mai jos decât cea a CuO:Zn [133] și poate conduce la un flux de goluri din Cu₂O:Zn în CuO:Zn, formând o regiune de acumulare a golurilor (HAL) la interfață (W_{CuO} în figura 2.20).[133] Regiunea HAL formată la suprafață datorită oxigenului adsorbit este notată prin λ_D (figura 2.20).

Estimarea grosimii HAL la suprafața CuO:Zn (λ_D) a fost efectuată astfel [39]:

$$\lambda_D = \left(\frac{2\varepsilon_{CuO}qV_s}{q^2N_{CuO}} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

unde $\varepsilon_{CuO} \approx 25$ este permitivitatea CuO, $qV_s = 0.59$ eV [153] este înălțimea barierei de potențial instalată datorită adsorbției oxigenului, q este sarcina unui electron și N_{CuO} este concentrația de goluri în CuO:Zn. Concentrația golurilor în peliculele de CuO poate varia de la 10^{17} cm⁻³ la 10^{20} cm⁻³ [156] și este dependentă de metoda de sinteză, tratamentul post-depunere și de concentrația de dopare.[110] Luând în considerație că temperatura de operare este ≈ 300 - 400°C , ceea ce conduce la o concentrație mai mare de goluri, vom asuma că $N_{CuO} = 2 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Astfel, grosimea regiunii HAL la suprafață poate fi estimată la $\lambda_D \approx 11.7$ nm (luând în considerație că $qV_s \approx 0.5$ eV).[39]

Estimarea grosimii HAL pentru CuO:Zn la interfață (W_{CuO}) a fost calculată luând în considerație stările la interfață [39]:

$$W_{CuO} = \left(\frac{2\varepsilon_{CuO}\varepsilon_{Cu_2O}N_{Cu_2O}V_0}{qN_{CuO}(\varepsilon_{CuO}N_{CuO} + \varepsilon_{Cu_2O}N_{Cu_2O})} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

unde $V_0 = 0.12$ eV [157] este diferența potențialului de contact între Cu₂O și CuO, $\varepsilon_{Cu_2O} \approx 8.8$ este permitivitatea Cu₂O, [154] $N_{Cu_2O} = 5 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ este concentrația de goluri în Cu₂O:Zn.[156] Concentrația de goluri în stratul de Cu₂O:Zn a fost estimată în concordanță cu datele din figura 2.21. Astfel, grosimea regiunii HAL la interfață poate fi estimată cu $W_{CuO} \approx 8.9$ nm. Vom asuma că rezistența la interfața oxid de cupru/Au este neglijabilă (în baza formării contactelor Ohmice, figura 2.21) și că sensorul este format doar dintr-un nanocristalit cu structura p -CuO:Zn/ p -Cu₂O:Zn (pentru simplitate, datorită mecanismului specific al semiconductorului oxidic de tip- p [35]). Astfel circuitul electric echivalent al sensorului poate fi reprezentat prin două rezistențe în paralel, anume R_{Cu_2O} pentru stratul de Cu₂O și R_{CuO} pentru stratul de CuO.

De asemenea, pentru simplitate, vom asuma că grosimea stratului format de CuO în urma tratamentului termic nu este dependentă de grosimea stratului de Cu₂O și că grosimea inițială a stratului de *p*-Cu₂O:Zn nu se modifică în urma oxidării.

Tabelul 2.2. Parametrii oxidului de cupru folosiți la calcule în lucrarea dată

Parametru, unități	Valoarea	
	<i>p</i> -Cu ₂ O (1)	<i>p</i> -CuO (2)
Banda interzisă (E_g), eV	2.1 ^{a,b,c}	1.35 ^{d,e}
Afinitatea electronică (χ), eV	3.2 ^{c,d,e}	4.07 ^{a,b}
Lucrul de ieșire (ϕ_s), eV	4.84 ^{c,d,e}	5.31 ^{a,b}
Concentrația de goluri (cm ⁻³)	$5 \cdot 10^{18}$ ^d	$5 \cdot 10^{19}$ ^{d,f}
Permitivitatea	8.8 ^g	25 ^h

^{a)} Referință [156]; ^{b)} Referință [172]; ^{c)} Referință [173]; ^{d)} Referință [174]; ^{e)} Referință [175];
^{f)} Referință [176]; ^{g)} Referință [154]; ^{h)} Referință [153];

Rezistența structurii senzor în aer este:

$$R_{t(a)} = \frac{R_{CuO(a)} \cdot R_{Cu_2O}}{R_{CuO(a)} + R_{Cu_2O}} \quad (2.22)$$

unde $R_{t(a)}$, $R_{CuO(a)}$ și R_{Cu_2O} sunt rezistența structurii senzor, stratului de CuO:Zn și a stratului de Cu₂O:Zn în aer, respectiv.

Rezistența structurii senzor la expunerea în hidrogen este dată de:

$$R_{t(g)} = \frac{R_{CuO(g)} \cdot R_{Cu_2O}}{R_{CuO(g)} + R_{Cu_2O}} \quad (2.23)$$

unde $R_{t(g)}$ și $R_{CuO(g)}$ este rezistența structurii și a stratului de CuO:Zn la expunerea în gazul de hidrogen, respectiv.

Pentru analiza cantitativă a lățimilor λ_D și W_{CuO} pentru stratul de CuO:Zn au fost estimate conform Ec. (2.20) și Ec. (2.21). Ca rezultat, grosimea totală a regiunii HAL este estimată de a fi în jur de 20.6 nm. Această valoare este comparabilă cu grosimea stratului de CuO:Zn ceea ce este în acord cu datele XPS (figura 2.6). Grosimea stratului de CuO:Zn pentru probele tratate TA la 450°C și 650°C timp de 30 min, și RTA tratate la 525°C și 725°C timp de 60 s au fost de

asemenea estimate (tabelul 2.3). În cazul probelor tratate RTA la 725°C timp de 60 s și TA la 450°C timp de 30 min grosimea stratului de CuO:Zn au fost calculate de a fi aproximativ 400 nm, și este mult mai mare decât valoarea grosimii HAL (tabelul 2.3). Astfel, putem face concluzii că interfața p -CuO:Zn/ p -Cu₂O:Zn nu participă la mecanismul de sesizare a gazului și astfel poate explica răspunsul mult mai mic al acestor probe la hidrogen (TA tratat la 450°C și 650°C timp de 30 min) (figura 2.8).

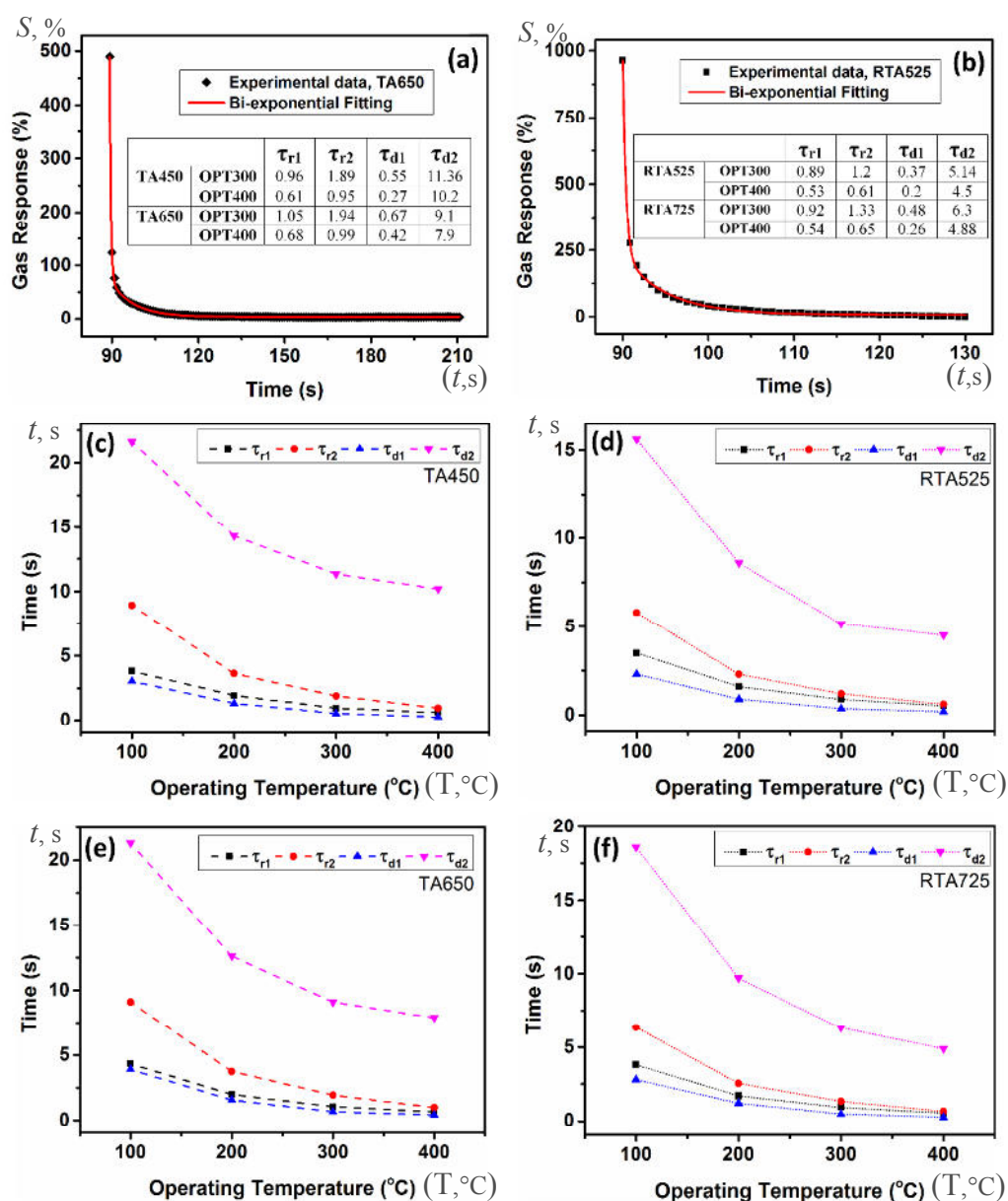


Fig. 2.21. Deconvoluția bi-exponențială a timpului de recuperare pentru probele oxidului de cupru cu 2.8-3.0 wt% Zn tratate termic: **(a)** TA la 650°C timp de 30 min; și **(b)** RTA la 525°C timp de 30 min. Constantele de timp calculate la temperatura de operare de la 100°C la 400°C pentru probele cu 2.8-3.0 wt% Zn: **(c)** TA la 450°C timp de 30 min; **(d)** RTA la 525°C timp de 60 s; **(e)** TA la 650°C timp de 30 min; **(f)** RTA la 725°C timp de 60 s.

Formarea stratului de CuO deasupra stratului de Cu₂O poate fi reprezentată de ecuația: [177]



Difuzivitatea moleculei de oxigen și a atomului de cupru este dependentă de temperatură și depinde astfel $D = D_0 e^{-Q/RT}$, [177] unde D - difuzivitatea, D_0 - constantă, Q - energia de activare al speciei difuzante, iar R - constanta molară a gazului $8.314 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelul 2.3. Grosimea stratului de CuO

Tipul tratamentului termic	Temperatura (°C)	Timpul (min)	d_{CuO} (nm)
RTA	525	1	24
RTA	725	1	410
TA	450	30	405
TA	650	30	1060

Astfel, grosimea stratului de CuO va fi dependentă de timpul și temperatura tratamentului termic. Este de așteptat că la temperaturi mai mici și durate mai scurte de tratament termic, grosimea stratului de CuO format va fi mai mică. Grosimea stratului de CuO poate fi calculată conform: [177]

$$d_{\text{CuO}}(t) = k_0 \exp(-Q/RT) \times t^{1/2} \quad (2.25)$$

unde $d_{\text{CuO}}(t)$ - grosimea stratului de CuO format ca funcție de timp, t - timpul tratamentului termic în minute, k_0 - constantă de creștere a CuO. După cum se poate observa, grosimea stratului de CuO are o dependență exponențială față de timp. [178] Pentru temperaturi intermediare ale tratamentului termic, de exemplu RTA la 525°C sau TA la 450°C, energia de activare este de $Q \approx 42.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [178], în timp ce pentru temperaturi mai înalte de tratament, de exemplu RTA la 725°C și TA la 650°C, energia de activare este de $Q \approx 78.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [178]. Constanta de creștere poate varia în rangul $5.518 \times 10^5 - 6.658 \times 10^7 \text{ Å}/\text{min}^{1/2}$ [177].

Rezultatele din lucrarea la tema tezei [169] au demonstrat că în cazul unui strat foarte subțire de CuO (10-20 nm) regiunea HAL de la interfață la fel participă în mecanismul de sesizare a gazului. La expunerea în aer, moleculele de oxigen se vor adsorbi la suprafața stratului de CuO:Zn formând regiunea HAL la suprafață (figura 2.22 (a)). [10, 169] În acest caz rezistența acestei regiuni va fi minimală și este confirmat de datele experimentale. De asemenea, datorită rezistivității electrice mai mici a stratului de CuO:Zn față de stratul de Cu₂O:Zn (figura 2.8(d)),

curentul va curge în principal prin stratul de CuO:Zn, ceea ce este ilustrat de săgeți de culoare roșie închisă în [figura 2.22\(a\)](#).

Astfel, pentru a obține un răspuns mai mare este important de a modula efectiv rezistivitatea electrică a stratului CuO:Zn de deasupra peliculei prin regimul tehnologic. Un răspuns mai mare poate fi în cazul când grosimea stratului de CuO:Zn este comparabilă cu grosimea stratului HAL ([figura 2.22\(a,c\)](#)), ceea ce este în cazul probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s, și poate explica răspunsul la gaz mai mare al acestor probe ([figura 2.8](#)). La expunerea în atmosferă de hidrogen vor avea loc reacțiile următoare [10] :



Datorită eliberării electronilor, care vor recombina cu golurile din regiunea HAL, grosimea HAL va scădea ([figura 2.22\(c\)](#)) și rezistența electrică va crește considerabil. Astfel, răspunsul la gaz (S) se poate exprima ca raportul rezistenței totale al structurii la expunerea în gazul de hidrogen și aer:

$$S = \frac{R_{I(g)}}{R_{I(a)}} = \frac{R_{CuO(g)} \cdot (R_{CuO(a)} + R_{Cu_2O})}{R_{CuO(a)} \cdot (R_{CuO(g)} + R_{Cu_2O})} \quad (2.27)$$

După cum se poate observa, răspunsul la gaz (S) este dependent de variația rezistenței stratului CuO:Zn la expunerea în aer și gaz.

În continuare, se discută influența grosimii stratului de la bază Cu₂O:Zn asupra performanțelor senzoriale datorită formării heterojuncțiilor p -CuO:Zn/ p -Cu₂O:Zn de scară nanometrică la suprafață pentru probele tratate RTA. Considerăm următoarele simplificări și vor fi studiate trei cazuri:

- (1) $R_{CuO(a)} \gg R_{Cu_2O}$;
- (2) $R_{CuO(a)} = R_{Cu_2O}$;
- (3) $R_{CuO(a)} \ll R_{Cu_2O}$;

unde R_{CuO} și R_{Cu_2O} sunt rezistențele straturilor CuO:Zn și Cu₂O:Zn.

Condițiile inițiale sunt:

- Grosimea stratului de CuO:Zn nu depinde de grosimea stratului Cu₂O:Zn;
- Rezistența stratului de Cu₂O:Zn nu este influențată de fenomenele la suprafață;
- Vom manipula cu valori aleatorii și vom asuma că $R_{CuO(a)} = 10$ și $R_{CuO(g)} = 100$

pentru toate cele 3 cazuri ([figura 2.22](#)).

Cazul (1): $R_{Cu_2O} = 0.1$, în rezultat în acord cu Ec. (2.27) răspunsul va fi de $S = 1$, și astfel variația totală a rezistenței este practic egală cu zero;

Cazul (2): $R_{\text{Cu}_2\text{O}} = 10$, în rezultat $S = 1.81$;

Cazul (3): $R_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1000$, în rezultat $S = 9.18$, cea mai mare variație în rezistența totală a senzorului.

Circuitul electric echivalent al structurii senzor poate fi reprezentată de două rezistențe conectate în paralel, și anume $R_{\text{Cu}_2\text{O}}$ pentru stratul de Cu_2O și R_{CuO} pentru stratul de CuO (figura 2.22(b)). Precum a fost discutat în partea mecanismului de sesizare a gazului, la expuneri de durată scurtă sau lungă în aer (figura 2.22(b) partea din stânga), regiunea HAL se va forma, iar în cazul probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s se presupune că aceasta se va întinde de-a lungul stratului de CuO:Zn , ducând la o rezistență minimală $R_{\text{t(a)}}$ (Ec. (2.22) și insertul din figura 2.22(b)). Când structura senzor este expusă la hidrogen, procesul din Ec. (2.17) va avea loc, ceea ce va duce la o creștere considerabilă a rezistenței $R_{\text{t(g)}}$ (Ec. (2.23) și insertul din figura 2.22(b)).

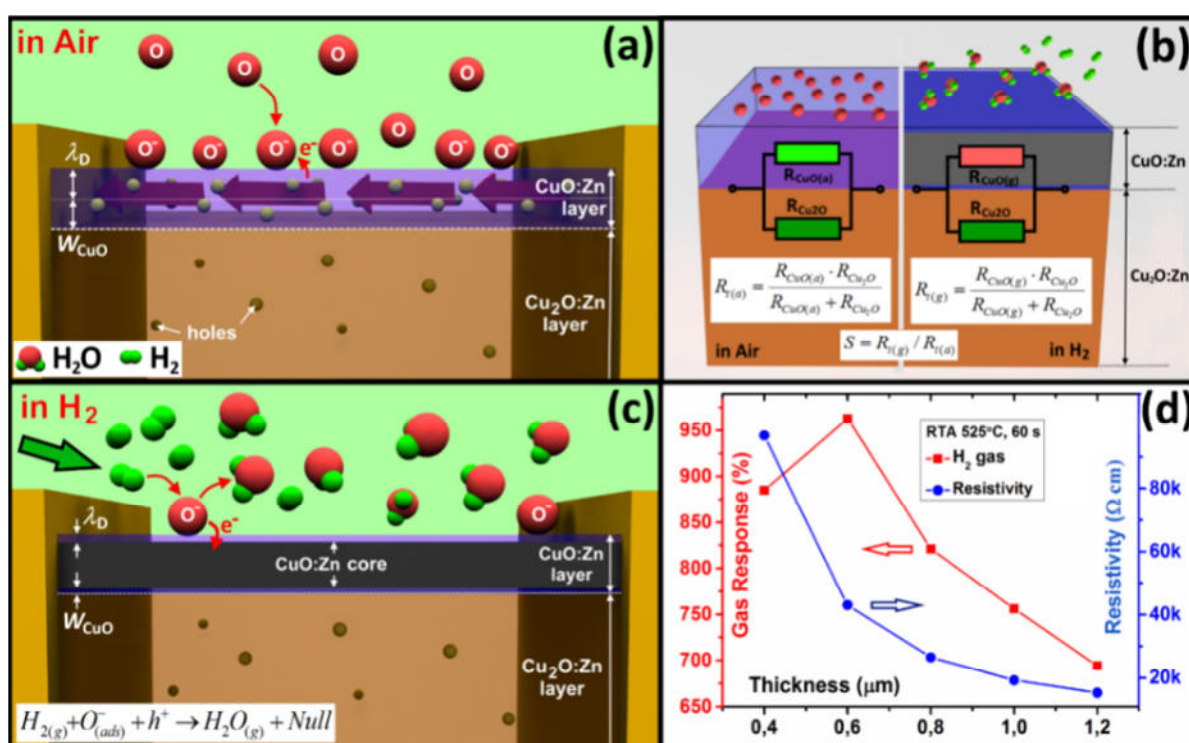


Fig. 2.22. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a hidrogenului pentru senzorii pe bază de heterojuncțiuni $p\text{-Cu}_2\text{O:Zn}/p\text{-CuO:Zn}$ la scară nanometrică: **(a)** la expunerea în aer (atomii de oxigen sunt prezentați prin sfere roșii). Fluxul de curent (săgeți violete în interiorul zonei transparente) va apărea prin regiunea HAL; **(b)** la expunerea în hidrogen regiunea HAL va descrește, ducând la un flux de curent mai mic prin regiunea CuO:Zn . Circuitul electric echivalent al structurii $p\text{-CuO:Zn}/p\text{-Cu}_2\text{O:Zn}$. În partea din stânga este prezentată situația expunerii în aer iar în partea stânga la expunerea în hidrogen. Ecuația rezistenței totale a structurii în ambele cazuri este prezentată în insertie; **(c)** în H_2 ; **(d)** Răspunsul la H_2 la 300°C și rezistența la 300 K a probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s față de grosime, respectiv.

Astfel, apare necesitatea de a elucida valorile optime ale $R_{\text{CuO(a)}}$ și $R_{\text{Cu}_2\text{O}}$ (la expunerea în aer) care va conduce la un răspuns la gaz maximal al acestui tip de senzor. În baza analizei anterioare, cel mai mare răspuns la gaz se va obține în condiția când rezistența stratului de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ va fi mult mai mare decât a stratului de $\text{CuO}:\text{Zn}$ ($R_{\text{CuO(a)}} \ll R_{\text{Cu}_2\text{O}}$). În acest context, rezistivitatea electrică a stratului de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ în comparație cu $\text{CuO}:\text{Zn}$ (figura 2.21) poate explica răspunsul mărit al probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s.

Cea mai simplă și eficientă cale de a modula rezistivitatea electrică a stratului de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ este variația grosimii acestuia prin simpla modulare a numărului de cicluri SCS în timpul depunerii. Contactele de aur au fost depuse prin pulverizarea în vid precum a fost schematic reprezentat în figura 2.7(c) pentru a investiga rezistivitatea electrică și răspunsul la gaz în dependență de grosimea peliculelor nanocristaline.

Rezultatele experimentelor sunt prezentate în figura 2.22(d) pentru probele tratate RTA la 525°C timp de 60 s. Pentru depunerea uniformă a peliculelor grosimea minimă este de $0.4 \mu\text{m}$, în timp ce la grosimi mai mici aceasta nu acoperă tot substratul. Astfel, această grosime a fost aleasă ca cea minimă în cercetările date, în timp ce grosimea maximă este de $1.2 \mu\text{m}$. Conform rezultatelor din figura 2.22(d) rezistența electrică crește împreună cu descreșterea grosimii probelor. Datele obținute sunt consistente cu cele raportate în literatură. [110] Rezultatele răspunsului la gazul de hidrogen la temperatura OPT de 300°C demonstrează creșterea răspunsului de la 694% la 963% prin descreșterea grosimii probelor de la $1.2 \mu\text{m}$ la $0.6 \mu\text{m}$. În cazul probelor cu grosimea de $0.4 \mu\text{m}$, nanocristalitele nu sunt împachetate așa de uniform ca în cazul probelor mai groase și nu formează o rețea optimă interconectată pentru sesizarea eficientă a gazului. Astfel, prin descreșterea ulterioară a grosimii peliculelor nanocristaline (mai subțiri de $0.6 \mu\text{m}$), răspunsul la gaz va descrește și nu prezintă interes practic. Mecanismul de sesizare a gazului este în conformitate cu datele experimentale. Stabilitatea pe termen lung al probelor pe bază de pelicule nanocristaline din oxid de cupru cu 2.8-3.0 wt% Zn tratate rapid RTA la 525°C timp de 60 s și convențional TA la 650°C timp de 30 min a fost analizată prin repetarea experiențelor la detectarea hidrogenului (100 ppm) de-a lungul a 60 de zile. Rezultatele sunt prezentate în figura 2.12. Se poate observa că senzorii pe bază de probe tratate rapid RTA sunt mult mai stabili decât cei tratați convențional TA, probabil datorită temperaturii mai mici de operare (300°C pentru cazul RTA față de 400°C pentru cazurile TA).

2.5. Concluzii la capitolul 2

- Tehnologia sintezei chimice din soluții SCS în combinație cu tratamentul termic rapid RTA permit fabricarea nano-heterojoncțiunilor în oxidul de cupru pur și dopat cu impurități ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{CuO}:\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Zn}$ cu grosimea straturilor $\approx 20 \text{ nm}/800 \text{ nm}$ și $\approx 20 \text{ nm}/600 \text{ nm}$), anume prin tratamentul rapid RTA la 525°C în doar 60 s.

- Au fost cercetate în detalii proprietățile fizico-chimice și senzoriale ale oxidului de cupru în două tipuri de faze cristaline (Cu_2O , CuO), precum și fazele mixte $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, care au demonstrat selectivitatea mai înaltă la vapori de etanol pentru fazele mixte. În particular, cele mai bune rezultate au fost obținute prin elaborarea hetero-structurilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ non-planare la scală nanometrică în nanocristalele din oxid de cupru prin tratamentul termic rapid RTA la 525°C - la 575°C în doar 60 s. Aceste pelicule obținute prin SCS și RTA sunt compuse din nanocristale cu nano-heterojoncțiuni la scară nanometrică (cu mărimea de aproximativ 20-50 nm) au un timp de răspuns/recuperare senzor mult mai rapid ($\tau_{d1} \approx 0.48 \text{ s}$ și $\tau_{d2} \approx 9.8 \text{ s}$). Pentru comparație valori similare ale răspunsului la gaz au materialele Cu_xO_y tratate convențional TA la 425°C , iar timpii de răspuns/recuperare senzor sunt mai lenți ($\tau_{d1} \approx 0.75 \text{ s}$ și $\tau_{d2} \approx 12.3 \text{ s}$).

- Prin doparea cu Zn ($< 3 \text{ wt}\%$) în oxidul de cupru și formarea nano-heterojoncțiunilor non-planare prin tratamentul RTA la 525°C în decurs de 60 s a fost posibil de a modifica proprietățile electro-fizice, senzoriale și a schimba selectivitatea de la vaporii de etanol la gazul de hidrogen (pentru probele dopate cu Zn). Au fost investigate proprietățile senzoriale care au demonstrat un răspuns și o selectivitate înaltă la hidrogen gaz în cazul peliculelor nanocristaline de $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_y$ cu 3.0 wt% Zn. Pentru probele tratate RTA la 525°C în decurs de 60 s la temperatura de operare de 300°C răspunsul la gaz cu concentrația de 100 ppm de H_2 este de $S_{\text{H}_2} \approx 765\%$, ceea ce corespunde cu o modificare a rezistenței electrice de aproximativ ≈ 8.5 ori, cu un răspuns rapid $\tau_r \approx 2.4 \text{ s}$ și o recuperare $\tau_d \approx 6.9 \text{ s}$.

- A fost identificat procesul tehnologic de creștere a rețelelor din nanofire de CuO (caracterizate cu un raport mare al aspectului fizic) prin oxidare termică a micro-sferelor din cupru, apoi oxid de cupru cu faze cristaline mixte ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$) pe un substrat de sticlă cu electrozi din Au/Cr. Au fost obținute diferite densități ale nanofirelor de CuO prin variația temperaturii de oxidare. În comparație cu metodele chimice complexe, nanotehnologiile propuse bazate pe oxidarea termică este simplă, cost-efectivă, dar și rapidă pentru sinteza rețelelor din nanofire de CuO . Temperatura optimală pentru creșterea nanofirelor dense și subțiri este de 425°C timp de 5 ore. Structurile senzoriale fabricate în baza nanofirelor de CuO interpenetrate (oxidate la 425°C), în urma expunerii la vapori de etanol (100 ppm) la temperatura de operare de

250°C, demonstrează o creștere a rezistenței electrice de mai mult de două ordine ($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}} \approx 313$), adică un răspuns senzor mai înalt decât cel raportat anterior.

- A fost demonstrată posibilitatea fabricării și explorării nanosenzorilor ultra-rapizi la vapori de etanol (10 ppm) în baza unui nanofir (50 nm în diametru) de CuO folosind instrumentul științific FIB/SEM. Nanodispozitivul a demonstrat un timp de răspuns/recuperare ultra-rapid (≈ 0.195 s) la vapori de etanol la temperatura camerei și un răspuns relativ înalt (≈ 200) și identificat mecanismul fizico-chimic responsabil de proces.

- În baza cercetării proprietăților fizico-chimice și caracterizării avansate a structurilor obținute cu ajutorul tehnicilor SEM, EDX, XRD, Raman, TEM, XPS, SIMS a fost determinată calitatea cristalelor din oxizi de cupru care corespunde cerințelor pentru elaborarea senzorilor de gaze cu conductibilitate de tip-*p*, dar și ar permite manipularea și controlul mai eficient pentru diversificarea aplicațiilor senzor.

- Au fost identificate mecanismele de sesizare a gazelor și propuse modele noi pentru oxizii de cupru puri și dopați cu impurități (< 3 wt% Zn, Ag), în particular mecanismul de detecție a gazelor de hidrogen și a vaporilor de etanol pentru $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Zn}$ Cu_xO , care permite modelarea principiului de sesizare a gazelor reducătoare de către semiconductorii oxidici cu conductibilitatea de tip-*p* care deschide oportunități de cercetare fundamentală a efectelor de dimensiune, dar și de utilizare ca element de nanodispozitive semiconductoare oxidice.

3. OBȚINEREA ȘI CERCETAREA NANOSTRUCTURILOR DE MoO_3

3.1. Obținerea și cercetarea nanostructurilor de MoO_3

Prelucrarea termică rapidă și oxidarea termică la temperaturi relativ scăzute permite controlul cu succes al compoziției și dimensiunilor nanocurelelor de MoO_3 , precum și sinteza nanoblocurilor pentru aplicații extrem de eficiente. Astfel de morfologii de nano- și micro-structuri de oxizi sunt destul de atractive pentru aplicații la confecționarea senzorilor de gaze, în special în nanotehnologiile cu aplicații de tipul de la „bază în sus” („bottom-top”) de asamblare a nanodispozitivelor. Aceste tipuri de proiecte presupun construirea nanodispozitivelor cu parametrii controlați cu precizie (inclusiv compoziția chimică și structura), care determină în cele din urmă performanța dispozitivului.

În capitolul dat, vom prezenta o metodă nouă de sinteza directă a nano- și micro-curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ dezvoltată în cadrul cercetărilor tezei la Catedra de MIB a UTM. Metoda elaborată permite sinteza rapidă a unor cantități mari de nano- și micro-curele de diferite dimensiuni care pot fi transferate pe alte substraturi. Au fost cercetate proprietățile fizice, morfologice, structurale, chimice și electronice ale nano- și micro-foliilor și nanocurelelor de MoO_3 2-D (bi-dimensionale) și Q1D (quasi-uni-dimensionale).

Pentru obținerea nano-micro-curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ (nedopate) s-a utilizat o tehnică nouă care constă în amplasarea unei tije de molibden metalic cu o puritate înaltă (99.99%), preliminar degresată cu etanol, într-un reactor de cuarț (figura 3.1) divizat în câteva zone de temperatură (T_1 , T_2 , T_3) controlate, prin care se aplică un flux din vapori de apă.

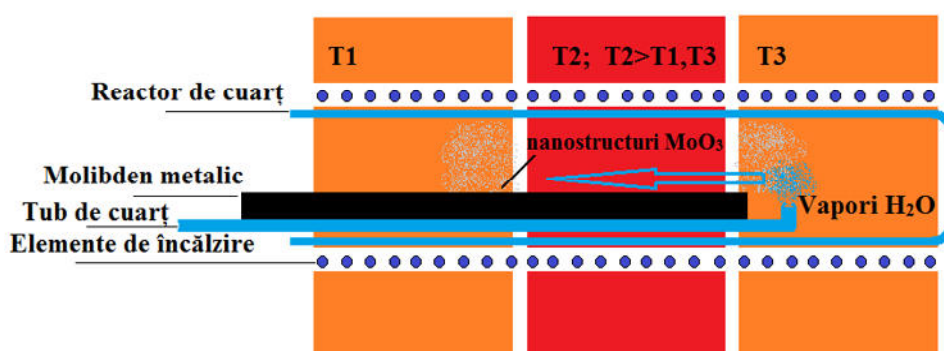


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică a metodei elaborate de creștere a nano- și micro- curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ prin procesare termică rapidă RTP.

În zona cu temperatura maximală (T_2 , $670\text{-}950^\circ\text{C}$) are loc reacția între molibdenul metalic și vaporii de apă [179]:



Prin intermediul vaporilor se transportă oxidul de molibden în regiunea cu temperatură comparativ scăzută (T1, T3, 450°C) unde are loc depunerea materialului oxidic sub formă de nano- și microcurele de α -MoO₃. Prin variația condițiilor tehnologice, în special a temperaturii oxidării termice rapide de la 670 la 950°C a fost posibil de modificat morfologia nano- și microcurelelor de α -MoO₃ precum este demonstrat mai jos (figurile 3.2 și 3.3).

Imaginelor SEM ale structurilor crescute sunt demonstrate în figurile 3.2 și 3.3, care arată că MoO₃ sintetizat prin procesarea termică rapidă (RTP) are o morfologie de panglici, folii și curele. Imaginile SEM prezentate în figura 3.2(a-f) ilustrează că nano- și micro-curelele de MoO₃ sintetizate la 670°C, sunt destul de omogene ca formă și mărime cu lungimea medie de până la câțiva milimetri și o lățime în intervalul de la 50 nm până la 5 μ m.

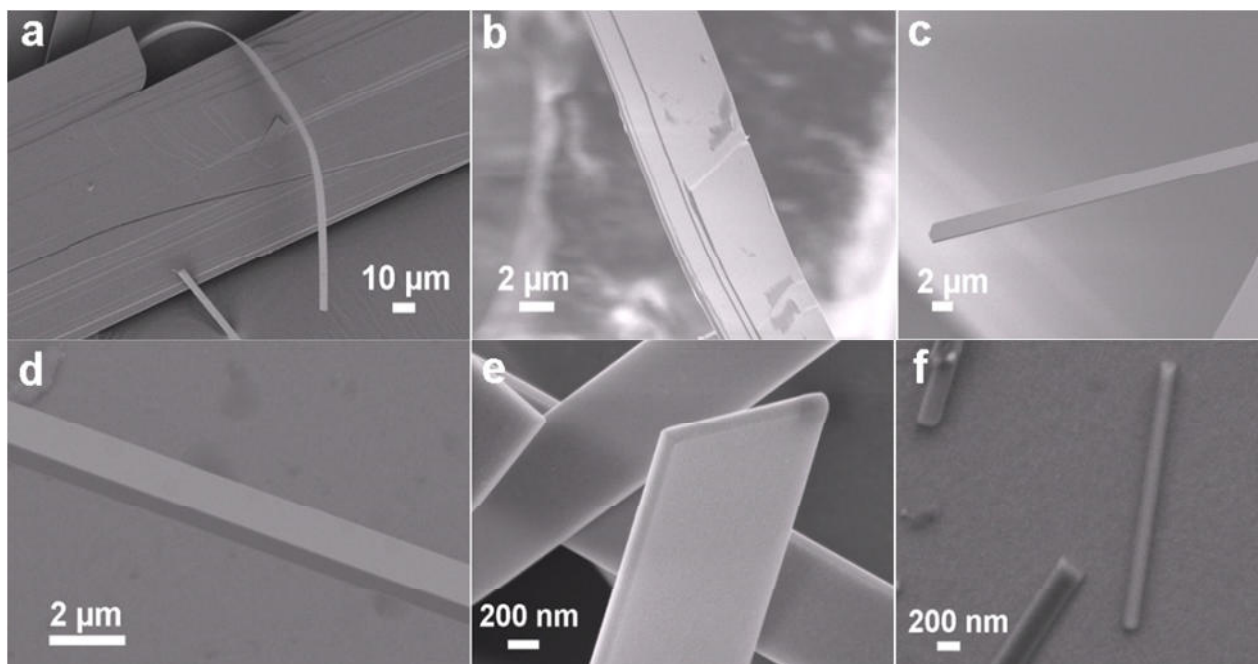


Fig. 3.2. Imaginile SEM ale curelelor de α -MoO₃ crescute prin tehnologia RTP la 670°C din diferite regiuni și amplificări: **(a)** vederea generală a materialului sintetizat la 670°C demonstrând structura stratificată; **(b)** aria mărită a curelei sau a micropanglicii individuale demonstrând morfologia stratificată; **(c-d)** micropanglica individuală; **(e)** micropanglicile care demonstrează suprafața clară și grosimea uniformă; **(f)** micropanglica individuală dispersată pe substrat înainte de fabricarea nanodispozitivului.

Grosimea curelei sau a micropanglicii de MoO_3 variază de la 20 nm la 1 μm în dependență de regimul tehnologic. Nano- și microcurelele au o lungime de până la câțiva milimetri și o lățime de ordinul 50–200 nm (figura 3.2 (f)). Imaginile SEM din figura 3.2(a-b) demonstrează aceleași probe sintetizate la 670°C care constau din câteva straturi subțiri de microcurele de MoO_3 . Numărul de straturi de MoO_3 precum în figura 3.2(a-b) determină grosimea unei singure curele sintetizată la 670°C. În acord cu observațiile experimentale în lucrare, numărul de straturi variază de la o curea la alta, iar ca rezultat grosimea lor totală la fel variază în dependență de regimul tehnologic. Mecanismul de formare a nano-curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ de la scară nanometrică până la structuri mai mari a fost deja descrisă anterior [180].

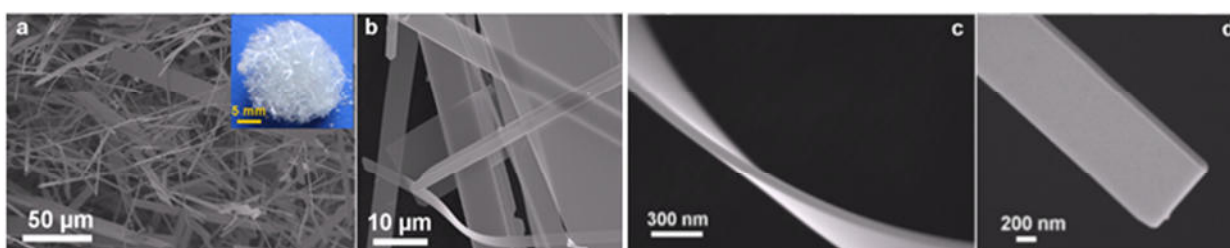


Fig. 3.3. Imaginile SEM ale curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ crescute prin oxidarea RTP la 800°C din diferite regiuni și amplificări: **(a)** vederea generală a materialului oxidat rapid la 800°C care demonstrează structura stratificată. Inserția demonstrează imaginea digitală a materialului obținut prin tehnologia elaborată; **(b)** aria mărită din (a); **(c)** aria mărită a curelei individuale îndoită cercetată în secțiune transversală; și **(d)** partea de sus a curelei, respectiv.

Imaginile SEM ale materialului de volum și ale nano-micro-curelelor de MoO_3 crescute prin metoda tehnologică RTP elaborată în lucrare la temperatura de oxidare de 1000°C sunt prezentate în figura A.2.1.

Transparența quasi-electronică ale structurilor de MoO_3 sintetizate cu ajutorul metodei de oxidare rapidă RTA a fost descoperită în experiențele date cu studii detaliate în instrumentul SEM de rezoluție înaltă la diferite tensiuni de accelerare a fluxului de electroni. În figura 3.4(a-f) este demonstrată dependența transparenței față de tensiunea de accelerare. La valoarea de 4 kV (figura 3.4(a)) cureaua pare a fi aproape non-transparentă, cu toate acestea, cu mărirea tensiunii de accelerare (mai mult de 4 kV), apare transparența și un contrast maxim este observat la 10 kV (figura 3.4(d)).

Transparența indusă de tensiunea de accelerare a razei de electroni (“e-beam”) poate fi lămurită presupunând o creștere a volumului de interacțiune al electronilor care, în general, se mărește cu creșterea tensiunii de accelerare. Totuși, cu creșterea în continuare a tensiunii până la

20 kV (figura 3.4(f)) contrastul descrește, iar partea de sus a curelei este mult mai transparentă. Mecanismul transparenței observate rămâne încă o problemă nerezolvată și sunt doar câteva lucrări asupra acestuia care dau mici explicații. În această privință, Zhang ș.a. [181] au presupus că sarcinile în structura de bază au o influență asupra electronilor secundari de distribuție în stratul superior. Aceste sarcini, în cele din urmă, micșorează densitatea de electroni la suprafață, obținându-se scăderea concentrației de electroni secundari, ceea ce duce la contrastul observat [181]. O astfel de observație poate duce la un impact important în viitoarele aplicații ale acestor nano- și microcurele de α -MoO₃.

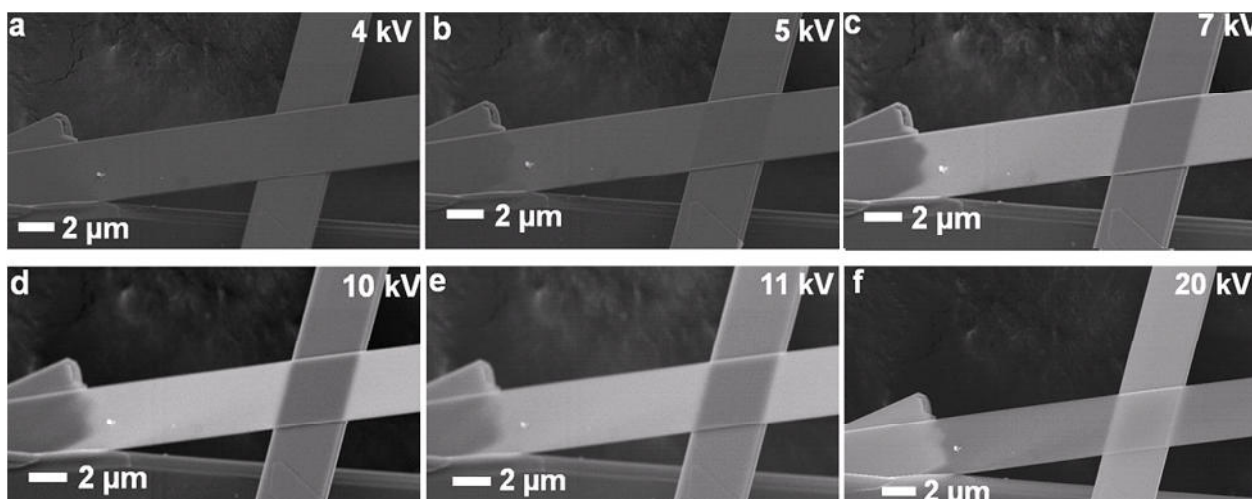


Fig. 3.4. Transparența quasi-electronică în curelele de α -MoO₃ (oxidate RTP la 800°C) la diferite tensiuni de accelerare SEM: (a) 4 kV; (b) 5 kV; (c) 7 kV; (d) 10 kV; (e) 11 kV; (f) 20 kV.

Difractogramele de raze-X ale probelor (sintetizate RTP la 670°C și 800°C) măsurate la temperatura camerei, prezentate în figura 3.5(a), demonstrează o coincidență excelentă cu standardele XRD pentru structura ortorombică a α -MoO₃ (JCPDS 00-005-0506). Difractograma 1 din figura 3.5(a) (pentru eșantioanele de la 670°C) prezintă faza de α -MoO₃ cu o cantitate mică de (-203) Mo₉O₂₆, care este o forfecare cristalografică de fază (CS) în acord cu PDF 05-0441. CS este format datorită reducerii termale ale oxidului sau poate fi derivată de la structura de MoO₃ total oxidată în timpul procesului RTA la temperaturi joase [182]. Vârful de la $2\theta = 20^\circ$ nu apare la probele sintetizate la temperaturi mai mari (800°C), astfel pot fi detectate doar pentru faze curate de α -MoO₃.

Vârfurile (020), (040), (060) și (0 10 0) din difractograma 1 (figura 3.5(a)) sunt predominante mult mai intense decât vârful (110), (130), (140), (hk0) și (hk1). Aceasta demonstrează – confirmă clar că creșterea bi-dimensională a cristalelor are loc de-a lungul planurilor de bază {010} ale α -MoO₃ [183], ilustrată schematic prin extinderea celulei unitare [184, 185]. De

asemenea, se dovedește că și nano-micro-curele sunt oxidate rapid cu o orientare puternic preferată. Pentru structurile obținute la 800°C, au fost observate difractograme de raze X asemănătoare (figura 3.5(a), difractograma 2). Predominanța relativă a vârfurilor (0*k*0) este bine pronunțată, iar pentru vârfurile *hkl* cu *h,k,l* ≠ 0 are o intensitate relativ redusă. Nu a fost observată/detectată prezența a altor faze cristaline din oxid de molibden pentru probele crescute la 800°C. Ambele regime tehnologice RTP rezultă în sinteza micro- și nano-curelelor care prezintă un grad de cristalinitate ridicat, iar intensitățile pronunțate ale vârfurilor ce corespund planelor (0*k*0) confirmă structura stratificată împachetată în direcția cristalografică a axei-*b*, paralelă planului (100) (figura 3.5) [184, 185].

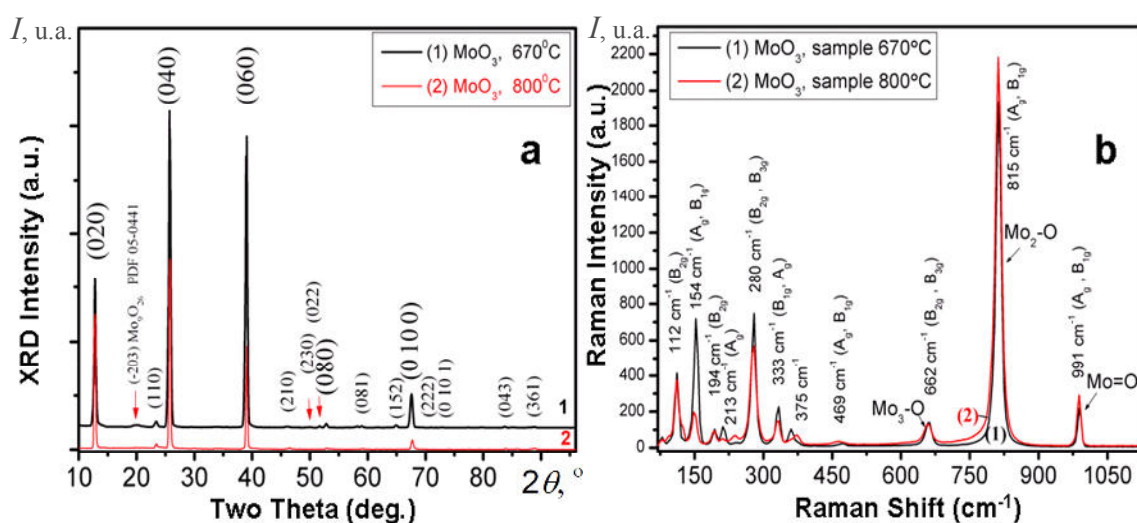


Fig. 3.5. (a) Roentgenograma tipică XRD de la probele de MoO₃ (1- 670°C) și (2- 800°C).
(b) Spectrul Raman (532 nm) al nano- și micro-curelelor de MoO₃ crescute prin metoda oxidării rapide RTP la 670°C (1); și 800°C (2).

A fost examinat gradul de orientare granulat și lamelar pe baza datelor XRD cu ajutorul metodei lui Lotgering [186] și determinat ca 0.87 și 0.91 pentru probele (670°C) și (800°C), respectiv. Rezultatele XRD (figura 3.5(a)) confirmă rezultatele cu privire la morfologia structurală obținută din măsurările SEM pentru materialele obținute prin tratamentul rapid RTA. Probele studiate au fost sintetizate la temperatura de 800°C timp de 10-20 min. Valorile experimentale ale *d*-spațiului (*d*_{*hkl*}) care au fost calculate conform formulei lui Bragg [187] sunt demonstrate în tabelele 3.1-3.2, iar valoarea *d*₀₂₀ este în acord cu rezultatele obținute din măsurările TEM care vor fi prezentate în continuare. Figura 3.3 demonstrează clar morfologia tipică rectangulară ale probelor (figurile 3.2 și 3.3 arată suprafața cristalului de α-MoO₃ crescut rapid RTP). Spectrele micro-Raman ale nano- și micro-curelelor de MoO₃ sintetizate prin

oxidare rapidă RTA la 670°C și la 800°C, colectate sub excitarea cu lungimea de undă de 532 nm sunt demonstrate în figura 3.5(b) în diapazonul numerelor de undă 70-1130 cm⁻¹.

Tabelul 3.1. Rezultatele XRD ale nano-micro-curelelor de α -MoO₃ obținute la 670°C

2 θ	d_{hkl} (Å)	($h k l$)
12.81	6.903	(020)
25.71	3.462	(040)
38.95	2.310	(060)
67.57	1.385	(0 10 0)

În spectre au fost observate 14 vârfuri, iar numerele de unde ale lor, intensitățile relative și gradele de simetrie sunt marcate în grafic și sunt sumarizate în lucrarea [188]. Experimental au fost colectate câteva spectre de la diferite curele, însă nu a fost observate diferențe esențiale, deci prin urmare, este prezentat doar un spectru tipic care corespunde probelor de MoO₃.

Forma vârfului indică că modurile respective sunt mai intense datorită structurii înalt orientate cristalografic [23, 189]. Vârful Raman de la 154 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) provine din traducerea lanțurilor rigide, iar deplasarea Raman de la 280 cm⁻¹ (B_{2g}, B_{3g}) este un dublet cuprins de modul atomilor terminali de oxigen (vibrație Mo=O), 333 cm⁻¹ (B_{1g}, A_g) este atribuit modului de legătură Mo₃-O, 375 cm⁻¹ (A_g) este atribuit Mo=O [23]. Spectrul Raman al MoO₃ pur conține vârfuri la numerele de undă: 94 (B_{1g}), 112 (B_{2g}), 125 (B_{3g}), 154 (A_g, B_{1g}), 194 (B_{2g}), 213 (A_g), 244 (B_{3g}), 280 (B_{2g}, B_{3g}), 333 (B_{1g}, A_g), 366 (A_g), 375 (B_{1g}), 469 (A_g, B_{1g}), 662 (B_{2g}, B_{3g}), 815 (A_g, B_{1g}) și 991 (A_g, B_{1g}) cm⁻¹. Atribuirea vârfurilor observate urmează studiul unui singur cristal și câmpul forțelor de valență (VFF) calculate de Py ș.a. [190, 191] care au folosit figura structurală a lui Kihlberg ale MoO₃ pentru a obține perspective noi în comportamentul vibrațional. Deplasarea Raman sau vârful de la 662 cm⁻¹ (B_{2g}, B_{3g}) este o întindere asimetrică al modului conectat triplu Mo₃-O de-a lungul axei- c , care rezultă de la marginea comună (Mo₃-O) cu trei octaedre adiacente [2, 61, 188, 189]. Vârful de la 815 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) este o întindere simetrică a modului atomilor de oxigen terminali sau a podului dublu conectat Mo-O-Mo. Vârful de la 991 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) este întinderea asimetrică ale atomilor terminali de oxigen (Mo⁶⁺=O) de-a lungul axelor a și b , care sunt responsabile pentru structura stratificată α -MoO₃ [61, 189]. Toate vârfurile Raman sunt în conformitate cu rezultatele obținute pentru α -MoO₃ pur [2, 61, 188, 189]. Au fost observate vârfurile Raman ce corespund modurilor de întindere a Mo-O și sunt de asemenea în conformitate cu rezultatele obținute de Ajito ș.a. [189]. Spectroscopia Raman prevede o informare mai detaliată în ceea ce privește proprietățile vibraționale ale trioxidului de molibden. Modurile Raman ale acestui material oxidic pot fi prezentate după cum urmează [2, 188]:

$$\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u} \quad (3.2)$$

unde A_g , B_{1g} , B_{2g} , și B_{3g} sunt moduri Raman active; A_u este un mod inactiv, iar restul sunt moduri infraroșu active.

Tabelul 3.2. Rezultatele XRD ale nano-micro-curelelor de α -MoO₃ obținute la 800°C

2θ	d_{hkl} (Å)	$(h k l)$
12.73	6.949	(020)
25.56	3.482	(040)
39.01	2.307	(060)
67.38	1.389	(0 10 0)

Pentru analiza chimică, căutarea formulei empirice, starea chimică și electronică ale elementelor care există în probele pure de α -MoO₃ sintetizate la 800°C a fost efectuată analiza XPS de rezoluție înaltă. Spectrul XPS (figura 3.6(a)) demonstrează că suprafața materialului cercetat este compusă din elementele Mo (22%) și O (67%), precum și din cantități reziduale (11%) de carbon, compuși de hidrocarbon și carbonil care au fost inevitabile datorită expunerii probelor la aer înainte de analiza XPS [8].

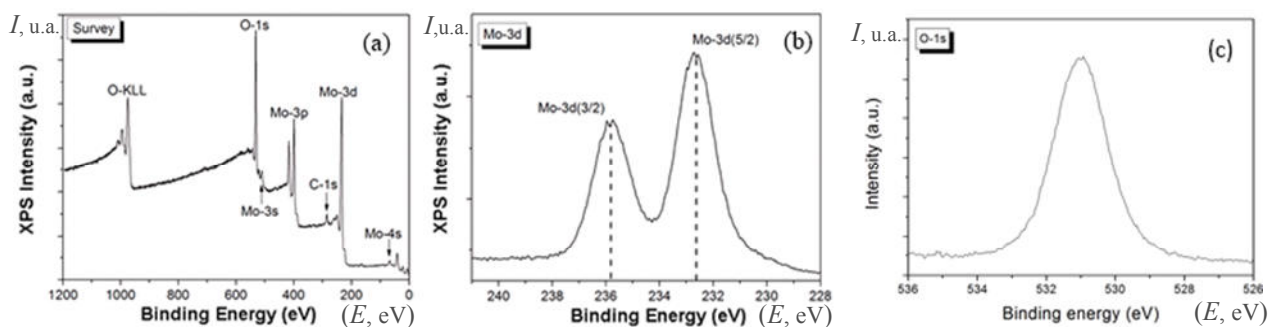


Fig. 3.6. Spectrul XPS: (a) al nano- și micro-curelelor de MoO₃ sintetizate la 800°C; (b) corespunzător nivelului atomic al Mo-3d; (c) corespunzător nivelului atomic O-1s al nano-microcurelelor de α -MoO₃ crescute la 800°C [20].

Cantitățile relative înalte de carbon detectate de XPS la suprafață la fixarea pe suport a probei cercetate. Legătura energetică (BE) a fost calibrată folosind ca etalon carbonul alifatic la 285.0 eV. În probele studiate, spectrul de rezoluție înaltă XPS al nucleului Mo-3d de MoO₃ (figura 3.6(b)) demonstrează prezența a două vârfuri spectral localizate la 232.6 eV și 235.8 eV. Aceste vârfuri sunt datorate spin-orbitei nivelului Mo-3d care corespunde 3d_{5/2} și 3d_{3/2}, în care vârfurile

dublate 3d sunt separate de 3.2 eV. Un astfel de spin-dublet cu energia de legătură 232.6 ± 0.5 eV și 235.8 ± 0.5 eV corespunde celor de molibden în valența formală +6 [192, 193]. Poziția vârfului și energia de separare sunt în concordanță cu datele raportate pentru nano-curelele de MoO_3 și a peliculelor subțiri [193, 194], unde Mo este prezentat în starea Mo^{6+} . Nivelul-nucleu al energiei de legătură XPS O-1s (poziția vârfului) al oxidului de molibden sub corespunderea considerată la 531.0 eV (figura 3.6) care poate fi atribuită la O^{2-} în MoO_3 [192, 195].

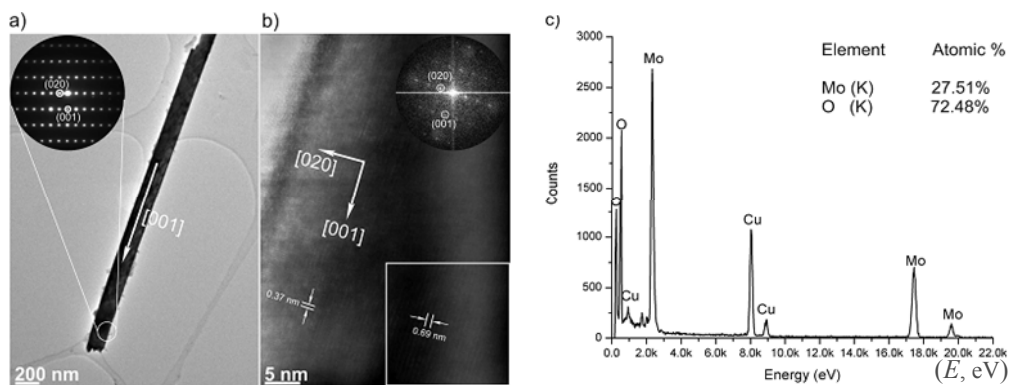


Fig. 3.7. Imagini TEM obținute cu microscopul electronic cu transmisie din structura unei nanocurele de $\alpha\text{-MoO}_3$ sintetizată la 670°C : **(a)** Imaginea cu câmp luminos al nanocurelei cu o inserție care demonstrează modelul de difracție SAED; **(b)** Imaginea de rezoluție înaltă HRTEM înregistrată în aceeași zonă (a) și în inserție transformarea rapidă Fourier corespunzătoare, calculată din partea indicată din pătrat care indică direcția de creștere. **(c)** Spectrul EDX demonstrează compoziția chimică și rata atomică ale $\alpha\text{-MoO}_3$ [20].

Din intensitățile relative ale spectrului XPS, poate fi calculată stoechiometria compozițională între 'Mo' și 'O'. Rata atomică Mo/O corespunde valorilor 1 : 3, ceea ce este în corespundere cu măsurările EDX. Astfel, se confirmă structura chimică propusă pentru cercetare a nano- și micro-curelelor de MoO_3 crescute prin metoda elaborată RTP. Din imaginile TEM cu câmp luminos (figura 3.7(a)) se poate deduce că nano- și microstructurile de $\alpha\text{-MoO}_3$ sintetizate la 670°C prezintă o morfologie similară cu cele sintetizate la 800°C (figura 3.8(a)). Inserția demonstrează măsurările SAED de difracție de-a lungul zonei [100] al axei $\alpha\text{-MoO}_3$ (grupa spațială: P_{bnm}). Microimaginele HRTEM din aceleași regiuni sunt demonstrate în figură A.2.3, transformarea rapidă Fourier din regiunea pătrată marcată al microimaginii HRTEM indică creșterea cristalului de-a lungul axei-c al $\alpha\text{-MoO}_3$. Rata compoziției elementelor, în acord cu spectrul EDX este arătată în figura 3.7(c), este reprezentativă deoarece mai multe măsurări au fost efectuate la mai multe seturi de alte probe, iar rezultatele sunt comparabile între ele. O ușoară abatere de la raportul Mo:O = 1:3 poate fi datorată formării vacanțelor de oxigen [V_{O_2}], care sunt produse prin reducerea indusă de fascicolul de electroni [196, 197].

O evaluare mai statistică a datelor TEM a arătat că, pentru ambele temperaturi de oxidare, există câteva cazuri ocazionale atunci când nanofirele de α -MoO₃ de asemenea cresc de-a lungul axei-*a* (vezi figura A.2.3). Totuși, creșterea de-a lungul axei-*c* este mult mai preferențială în funcție atât de observațiile noastre, precum teoria energiei de suprafață. Energia superficială a indicelui de aspect scăzut al planului (001) este cel mai mic, prin urmare, nanocurelele preferă să se stocheze de-a lungul direcției [001] în loc de alte direcții, cum ar fi [100]. Această constatare este în acord cu rezultatele anterioare, că nanocurelele de MoO₃ cresc preferențial de-a lungul planului (001) [63].

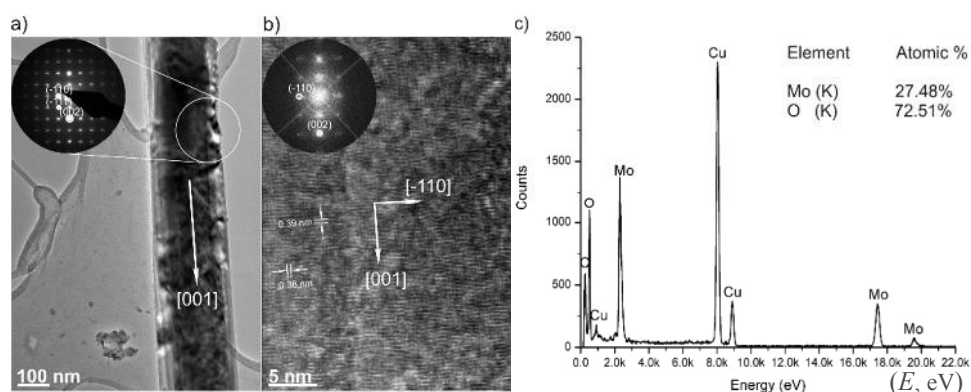


Fig. 3.8. Imagini TEM ale nanocurelei de α -MoO₃ crescută la 800°C: **(a)** imaginea cu câmp luminos al nanocurelei cu inserția modelului SAED; **(b)** imaginea de rezoluție înaltă HRTEM din aceeași regiune (a) și transformarea rapidă Fourier din inserție indică direcția de creștere. **(c)** Spectrul EDX demonstrează compoziția chimică și rata atomică ale aceleiași regiuni [20].

Cercetările TEM confirmă că nano- și micro-structurile de α -MoO₃ sintetizate la 800°C demonstrează un raport de aspect mare, cu o lățime de aproximativ 100 - 200 nm și lungimi de până la câțiva micrometri. În figura A.2.3(a), o nanocurea tipică de α -MoO₃ este demonstrată la rezoluție înaltă. Modelul de difracție SAED de-a lungul axei [110] luată de la aria circulară demonstrează o excitație dinamică puternică ale reflecțiilor cinematice interzise. Acest fapt este cel mai probabil determinat de grosimea majorată a nanocurelei și în mod corespunzător, de îmbunătățirea multiplilor efecte de împrăștiere. Împreună cu micro-imaginerile HRTEM și informația din transformarea rapidă Fourier (FFT) în figura 3.8(a), direcția de creștere preferențială a cristalelor de α -MoO₃ sintetizate la 800°C este determinată de a fi [0 0 1], ceea ce este în corespundere cu cercetările altor cercetători [192-194]. Adițional, despicarea reflecțiilor Bragg perpendicular pe direcția *c*^{*} sunt observate în modelele de difracție SAED și transformarea rapidă Fourier FFT. Acest fenomen poate fi atașat formării defectelor stocate [198], defectelor planare, precum și planurilor de forfecare cristaline care sunt create sub anumite condiții.

Ambele tipuri de defecte enumerate sunt cunoscute de a fi produse prin transformarea de fază a α -MoO₃ indusă de fascicolul de electroni [196]. Spectrul EDX demonstrează compoziția chimică și rata atomică ale aceleiași regiuni [20].

3.2. Tehnologia de integrare a nanostructurilor de MoO₃ în structuri de senzori

În continuare sunt prezentate rezultatele în premieră care demonstrează posibilitatea de a conecta o singură nanocurea de MoO₃ în nanodispozitiv funcțional, dar și proprietățile electrofizice ale unei singure nanocurele. În scopul dispersării și transferării nanocurelelor individuale pentru nanosenzori, inițial, nano-micro-curelele de MoO₃ au fost sonificate timp de 30 min în soluție de 50 ml etanol/apă (raport de 1:1) [20]. Suspensia rezultantă exfoliată de MoO₃ a fost apoi transferată pe pastilă/cip, substrat de Si/SiO₂ cu contacte din Au/Cr, apoi încălzită la 50°C timp de 10 min. Pentru fabricarea nanodispozitivelor a fost folosit cipul șablon din siliciu/oxid de siliciu (Si/SiO₂) și de cuarț. Pe substratul șablon (Si/SiO₂ și cuarț cu contacte Cr/Au) au fost fabricate două contacte pentru o singură nanocurea folosind depunerea cu ajutorul FIB-SEM.

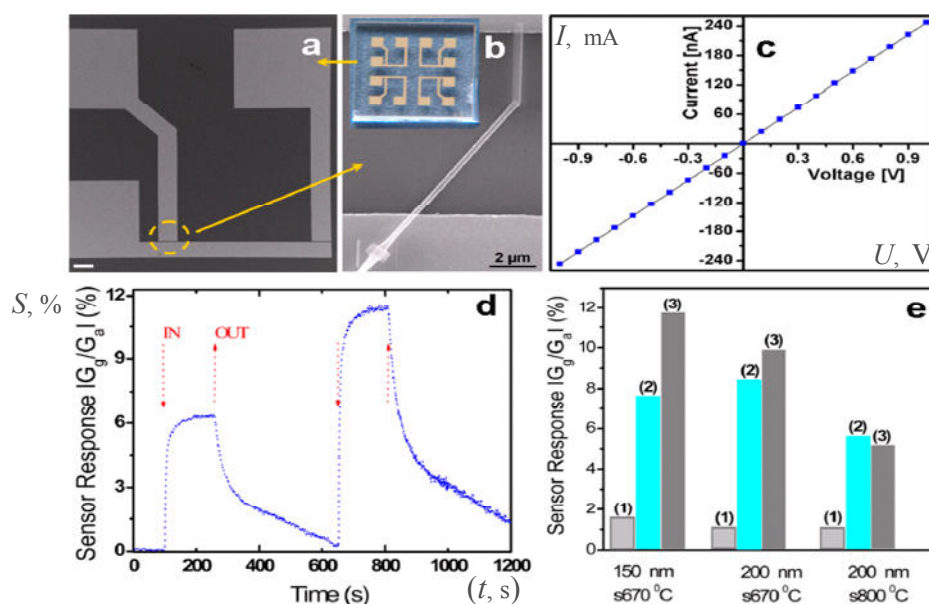


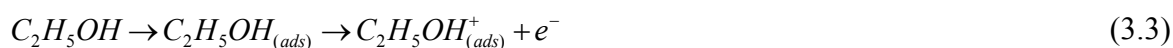
Fig. 3.9. (a) Imaginea SEM a cipului pe care a fost fabricat nanodispozitivul, scara - 200 μ m. (b) O nanocurea de MoO₃ sintetizată la 670°C conectată la ambele capete la contacte externe ca o structură finală de senzor. Inserția este o imagine digitală a cipului cu contacte de Cr/Au pe substratul de cuarț ca șablon folosit pentru fabricarea nanosenzorilor. (c) Caracteristica curent-tensiune a unei singure nanocurele de MoO₃. (d) Răspunsul senzorului bazat pe o singură nanocurea de MoO₃ la vapori de etanol la temperatura de operare 180°C și două pulsuri cu diferite concentrații. (e) Răspunsurile la gaz față de: vapori de etanol (3); vapori de metanol (2); și hidrogen (1) la temperatura de operare 180°C ale senzorului fabricat pe baza unei singure nanocurele de MoO₃ (crescută la 670°C; și la 800°C) cu grosimile indicate pe imagine [20].

Deoarece depunerea fără mască nu poate fi realizată prin metoda convențională chimică din vapori (CVD), am folosit acest avantaj de configurare FIB-SEM [20, 23]. În lucrarea dată, nanocureaua de MoO₃ a fost expusă timp de 8 min la fluxul FIB. Măsurările senzoriale au fost cercetate folosind un senzor cu structura conectată la electrozii externi, în instrumentul științific FIB-SEM. Ca gaze de test pentru măsurările sensibilității au fost folosiți COV: vaporii de etanol și de metanol, la fel ca și gazul de hidrogen a fost utilizat pentru cercetarea proprietăților senzoriale ale nano-senzorului bazat pe o singură nanocurea de α-MoO₃.

Concentrația gazelor de test a fost de 100 ppm și 800-1000 ppm, calculate în acord cu volumul camerei de cuarț și densitatea lichidelor reagente. Limitele de detecție au fost studiate în diapazonul de 5 ppm – 1500 ppm. Conductanța electrică în aer, dar și sub influența gazelor a fost măsurată prin monitorizarea semnalului de ieșire care cade pe senzorul bazat pe cureaua 2D.

Nano- și micro-curelele de α-MoO₃ pot fi transferate prin sonificare în etanol de pe substratul inițial pe substratul de Si acoperit cu SiO₂. La fel, s-a folosit tehnica de contact direct pentru transferul nano- și micro-curelelor de pe substratul inițial pe proba de Si curățită. Aceste proceduri permit să obținem o densitate mai scăzută și o distribuie mai uniformă a nano- și microcurelelor de α-MoO₃ pe al doilea substrat pentru fabricarea de nanodispozitive (figura 3.9). Structura tipică a dispozitivului este demonstrată în imaginile SEM din figura A.2.4. A fost observată o comportare liniară a curbelor curent-tensiune (figura 3.9(c)), care este foarte importantă pentru proprietățile de detectare deoarece reacția unui nanosensor la gaz poate fi maximizată atunci când joncțiunea de metal-semiconductor are o rezistență neglijabilă [11]. Pentru cercetarea proprietăților senzoriale, senzorul a fost plasat în aparatul de măsurare [16]. Figura 3.10(a) demonstrează că la temperatura de operare de 180°C, dispozitivul bazat pe o singură nanocurea de MoO₃ are un răspuns de 10 % la vaporii de etanol. Se pot face concluzii că răspunsul este destul de stabil și moderat reversibil la reacția cu vaporii de etanol.

Deși, acesta prezintă un răspuns rapid inițial și devine destul de echilibrat în timp, în primele 200 s, oxidul nu este rapid reversibil de 100% la această temperatură de operare. Pentru interpretarea comportamentului răspunsului senzorului la vaporii de etanol, probabil, morfologia suprafeței stratului de MoO₃ și reacțiile competitive ale speciilor de analit cu stratul de suprafață trebuie luate în considerație [134, 199]. Următorul model a fost propus pentru a interpreta schimbarea conductanței de detectare la expunerea la vapori de etanol. Moleculele vaporilor de etanol sunt în primul rând adsorbite chimic pe suprafața de detectare a oxidului de molibden, cu un efect de donator și injectează electroni în nanocurea conform [134, 199]:



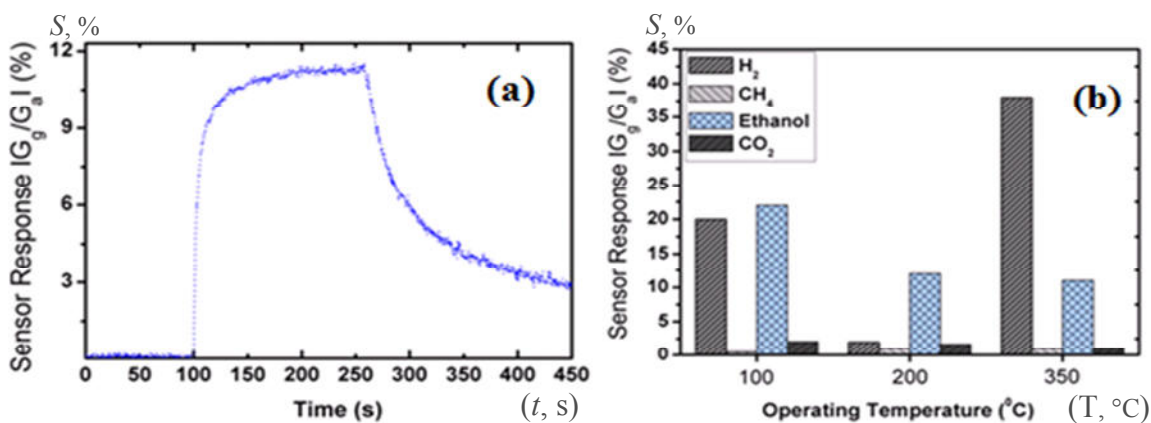
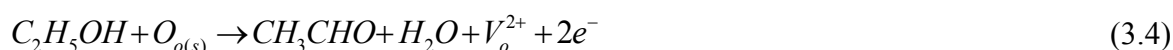


Fig. 3.10. (a) Răspunsul la vapori de etanol a senzorilor de MoO_3 la o temperatură de operare de $180^\circ C$. **(b)** Răspunsul senzorilor la diferite gaze și diferite temperaturi de operare.

Detectarea poate continua prin reacția etanolului adsorbit pe suprafața oxidului și legătura OH de etanol disociată heterolitic pentru a obține grupuri de oxid și hidrogen după cum este raportat de Illyaskuty ș.a. [199]. Grupele de etoxizi sunt supuse apoi dehidrogenării cu o donație ulterioară a protonului către cation, care este posibilă datorită naturii cationice a Mo, ceea ce duce la formarea acetaldehidei [134, 199]. Deci, când o moleculă de alcool este oxidată catalitic de MoO_3 se eliberează doi hidrogeni. Ambii protoni eliberați se consideră că se desorb ca apă care apare din recombinarea cu OH și Mo-H. Astfel formate acetaldehida și apa se desorb lăsând o vacanță de oxigen pe suprafață și un metal redus parțial care va fi re-oxidat în prezența fazei gazoase de O_2 . Reacția globală care descrie răspunsul curelei de MoO_3 la aplicarea etanolului poate fi interpretată prin reacția [134, 199]:



Toate procesele descrise anterior sunt asumate de a se petrece în același timp pe suprafața nanocurelei până la introducerea vaporilor de etanol și contribuie la răspunsul semnificativ la gaz. Acesta ar putea fi motivul cel mai probabil pentru o sensibilitate mai mare ale curelelor de MoO_3 față de vapori de etanol, comparativ cu gazul de hidrogen la această temperatură de operare [199]. Se poate concluziona că vaporii de etanol induc o reducere de oxidare catalitică care rezultă în transferul de electroni la starea metalică. Detaliile mecanismului sesizării la vapori de etanol ale nanostructurilor de MoO_3 pur, pot fi găsite în lucrările precedente ale Illyaskuty ș.a [134].

Figura 3.10b demonstrează rezultatele experimentale ale răspunsului la hidrogen, la vapori de etanol și la vapori de metanol. Se poate observa clar că diferite nano- și micro-dispozitive

răspund în moduri diferite în dependență de lungimea/grosimea nanocurelelor de MoO₃. Se poate observa că senzorii fabricați din curele de MoO₃ sintetizate la 670°C demonstrează un răspuns îmbunătățit la vapori de etanol în comparație cu probele sintetizate la 800°C.

Tabelul 3.3. Răspunsul la vapori de etanol ale senzorilor pe bază de nano-micro-curelelor de α -MoO₃ prezentate în lucrarea dată

Materialul	Concentrația gazului (ppm)	Răspunsul la gaz	Temperatura de operare (°C)	Timpu de Răspuns/ Recuperare (s)	Referințe
α -MoO ₃ Peliculă nanostructurată	250-500	≈ 17-38	300	-	[10]
α -MoO ₃ micro-nano-curele	100-500	≈ 4-31	300	≈ 36/15	[11]
α -MoO ₃ nanoplăci	100	8-12	260-400	8-22/15-26	[12]
α -MoO ₃ nanoplăci	800	44-58	260-400	7-38/32-39	[12]
O micro-nano-curea α -MoO ₃	800	≈ 12	180	≈ 18/15-280	Lucrarea curentă
O micro-nano-curea α -MoO ₃	100	≈ 7	180	≈ 16/15-30	Lucrarea curentă
O micro-nano-curea α -MoO ₃	100	≈ 23	100	≈ 14/25-30	Lucrarea curentă
O micro-nano-curea α -MoO ₃	10	≈ 14	300	≈ 7/15	Lucrarea curentă

Probele mai subțiri, cu grosimea de 150 nm, demonstrează un răspuns de 11.5% în comparație cu cel de 9.9% măsurat pentru probele cu grosimea de 200 nm. A fost observat experimental că microsenzorii posedă o limită de detecție în domeniul 5 ppm – 1500 ppm la vapori de etanol și

sunt destul de stabili în timp. La concentrații mai mari de 1000 ppm răspunsul la gaz demonstrează o valoare de saturație și un timp mic de recuperare (vezi figura 3.11). Timpul de răspuns de aproape 18 s și constantele timpilor de recuperare de 15 s și 280 s la temperatura de operare de 180°C sunt sumarizate în tabelul 3.3 fiind prezentate în comparație cu lucrările precedente ale echipei noastre, dar și altele.

Totuși, în cazul cercetat, timpii de răspuns au fost reduși la 7 s și 22 s pentru cazul cu temperatura de operare de 300°C (vezi figura 3.10). În același timp, comparând probele cu grosimea de 150 nm și 200 nm, răspunsul la hidrogen a fost majorat de la 7.6% la 8.4%. Probele sintetizate la 800°C demonstrează un răspuns mai mare la vapori de metanol de aproximativ 6% și un răspuns mai mic la hidrogen (aproape 5.3%) la temperatura de operare 180°C. Pentru cercetările când temperaturile de operare au fost mai înalte de 350°C a fost obținut un răspuns la gazul de H₂ mai mare (aproape de 38%) cu un timp de răspuns/recuperare mai rapid (vezi figura 3.12). În acest mod, selectivitatea senzorilor bazați pe MoO₃ poate fi controlată prin temperatura de operare a lor și combinarea pe un cip/pastilă comună a celor trei tipuri de nanosenzori (figura 3.11), ceea ce va permite de a dezvolta un nas electronic la scara nanometrică pe aceeași platformă. Experimental este demonstrat în mod evident că tehnologia elaborată/dezvoltată, pentru creșterea cristalelor de α-MoO₃, este de o mare importanță pentru cercetări suplimentare și aplicații practice.

Figura 3.11 prezintă ilustrarea întregului proces de fabricare a senzorilor pe bază de curele nanogranulate de Pd/α-MoO₃ (α-MoO₃:Pd). Curelele de α-MoO₃, sintetizate prin metoda descrisă anterior [20] la 800°C, au fost plasate mai întâi pe un substrat de sticlă. Apoi, ambele capete ale curelei au fost mecanic fixate pe substratul de sticlă folosind pasta de argint (figura 3.11(a)).

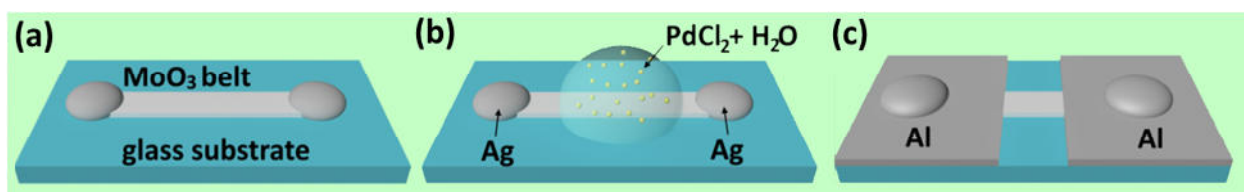


Fig. 3.11. Ilustrarea schematică a procesului de preparare a structurii senzor pe bază de curea nanogranulată de Pd/α-MoO₃: (a) fixarea mecanică a curelei de α-MoO₃ pe substratul de sticlă folosind pasta de argint; (b) nanostructurizarea curelei de α-MoO₃ folosind soluția apoasă de PdCl₂; (c) depunerea prin evaporare a contactelor electrice de Al cu ajutorul unei măști.

Structura obținută este nanostructurizată folosind soluția apoasă de PdCl₂ (0.4 mM) prin două metode: (1) o picătură de soluție 10 μM PdCl₂ (100 μL) este plasată pe suprafața curelei de α-

MoO₃ și apoi lăsată să se usuce în aer (figura 3.11(b)); (2) structura senzor este înmuiată în soluția specială de 10 μM PdCl₂ pentru 10 s și apoi este uscată într-un flux de aer la 400°C timp de 5 min. În etapa finală, pe structura senzor au fost depuse contacte de Al cu ajutorul unei măști de Al (figura 3.11(c)). Lățimea rezultantă între contacte este de 1 mm. Măsurările la gaze au fost efectuate la 100 ppm, conform metodei descrise în lucrările anterioare [20].

Proprietățile morfologice ale probelor au fost analizate folosind microscopul electronic de baleiaj (SEM, 10 kV). După reacția chimică cu soluția apoasă de PdCl₂, suprafața curelelor de α-MoO₃ devine nanostructurizată prin formarea nanocristalelor (figura 3.12). Figura 3.12(a) și (c) demonstrează vederea mai globală ale curelelor nanostructurate prin metoda (2). După cum se poate observa, morfologia stratificată ale curelelor nu este modificată în urma reacției cu PdCl₂ iar schimbări evidente în morfologie ale curelelor de α-MoO₃ nu au fost observate. De asemenea, nu au fost observate diferențe semnificative între probele nano-structurate prin metodele (1) și (2), demonstrând doar o variație în diametrul nanocristalitelor. Figura 3.12(e) demonstrează o arie mărită și după cum se poate observa toată suprafața este acoperită cu nanocristalite, ceea ce indică că toată suprafața curelei a intrat în reacție cu soluția apoasă de PdCl₂.

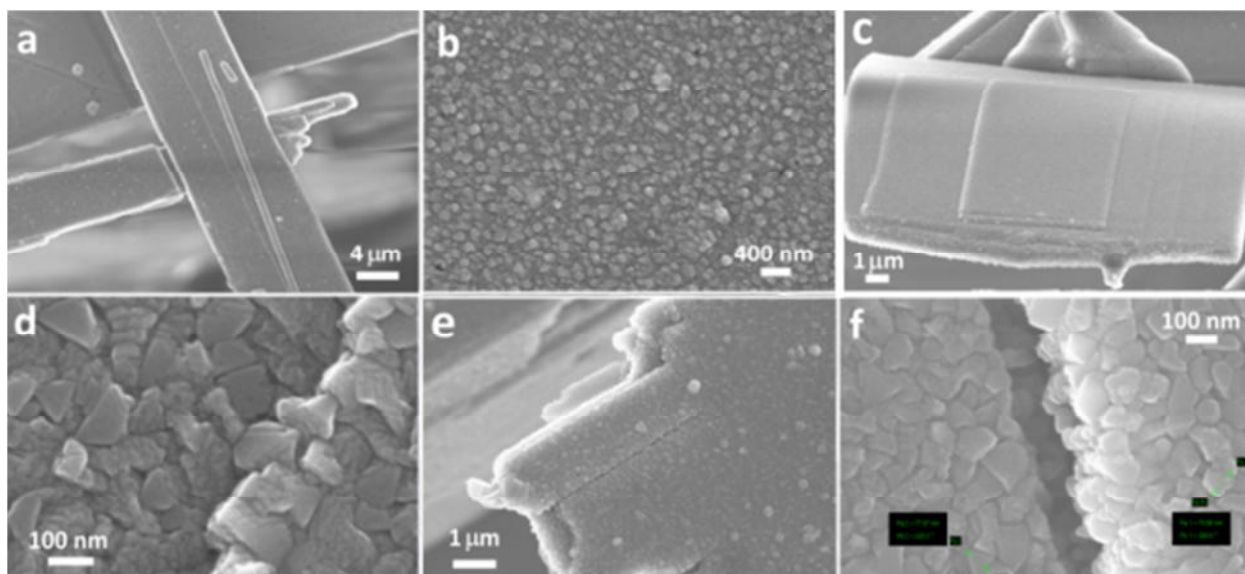


Fig. 3.12. Imaginile SEM ale curelelor nanogranulate de Pd/α-MoO₃ de pe diferite regiuni ale curelei cu diferite amplificări: (a), (c) viziunea globală ale curelei demonstrând morfologia stratificată; (b) regiunea mărită demonstrând uniformitatea nanocristalitelor; (e) o arie mărită a curelei demonstrând morfologia nanogranulată; (d), (f) regiuni cu o vizualizare mai apropiată care demonstrează morfologia de suprafață a nanocristalitelor.

Figura 3.12(b), (d) și (f) demonstrează rețeaua interconectată ale nanocristalelor de α-MoO₃ care au un diametru mediu în jur de 70 - 80 nm. Senzorii pe bază de curele de α-MoO₃:Pd nano-

structurizate prin metoda (1), (2) și (2+) dopate cu K^+ vor fi notate respectiv prin #1, #2 și #3. Răspunsul la gazul de test în dependență de timp ale tuturor probelor sunt prezentate în figura 3.13 fiind calculate conform raportului I_{gas}/I_{air} , unde I_{gas} este curentul senzorului la expunerea gazului, iar I_{air} curentul senzorului la expunerea în aer.

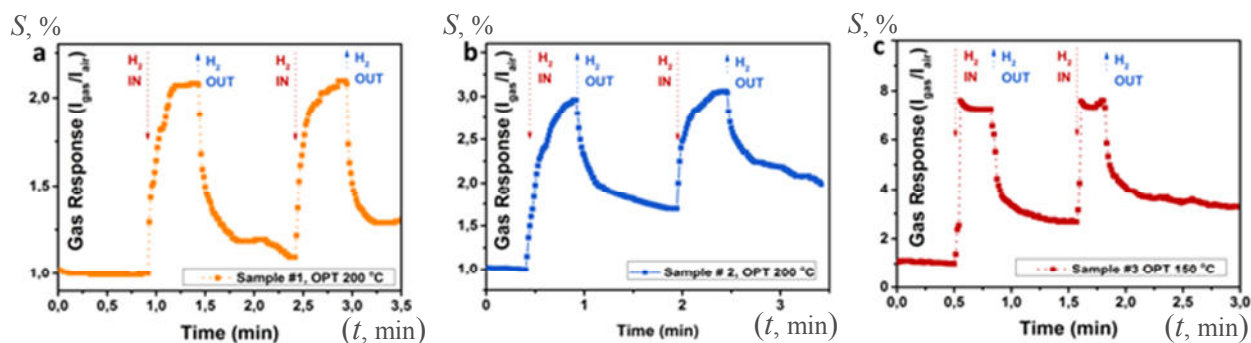


Fig. 3.13. Răspunsul dinamic la gazul de hidrogen al probelor de α -MoO₃:Pd nano-structurizate: (a) #1; (b) #2; și (c) #3.

După cum se poate observă, probele preparate prin metoda (2) demonstrează un răspuns mai mare ($I_{gas}/I_{air} \approx 3$) în comparație cu probele preparate prin metoda (1): $I_{gas}/I_{air} \approx 2.2$ (figura 3.13). În cazul dopării cu K^+ – răspunsul la gaze a fost mărit de aproximativ 2.5 ori ($I_{gas}/I_{air} \approx 7.6$). Datorită faptului că probele nu demonstrează o recuperare completă a semnalului la linia de bază a semnalului electric pentru temperatura de operare 150°C – 200°C, a fost analizat doar timpul de răspuns al probelor (τ_r), definit ca timpul necesar pentru ca semnalul să atingă 90% din valoarea maximală a răspunsului senzorului. Din figura 3.13 este evident că proba #3 demonstrează cel mai rapid timp de răspuns ($\tau_r = 2.4$ s) în comparație cu probele din setul #1 ($\tau_r = 10$ s) și #2 ($\tau_r = 18$ s).

3.3. Mecanismele de sesizare a gazelor de nanostructurile din MoO₃

Modelele fizico-chimice care urmează a fi descrise sunt stabilite pentru interpretarea comportamentului conductanței electrice a stratului sensibil de α -MoO₃:Pd în prezența gazului de hidrogen (H₂) și/sau vaporilor de H₂O.

Deoarece procesul de detecție al gazului în MoO₃ este indus în principal de oxigenul din rețea, se presupune că au loc două tipuri de adsorbție (ne-disociativă și disociativă) a gazului de H₂ și a vaporilor de apă pe suprafața stratului sensibil.

Reacțiile rapide ale gazului de H₂ pe suprafața oxidului-stratului sensibil pot fi reprezentate conform [181, 199, 200]:



Reacția rapidă se echilibrează, iar semnalul se stabilizează la un nivel mai înalt la temperatura de operare de 200°C, după majorarea rapidă a conductanței nanocurelei. Totuși, la temperaturi mai înalte (300°C) semnalul senzorului pare a fi neechilibrat, iar conductanța se stabilizează la valori mai joase. Această acțiune a sensibilității se poate atribui unei reacții lente, care continuă interacțiunea ionilor de H^+ cu oxigenul din rețea, activată la temperaturi mai înalte, pentru a forma la suprafață grupări de hidroxil sau hidrogen molibdenum bronz (H_xMoO_3). Prin urmare, grupările de hidroxil pot avea un efect de acceptor (Ec. (3.6)), ceea ce explică reducerea conductanței în urma primei majorări rapide (figura 3.11) [181, 199, 200].



unde indicii (s) și (ads) indică stările de suprafață și speciile adsorbite, respectiv.

Acțiunea sensibilității poate progresa în continuare datorită desorbției grupărilor de hidroxil prin formarea apei (Ec. (3.8)):



Prin păstrarea vacanțelor de oxigen [V_o] pot fi obținute forme reduse de MoO_3 . (Ec. (3.8)) [181, 199, 200]. Reacția totală care răspunde de acțiunea sensibilității [(3.7) + (3.8)] poate fi prezentată astfel:



După procesul dat, conform reacției (Ec. (3.9)), stratul sensibil de MoO_3 devine nonstoechiometric și poate fi prezentat astfel



Conductanța electrică a oxidului MoO_{3-x} nonstoechiometric se presupune a fi mai mare în comparație cu MoO_3 stoechiometric din cauza prezenței ionilor de Mo cu o valență mai mică. Adică formarea vacanțelor de oxigen în oxidului MoO_{3-x} generează electroni liberi. Acest fapt poate explica stabilizarea conductanței chiar sub valoarea maximală obținută la majorarea

inițială. Mai mult decât atât, trebuie luată în considerație posibilitatea de formare a hidrogen molibdenum bronz (H_xMoO_3) împreună cu MoO_3 sub-stoichiometric, precum MoO_3 poate forma H_xMoO_3 ca o etapă intermediară în timpul reducerii catalitice al MoO_3 de către H_2 [201, 202]. Conductanța electrică al H_xMoO_3 este mai mare în comparație cu MoO_3 stoichiometric [65], care la fel poate contribui la stabilizarea semnalului senzorului în urma majorării rapide a conductanței.

Procesul de recuperare al stratului sensibil în urma retragerii H_2 implică desorbția cinetică a produsului de reacție de pe suprafața oxidului și adsorbția cinetică ulterioară a moleculelor de oxigen din aer [194]. Epuizarea oxigenului de pe suprafață este completată cu mișcarea planelor de oxigen din interiorul granulelor spre suprafață însoțită de formarea planelor de forfecare în structura de MoO_3 [194]. Ca o alternativă, Raju, Prasad și colaboratorii au raportat că vacanțele de oxigen în MoO_3 ar putea fi completate prin re-oxidarea suprafeței oxidului cu gazul de oxigen prin reacția [134, 203]:



Mecanismul de sesizare a vaporilor de etanol de către MoO_3 a fost interpretat ca transformarea etanolului în acetaldehidă prin interacțiunea catalitică a vaporilor de etanol cu suprafața oxidului [134, 199]. În cazul dat, au fost luate în considerație două tipuri de adsorbție (non-disociativă și disociativă) al etanolului pentru a interpreta comportamentul senzorial al straturilor sensibile depuse pe Pt- și Au-IDE la diferite valori ale temperaturii de operare OPT.

Moleculele gazoase de etanol sunt mai întâi adsorbite chimic pe stratul sensibil de oxid cu un efect de donor și injectează electroni în E_c a semiconductorului oxidic de tip- n [134, 199]:



Pentru a se obține grupe de hidrogen și etoxide legătura O-H a etanolului disociază heterolitic conform [134, 199]:



Atomii adsorbiți de hidrogen injectează electroni fapt care de asemenea, micșorează rezistența formând o regiune încărcată cu sarcini negative conform relației date de Ec. (3.4). Se consideră că cele trei procese (Ec. (3.6), (3.12) și (3.13)) au loc simultan la introducerea vaporilor de etanol

și contribuie enorm la valoarea răspunsului-sensibilității. Acesta poate fi motivul creșterii sensibilității la vapori de etanol față de hidrogen.

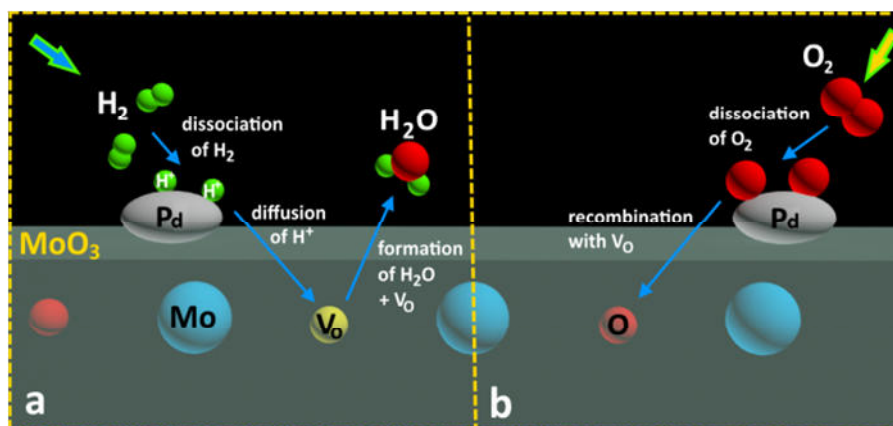
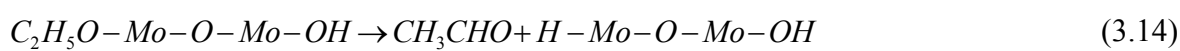
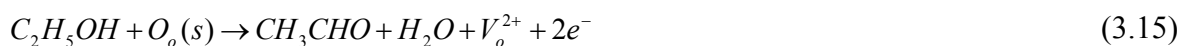


Fig. 3.14. Ilustrarea mecanismului de sesizare a hidrogenului pe baza generării vacanțelor de oxigen: **(a)** în urma expunerii la atmosfera de hidrogen; **(b)** în urma expunerii la aer.

Ulterior, grupele etoxide formează legături ionice cu stările metalice ne-saturate, iar atomul de H este legat cu anionul de oxigen cel mai apropiat, conform reacției din (3.14) [134, 199]:



Prin urmare, atunci când o moleculă de alcool este oxidată catalitic de MoO₃, sunt eliberați doi atomi de hidrogen (3.5) care ulterior sunt îndepărtați în timpul chemosorbției disociative inițiale a alcoolului (3.6) și se generează atunci când specia de etoxid se descompune în acetaldehidă. Se presupune că ambii protoni eliberați se desorb ca apă, care provine de la recombinarea OH și Mo-H. Ecuația generală va avea forma [134, 199]:



Acetaldehida formată și desorbția apei sub formă de H₂O, prin formarea vacanței de oxigen reduce parțial metalul (Ec. (3.15)), care se va re-oxida în prezența fazei gazoase de O₂.

Prin urmare, se pot face concluzii că vaporii de EtOH suferă o reducere a comportamentului prin oxidarea catalitică care are ca rezultat transferul de electroni la stările metalice. După cum a fost menționat anterior, conductanța electrică a MoO₃ non-stoichiometric se presupune a fi mai mare din cauza prezenței ionilor de molibden cu o valență mai mică. Mai mult decât atât, formarea vacanțelor de oxigen generează electroni liberi în stratul sensibil (Ec. 3.15), prin urmare conductanța crește cu mărirea concentrației vaporilor de etanol.

Datorită morfologiei peliculare stratificate pe suprafața α -MoO₃ nu se chemoadsorb specii de oxigen, iar mecanismul de detectare al gazelor are loc în principal prin reacția moleculelor de gaz cu oxigenul din rețeaua cristalului [134]. Totuși, acest tip de structură joacă un rol important în mecanismul de detectare a gazelor ceea ce facilitează interacțiunea cu moleculele de hidrogen. De aceea, raportul suprafață la volum poate fi considerat unul din cei mai importanți factori [181]. A fost observat că, prin reducerea la Mo⁵⁺ și Mo⁴⁺ în urma reducerii cu hidrogen, concentrația pe suprafața a Mo⁶⁺ descrește foarte mult [204]. Studiile prin spectroscopia Raman au dezvăluit că ionii de H⁺ interacționează în principal cu atomii de oxigen dublu coordonați din rețea, ceea ce conduce la formarea a hidrogen molibdenum bronz (H_xMoO₃) și MoO₃ substoechiometric (MoO_{3-x}) [181]. Figura 3.14 ilustrează mecanismul de detectare a hidrogenului în baza generării vacanțelor de oxigen în MoO₃. Procesul general de interacțiune ale hidrogenului cu α -MoO₃ poate fi descris prin următoarele ecuații [3.18 și 3.19]:



unde ecuațiile (3.16) și (3.17) reprezintă adsorbția și disocierea moleculelor de hidrogen pe suprafața α -MoO₃. Datorită prezenței nanoparticulelor de Pd și a ionilor de H⁺ care interacționează cu atomii de oxigen din rețea prin Ec. (3.18) are loc formarea grupelor de OH₂ și a structurilor de MoO_{3-x} (ec. (3.19)) [181]. Raportul mare al raportului suprafeței/volum ale curelelor de α -MoO₃ conduce la mai multe stări catalitice de suprafață create de Pd necesare pentru disocierea moleculelor de H₂ [181]. După cum se poate observa, vacanțele de oxigen (V_O) sunt create prin formarea moleculelor de H₂O, care generează electroni liberi, care cauzează modificarea conductibilității electrice ale structurii senzor (Figura 3.14(a)). Când curelele de α -MoO₃ sunt expuse în aer, moleculele de oxigen (O₂) sunt disociate de nanoparticulele de Pd, ceea ce duce la generarea atomilor de oxigen (O), care sunt transferați spre suprafața MoO₃ pentru recombinarea cu V_O (Figura 3.14(b)) [200]:



Recuperarea incompletă a semnalului senzorului a fost observată de mai multe grupuri de cercetare [200], acest fenomen se poate atribui acumulării moleculelor de H₂O pe suprafața curelei de α-MoO₃ ceea ce scade concentrația stărilor existente de suprafață pentru disocierea O₂ [181, 200]. Timpul lent de recuperare poate fi atribuit difuziei mai lente ale atomilor de O în comparație cu ionii de H⁺ [181, 200].

Investigări mai detaliate asupra influenței dopării cu K⁺ și ale metodelor de nanostructurare cu PdCl₂ asupra morfologiei curelelor de α-MoO₃ va fi descrisă detaliat în următoarele lucrări. Totuși, noi considerăm că creșterea răspunsului în cazul dopării α-MoO₃ este determinat de descreșterea concentrației de electroni prin generarea de goluri în urma dopării. Ca rezultat, rezistența electrică a structurii crește în aer. În acord cu notația $S = I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}}$, datorită descreșterii I_{aer} , răspunsul la gaz (S) poate fi îmbunătățit esențial.

3.4. Tranzițiile electronice în nanostructurile de MoO₃

Rezultatele experimentale și calculele teoretice ale structurii benzilor energetice ale α-MoO₃ indică că decalajul minim interbandă este format din tranziții electronice indirecte. Spectrul de absorbție la marginea absorbției fundamentale, adică în regiunea coeficienților de absorbție mici ai α-MoO₃, a fost măsurat pe un cristal cu grosimea de 0.1-1.0 mm. Măsurările în regiunea cu coeficienții de absorbție mare au fost efectuate pe nanocristale/panglică cu grosimea de 0.4-1.7 μm. Inserția din figura 3.15(a) prezintă “curelele/panglicile de volum” care au lățimea de câțiva milimetri și o lungime de câțiva centimetri. Curelele sunt complet transparente.

Vârful de absorbție al cristalului de volum din α-MoO₃ la temperatura camerei începe cu o creștere ușoară a coeficientului de absorbție pentru ambele polarizări ($E||c$ și $E\perp c$) precum este prezentat în figura 3.15(a). Micșorarea temperaturii duce la deplasarea marginii vârfului de absorbție la lungimi de undă mai scurte, figura 3.15(b).

În intervalul temperaturilor 300-10 K, coeficientul deplasării termice a marginii vârfului de absorbție pentru polarizarea $E||c$ ($\beta=\Delta E/\Delta T$) este de 3.6×10^{-4} eV/K, iar pentru polarizarea $E\perp c$ este 4.7×10^{-4} eV/K. La temperatura camerei, vârful de absorbție pentru polarizarea $E||c$ începe la valori mai mici ale energiei, decât cea pentru polarizarea $E\perp c$. Despicierea vârfului de absorbție la temperatura camerei este de 123 meV, iar la 10 K este de 156 meV. Marginea de absorbție a cristalului de α-MoO₃ în polarizările $E||c$ și $E\perp c$ se intersectează la 300 K și la 10 K. Cristalele de α-MoO₃ aparțin grupei de simetrie D_{2h}¹⁶ și prin urmare sunt cristale biaxial birefractive, ceea ce și duce la intersectarea vârfului de absorbție. Conform rezultatelor din figura 3.15(b) se poate

observa că despicarea marginii de absorbție este diferită pentru valori relativ mici ale transmisiei ($T \approx 10$ u.a.) în comparație cu valorile coeficientului de transmisie ale ($T \approx 45$ u.a.) din regiunea mai înaltă.

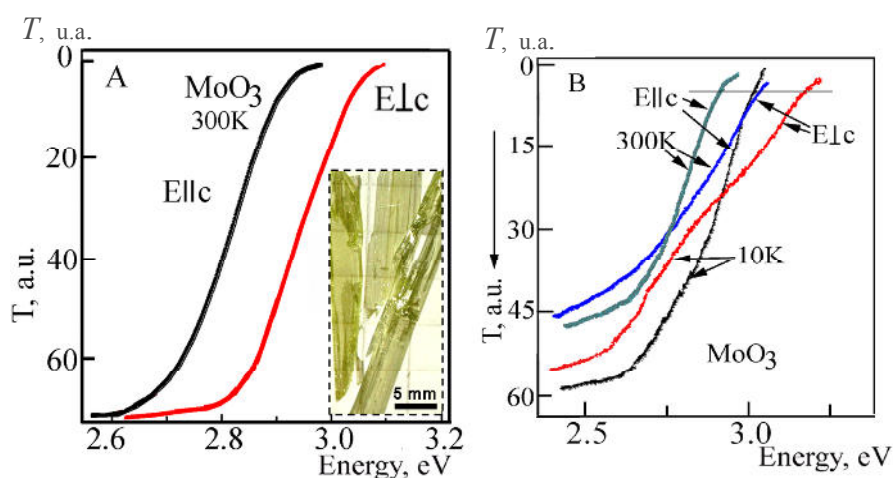


Fig. 3.15. (a)-Spectrele de transmisie (T) ale cristalelor de MoO_3 cu grosimea de $d=0.89$ mm la temperatura de 300 K în polarizarea $E||c$ și $E\perp c$. Inserția prezintă imaginea digitală a cristalului de volum de MoO_3 folosit în aceste măsurări. (b) Spectrele de transmisie ale cristalelor cu grosimea de $175 \mu\text{m}$ la 300 K și la 10 K, respectiv.

Structura benzilor energetice calculate în lucrarea [193] demonstrează că $\alpha\text{-MoO}_3$ are minimumul energiei benzii de conducție (E_c) în punctele Γ , X , Y , și R ale zonei Brillouin. Primul minim este la punctul Γ , apoi la X , după aceea la Y și R , respectiv, precum este indicat în figura 3.16. Banda de conducție (E_c) în punctele menționate mai sus sunt despicate de câmpul cristalului. Valorile despicărilor în fiecare minimum precedent nu au fost raportate anterior în lucrările științifice. În teza dată, cercetările au fost efectuate sub influența luminii polarizate asupra cristalelor cu diferite grosimi, pentru a găsi aceste despicări ale benzilor energetice. Cercetările proprietăților cristalelor cu grosimea de 1.0-1.2 mm permit de a găsi despicarea tranzițiilor de la R la Γ . Datorită cercetărilor proprietăților cristalelor cu grosimea de 10-100 μm au fost găsite despicările benzilor pentru tranzițiile electronice care au loc de la punctul R la X . În baza studiilor cristalelor cu grosimea de 0.5-1.5 μm au fost determinate despicările benzilor de la punctele R la Y . Totuși, în aceste despicări nu s-a luat în considerație despicarea benzii de valență (E_v) în punctul R .

La temperaturi joase, în regiunea coeficienților mici de absorbție, spectrul prezintă caracteristici în polarizările $E\perp c$ și $E||c$ inerent pentru tranzițiile indirecte cu absorbția și emisia de fononi. Astfel de tranziții se petrec în banda excitonică. La polarizarea $E||c$ la 10 K, în spectrul derivatei de la transmitanță versus energia (figura 3.17), sunt următoarele caracteristici b_1 , b_2 , b_3 ,

b_4 și b_5 la energiile ce corespund valorilor 2.865 eV, 2.884 eV, 2.917 eV, 2.935 eV și 3.029 eV, respectiv. La polarizarea $E \perp c$ au fost detectate vârfurile a_1 , a_2 , a_3 și a_4 (figura 3.18) la energiile ce corespund valorilor 3.013 eV, 3.042 eV, 3.070 eV și 3.097 eV, respectiv.

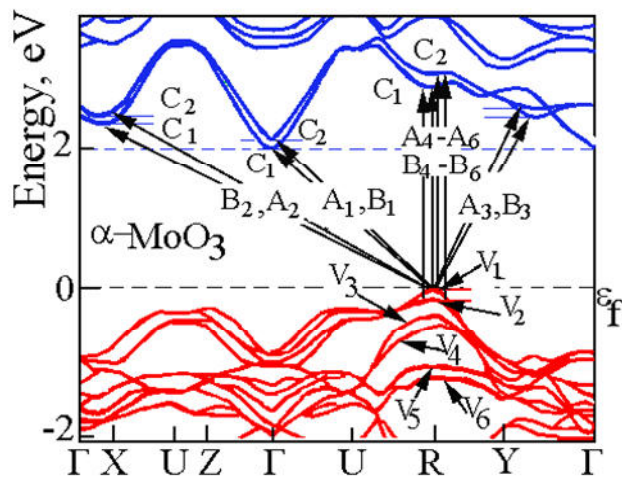


Fig. 3.16 Structura benzilor energetice ale MoO_3 [193].

Benzile/vârfurile observate sunt datorate tranzițiilor indirecte în banda excitonică cu absorbția și emisia fononilor. Benzile b_1 și b_4 sunt separate între ele cu o energie de 70 meV, figura 3.17. Considerăm că maximul b_1 este datorat tranzițiilor indirecte în zona excitonică cu absorbția fononilor cu energia de 35 meV, atâta timp cât maximul b_4 este datorat tranzițiilor indirecte cu emisia aceluiași fonon. La temperatura de 77 K spectrul dispersiei Raman au fost observate benzi intensive și dispersate a fononilor cu simetria A_g și B_{2g} la 281 cm^{-1} [2]. Prin urmare, vârful B_1 este datorat tranzițiilor indirecte în banda excitonică cu absorbția fononilor cu simetria A_g și B_{2g} , iar b_4 este datorat tranzițiilor indirecte în banda excitonică cu absorbția fononilor cu simetria A_g și B_{2g} . Energia de separare dintre benzile b_2 și b_3 este de 32 meV (figura 3.17). Prin urmare, se poate presupune că acestea au loc cu absorbția și emisia fononilor cu energia de 16 meV și corespund frecvenței 129 cm^{-1} . În dispersia Raman au fost găsiți fononii cu simetria A_g și B_{2g} la numărul de undă 127.9 cm^{-1} [2]. Prin urmare, benzile b_2 și b_3 , figura 3.17, sunt cauzate anume de acești fononi. Conform acestui model, la polarizarea $E \parallel c$, tranzițiile energetice indirecte în banda excitonică la 10 K este egală cu 2.90 eV (A_1 , Tabelul A.2.1).

În acord cu calculele teoretice asupra structurii benzilor energetice ale $\alpha\text{-MoO}_3$, minimul spațiului interbandă este determinat de tranzițiile $R(V1)\text{-}\Gamma(C1)$ precum este prezentat în figura 3.17 [193]. La cercetările cu polarizarea $E \perp c$ la 10 K, maximele a_1 , a_2 , a_3 și a_4 , în figura 3.17, corespund valorilor energiei de 3.013 eV, 3.042 eV, 3.070 eV, și 3.096 eV, respectiv. Maximele a_1 și a_4 sunt datorate tranzițiilor indirecte în zona de absorbție a excitonilor cu absorbția și emisia fononilor cu energia de 41.5 meV, care corespunde frecvenței de 334.6 cm^{-1} . În dispersia

Raman exact la această frecvență a fost observată dispersia fononilor cu simetria A_g și B_{1g} . De asemenea, benzile a2 și a3 se referă la tranzițiile indirecte cu absorbția și emisia fononilor cu simetria A_g și B_{2g} cu frecvența de 112.9 cm^{-1} , care au fost observate în spectrul Raman la numărul de undă de 113.4 cm^{-1} . Energia tranzițiilor indirecte în banda excitonică la polarizarea $E\perp c$ cercetate la 10 K este egală cu 3.055 eV (b1, Tabelul A.2.1). Energia tranzițiilor electronice indirecte este în concordanță cu rezultatele raportate anterior [65].

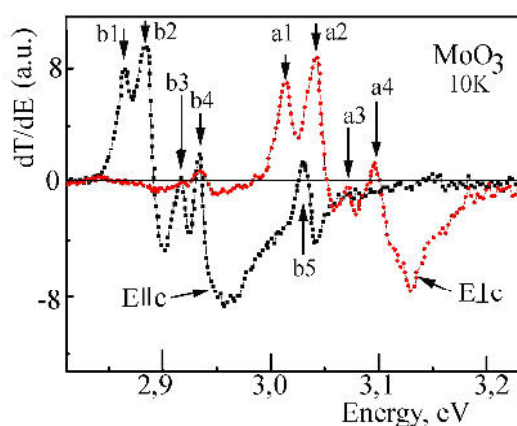


Fig. 3.17. Spectrele derivate după energie a coeficientului de transmisie pentru panglicile de volum a MoO_3 la temperatura de 10 K.

Conform rezultatelor calculărilor teoretice ale structurii benzilor energetice pentru $\alpha\text{-MoO}_3$, minimul valorii interbandă la polarizarea $E\perp c$ poate fi configurată cu tranziția electronică $R(V2)\text{-}\Gamma(C2)$ [193]. Prin urmare, desplicarea benzilor responsabile pentru tranzițiilor electronice minime indirecte $R\text{-}\Gamma$ este de 154 meV . Această desplicare este datorată benzii de conducție, dar nu benzii de valență, figura 3.16.

În spectrele de transmisie ale nanocristalelor cu grosimea de $0.5\text{-}1.5\ \mu\text{m}$ cercetate la temperatura de 10 K, în ambele polarizări, $E\parallel c$ și $E\perp c$, a fost observată interferența, figura 3.19(A). Coeficientul de absorbție în aceste cristale are valori de până la 10^3 cm^{-1} , precum se poate observa în figura 3.18(B). Aceste date indică că vârful de absorbție este polarizat și intervalul energetic pentru polarizarea $E\parallel c$ este mai mic decât pentru polarizarea $E\perp c$. Pentru a estima energiile tranzițiilor electronice care formează aceste tranziții indirecte polarizate, spectrele de absorbție au fost derivate după energie. Figura 3.18(C) ilustrează dependența spectrală d^2K/dE^2 ale panglicilor de MoO_3 (grosimea de $\approx 0.5\text{-}1.5\ \mu\text{m}$) la polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ cercetate la temperatura de 10 K. La polarizarea $E\parallel c$ este observat un maximum al spectrelor derivatei absorbției la energia de 3.540 eV (B_2), iar la polarizarea $E\perp c$ la energia 3.608 eV (A_2).

În lucrările precedente [205], conform măsurărilor efectuate asupra peliculelor subțiri, valorile benzilor interzise au fost raportate în intervalul energiilor de $3.64\text{-}3.67\text{ eV}$. Conform calculului

teoretice [193], valoarea benzii interzise pentru acest tip de cristale corespunde valorii 3.540 eV, datorată tranzițiilor indirecte $R(V_1)-X(C_1)$, respectiv valorii de 3.608 eV datorată tranzițiilor $R(V_1)-X(C_2)$.

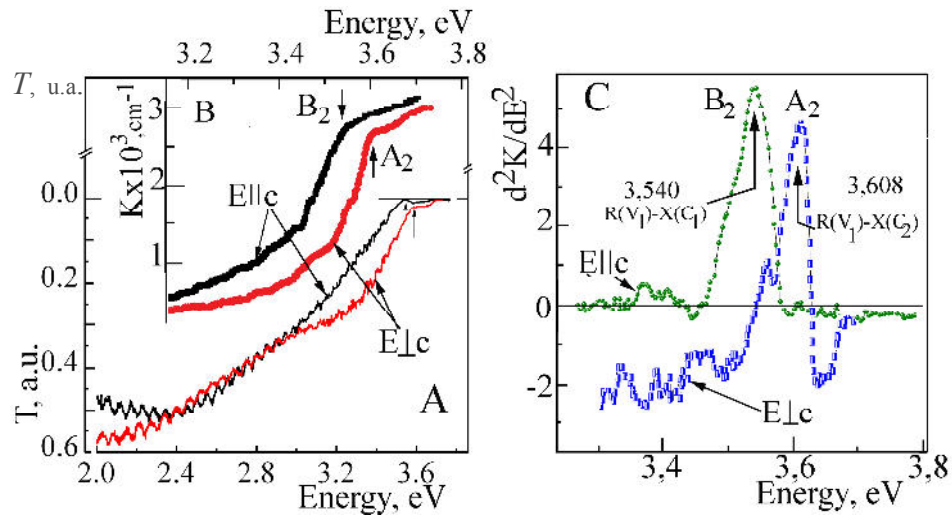


Fig. 3.18. (A) – Spectrele de transmisie (T); (B) – spectrele de absorbție (K); și (C) – dependențele spectrale d^2K/dE^2 ale panglicilor de MoO_3 (grosimea de $\approx 0.5\text{-}1.5 \mu\text{m}$) la polarizările $E||c$ și $E\perp c$ cercetate la temperatura de 10 K.

Diferența în valorile energiilor acestor tranziții este de 68 meV, care este asociată cu despicarea benzilor energetice responsabile de aceste tranziții. Întrucât diferența dintre minimele energiilor tranzițiilor indirecte ale $R(V_1)-\Gamma(C_1)$ și $R(V_1)-\Gamma(C_2)$ este de 154 meV, iar pentru tranzițiile indirecte $R(V_1)-X(C_1)$ și $R(V_1)-X(C_2)$ este de 68 meV, aceste diferențe se referă la despicarea benzilor C_1 și C_2 în punctele X și Γ .

Este important de notat faptul că, minimum tranziției indirecte $R-\Gamma$ a fost observat în polarizarea $E||c$, iar minimum tranzițiilor indirecte $R-X$, de asemenea, la polarizarea $E||c$.

În spectrele de transmisie ale panglicilor cristaline cu o grosime relativ mică ($d=750 \text{ nm}$, 1230 nm), a fost observată interferența Fabry-Perot în formă de linii frecvente marcate de săgeți în figura 3.19(A) (săgețile de mai sus). Liniile înguste sunt modulate de linii mai largi marcate α_1 , α_2 , α_3 , etc. Conform pozițiilor interferențelor frecvente ale liniilor, a fost determinat indicele refractiv pentru polarizările $E||c$ și $E\perp c$. La polarizarea $E||c$, indicele refractiv se modifică în intervalul energiei 1.6-2.4 eV de la valoarea 2.3 la 2.4.

În regiunea energiei de 2.1 eV pentru polarizarea $E||c$ și $E\perp c$ autorii din lucrările precedente [206] au raportat valorile de 2.54 și 2.29 eV, respectiv. Luând în considerație pozițiile benzilor energetice α_1 , α_2 , α_3 , etc., am estimat valorile diferenței indicelui de refracție $\Delta n=n(E||c)-n(E\perp c)$ care variază de la 0.3 la 0.1 în intervalul 1.6-2.4 eV, figura 3.19(A). Dependența spectrală a indicelui de refracție pentru polarizările $E||c$ și $E\perp c$ în intervalul 2.3-3.6 eV cu creșterea energiei

se modifică de la 2.2 la 3.5, [figura 3.19\(B\)](#). La energia în jur de 2.9 eV (λ_1) și 3.2 eV (λ_2) indicele de refracție pentru polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ se intersectează. În această regiune, dependența spectrală $\Delta n = n(E\parallel c) - n(E\perp c)$ are proprietăți specifice, precum este arătat în [figura 3.19\(B\)](#).

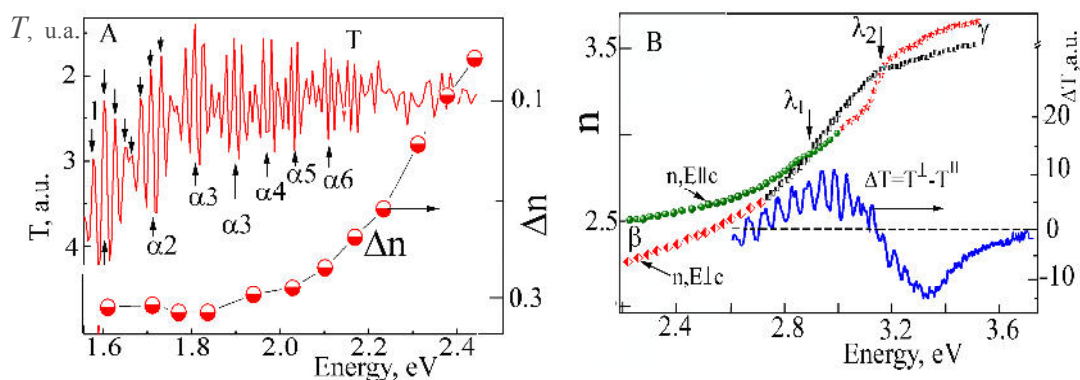


Fig. 3.19. (A) Spectrul interferenței transmisiei (T) a curelor de MoO_3 și valorile calculate ale diferenței indicelui de refracție $\Delta n = n(E\parallel c) - n(E\perp c)$; (B) dependența spectrală ale indicelui de refracție n pentru polarizările $E\parallel c$, $E\perp c$, și diferența dintre coeficienții de transmisie T pentru polarizările $E\parallel c$, $E\perp c$ (curbele în intervalul 2.2-3.0 eV au fost obținute de la curelele cu grosimea de 1230 nm (β), iar în intervalul 3.0-3.5 eV din probele cu grosimea de 750 nm (γ)).

Intersecția dependențelor spectrale ale indicelui de refracție este rezultatul birefringenței cauzată de anizotropia proprietăților optice ale MoO_3 cristalin. Trebuie de notat că cristalele grupei simetrice D_{2h}^{16} sunt cristale biaxiale care și determină complexitatea dependenței spectrale ale indicilor de refracție.

În spectrul de transmisie ale panglicilor cristaline cu o grosime relativ mică ($d \approx 400 \text{ nm} - 500 \mu\text{m}$) au fost observate efecte pronunțate ale interferenței. Din spectrele de interferență au fost determinate valoarea indicelui de refracție pentru intervalul de energii măsurate [2]. Măsurările spectrelor de transmisie pentru panglicile de MoO_3 au fost efectuate în regiunile cu energie joasă și în adâncimea benzii de absorbție. Din spectrele de interferență măsurate au fost determinate grosimea panglicilor de MoO_3 și a fost calculat coeficientul de absorbție la energii până la 6 eV ([figura 3.20](#)). În spectrele de absorbție ale panglicilor de MoO_3 prezentate în [figura 3.20\(A,B\)](#) se observă benzile de absorbție B_2 - B_5 la polarizarea $E\parallel c$ și benzile A_2 - A_5 la polarizarea $E\perp c$ (Tabelul A.2.1). În regiunea tranzițiilor directe minime în spectrele de transmisie (absorbție) ale panglicilor de MoO_3 , detecția vârfului de absorbție este dificilă din cauza spectrelor de interferență. Proprietățile asociate cu tranzițiile indirecte minimale ($A1$, $B1$), identificate din spectrele de absorbție ale cristalelor subțiri sunt slab vizibile chiar și în spectrul de reflecție,

figura 3.21. În spectrele de reflecție ale cristalele de α -MoO₃ la polarizările $E\parallel c$ (A) și $E\perp c$ (B) în domeniul energiilor de 2-6 eV, au fost găsite maximele B₃-B₆ și A₃-A₆, respectiv (figura 3.21). În intervalul energiilor 2-3 eV cristalele sunt transparente și, prin urmare, undele de lumină sunt reflectate de fețele posterioare ale cristalului.

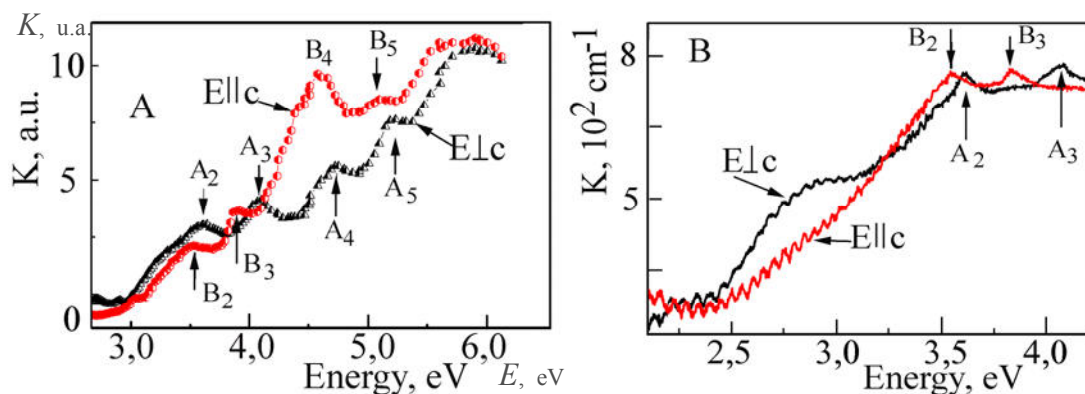


Fig. 3.20. Spectrele de absorbție ale panglicilor de MoO₃ cu grosimea de 450 nm la polarizările: (A) $E\parallel c$; și (B) $E\perp c$ cercetate la temperatura de 300 K.

În spectrele de reflecție se observă descreșterea coeficientului de reflecție de la 45 la 10 % în intervalul 2.6-3.0 eV, ceea ce este din cauza marginii de absorbție (figura 3.21(a)). La energiile de aproximativ 3 eV, pentru ambele polarizări se observă creșterea coeficientului de reflecție până la $\approx 40(45)$ %. În aria tranzițiilor electronice indirecte cu energia minimală, numită tranziția $R-\Gamma$ și $R-X$, care sunt marcate în spectrul de absorbție, în spectrele de reflecție sunt observate trăsăturile slabe ale A₁, B₁ și B₂, A₂. Aceste proprietăți mai puțin evidențiate apar în spectrul de reflecție datorită faptului că tranzițiile indirecte au loc în zonele excitonice. La polarizarea $E\parallel c$ la 3.830 eV la fel a fost detectată o trăsătură mai slabă a B₃, care este tot mai vizibilă în spectrul d^2R/dE^2 (figura 3.21b).

La polarizarea $E\perp c$, spectrele de reflecție și derivatele acestora se arată un vârf slab A₃ la energia de 4.060 eV. Proprietățile vârfurilor A₃ și B₃ sunt datorate tranzițiilor indirecte $R(V_1)-Y(C_1)$ și $R(V_1)-Y(C_2)$. În acest caz, desplicarea zonei $Y(C_1)-Y(C_2)$ este aproximativ 230 meV. Conform acestor rezultate obținute, este evident că la polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ energiile tranzițiilor indirecte $R\rightarrow\Gamma$, $R\rightarrow X$ și $R\rightarrow Y$ diferă cu anumite valori. Este de notat că, valorile de desplicare ale tranzițiilor $R\rightarrow\Gamma$ sunt de 154 meV, $R\rightarrow X$ este de 68 meV și $R\rightarrow Y$ este 230 meV. Diferite valori ale desplicărilor este în favoarea modelului că nu doar benzile de conducție sunt desplicate la punctele Γ , X și Y , dar și benzile de valență sunt desplicate la punctul R al zonei Brillouin.

În spectrele de reflecție, la polarizarea $E\parallel c$, la energiile 4-6 eV pot fi observate maximele B₄ la 4.588 eV, B₅ la 5.033 eV și B₆ la 5.930 eV. La polarizarea $E\perp c$ a fost găsit maximul A₄ la

4.685 eV, A_5 la 5.232 eV, și A_6 la 5.757 eV. Aceste vârfuri sunt cauzate de tranzițiile electronice directe în punctele relevante ale zonei Brillouin, adică, la punctele în care vectorul de undă al maximumului benzii de valență este egal cu vectorul de undă al minimumului benzii de conducție (regula de selecție $\Delta K=0$, $K_V=K_C$).

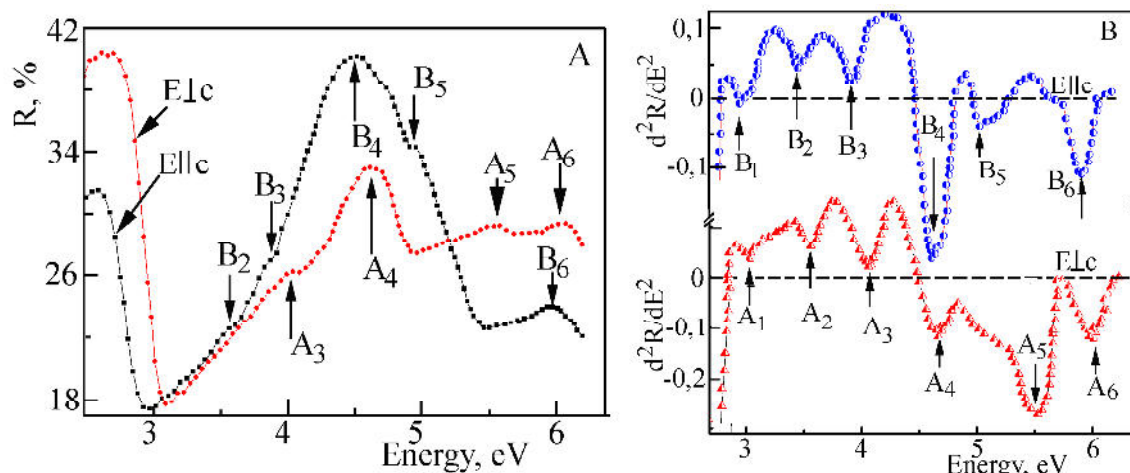


Fig. 3.21. Spectrele de reflectie R (A); și d^2R/dE^2 (B) ale cristalelor de α -MoO₃ la polarizările $E||c$ (A) și $E\perp c$ (B).

Este de notat faptul că în spectrul de emisie foto [33], au fost găsite vârfuri la 3.7 eV, 4.8 eV și 6.4 eV, care sunt corelate cu rezultatele din lucrarea dată. Folosind metoda Kramers-Kronig, din măsurările experimentale ale spectrelor de reflectie, au fost calculate funcțiile optice în regiunea 1-6 eV, figura 3.22(C-D).

În acord cu rezultatele teoretice calculate [193], maximumul benzii de valență este localizat în punctul R al zonei Brillouin. La acest punct R , banda de conducție prezintă un minim. La alte puncte ale zonei Brillouin, maximumul benzii de valență și minimumul benzii de conducție sunt locate la diferite valori ale vectorului de undă [193]. La minimumul al benzii interzise la punctul R al zonei Brillouin, sunt două (trei) benzi degenerate care în cristalul real se vor despica datorită câmpului cristalului și a interacțiunii spin-orbită. Conform modelului teoretic al structurii de benzi se poate crede că maximele A_4 și B_4 sunt datorate tranzițiilor $R(V_1)-R(C_1)$ și $R(V_2)-R(C_1)$, $R(V_2)-R(C_2)$, respectiv.

Valorile de despicare ale acestor tranziții sunt de 108 meV. Maximele de la energiile înalte ale B_5 (5.232 eV) și A_5 (5.033 eV) sunt asociate cu tranzițiile $R(V_3)-R(C_1)$ și $R(V_4)-R(C_1)$, $R(V_4)-R(C_2)$, respectiv. Maximele cu o valoare a energiei mai mare B_6 (5.768 eV) și A_6 (5.940 eV), care corespund tranzițiilor directe, se petrec numai în punctele zonei Brillouin unde $K_V=K_C$, care sunt datorate tranzițiilor electronice de la punctul R al benzii de valență V_5 și V_6 la banda de conducție al C_1 și C_2 , (figura 3.22, Tabelul A.2.1).

Datele obținute sugerează că benzile de valență superioare $V_1 - V_2$ de la punctul R sunt despicate cu 97 meV datorită potențialului cristalin, iar banda V_3 este despicate de la V_1, V_2 cu aproximativ 445 meV datorită interacțiunii spin-orbitale.

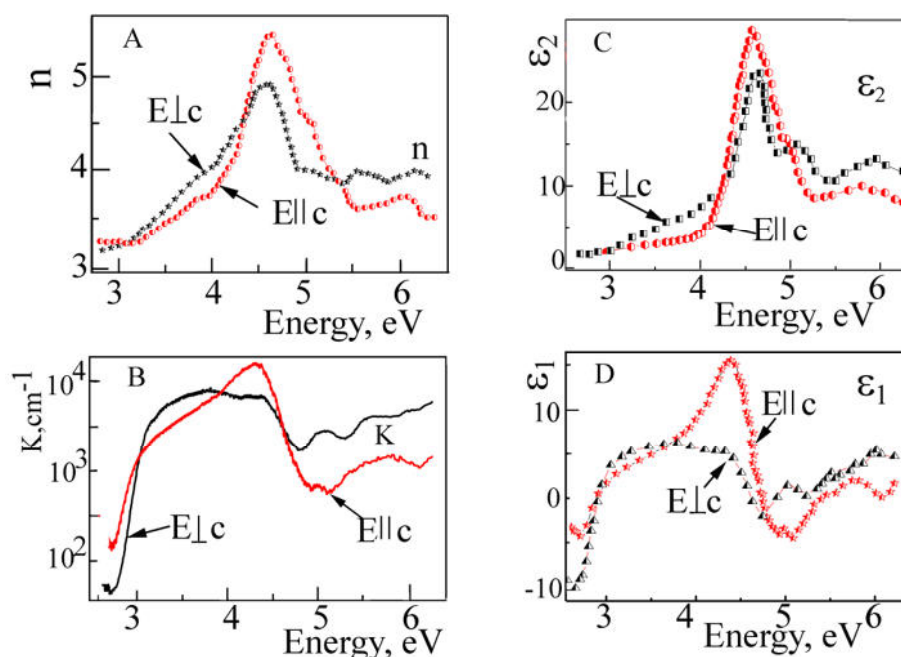


Fig. 3.22. Spectrul calculat al dependenței funcțiilor optice: (A) indicele de refracție (n); (B) coeficientul de absorbție (K); (C,D) partea Imaginară (ϵ_2) și partea Reală (ϵ_1) ale constantei dielectrice în MoO₃ cristalin la polarizările $E \perp c$ (A) și $E \parallel c$ (B).

În concluzii menționăm că aceste cercetări fizice avansate a tranzițiilor electronice la polarizarea $E \parallel c$ a nanopanglicilor de α -MoO₃ comparativ cu polarizarea $E \perp c$ indică în premieră foarte clar asupra alternării în scindarea benzilor energetice, ceea ce vor permite fabricarea micro și nanodispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano și micropanglici de α -MoO₃.

3.5. Concluzii la capitolul 3

- A fost elaborată o metodă nouă de creștere a nanostructurilor α -MoO₃ prin oxidarea directă a tije de Mo în vapori de apă la temperaturi reduse 670°C - 800°C, timp de 10-20 min. Metoda permite de a obține o cantitate mare de nanostructuri (nano-curele) care sunt transferabile și se caracterizează printr-o eficacitate înaltă. Metoda permite de a realiza doparea prin două tehnologii nanostructurile α -MoO₃ cu diferite impurități: Cu, K, Na, ș. a. m. d. astfel:

- Sarea (CuSO₄) în cantitate necesară se dizolvă în apă pentru a controla concentrația impurităților în MoO₃ care depinde proporțional de concentrația inițială a sării dizolvate.
- Sărurile, care se descompun la temperaturile 600-800°C (Na₂SO₄) pot fi introduse în reactor direct și concentrația impurităților în α -MoO₃ depinde de presiunea vaporilor saturați.

- Studiile SEM au demonstrat că nano- și microcurelele de MoO₃ sunt crescute uniform, având lungimea curelelor până la câțiva milimetri și o lățime în intervalul 50–5000 nm. Grosimea curelelor variază de la 20 nm la 1000 nm. De asemenea, în investigațiile SEM de rezoluție înaltă, au fost observate nanocurele care au o lungime de până la câțiva micrometri și o lățime în intervalul 50–200 nm și o suprafață plană netedă.

- Investigațiile cu ajutorul microscopului electronic cu scanare, dispersia de raze X, micro-Raman, precum și caracteristicile optice au confirmat cristalinitatea de un grad înalt, dar și stoechiometria cristalelor de volum, precum și a nano-micro-curelelor.

- Au fost realizați prin metoda FIB-SEM nanosenzori și microsenzori bazați pe structurile 2D de MoO₃ individuale. Se pot face concluzii că nanosenzorul de MoO₃ este destul de stabil și moderat reversibil la reacția cu vaporii de etanol (răspuns de 10% la vaporii de etanol, timpul de răspuns 18 s și constanta timpului de recuperare de 15 s și 280 s la temperatura de operare de 180°C). S-a observat, că nano- și micro-curelele de MoO₃ de diferite mărimi demonstrează diverse sensibilități și selectivități la vapori de etanol, vapori de metanol și hidrogen gaz care pot fi controlate eficient doar prin temperatura de operare. Tehnica dezvoltată prezintă un mare interes pentru studii suplimentare a oxizilor metalici și mai ales pentru aplicații industriale.

- Nanogranularea și funcționalizarea probelor cu particule de mărime nanometrică de paladiu duce la ridicarea răspunsului la hidrogen de 3 ori (temperatura de operare de 180°C) față de probele ne-funcționalizate. Timpul de răspuns pentru aceste probe este de 10 s, iar doparea cu K duce la creșterea răspunsului doar de 2.5 ori (temperatura de operare de 180°C) față de probele nedopate, timpul de răspuns fiind de 2.4 s. Au fost investigate proprietățile morfologice, fizice, electrice și a răspunsului la gaze în dependență de metoda de funcționalizare și temperatura de operare a structurii senzor.

- A fost stabilit că în nanocristalele de α -MoO₃ lățimea minimă a benzii interzise în polarizarea $E||c$, datorită tranzițiilor indirecte $R_{v1}-\Gamma_{c1}$ este cu 155 meV mai mică decât lățimea benzii interzise în polarizarea $E\perp c$ asociată cu tranzițiile $R_{v2}-\Gamma_{c2}$.

- Tranzițiile electronice indirecte $R_{v1}-X_{c1}$ au loc în polarizarea $E||c$ și tranzițiile $R_{v2}-X_{c2}$ în polarizarea $E\perp c$. Intervalul energiilor $R_{v1}-X_{c1}$ este mai mic cu 68 meV decât intervalul $R_{v2}-X_{c2}$.

- Tranzițiile indirecte $R_{v1}-Y_{c1}$ care au loc la polarizarea $E||c$ și sunt mai mici în energie (cu 249 meV) decât energia tranzițiilor $R_{v2}-Y_{c2}$ care decurg în polarizarea $E\perp c$. Alternările în scindarea benzilor pot permite fabricarea micro- și nano-dispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano- și micro-panglici de α -MoO₃ crescute prin o metodă eficientă și accesibilă.

- A fost stabilit mecanismul fizico-chimic de sesizare a gazelor volatile și de H₂ de către nanostructurile de α -MoO₃, α -MoO₃:Pd și dezvoltat modele mai detaliate în baza celor raportate.

4. SINTEZA ȘI STUDIUL NANOSTRUCTURILOR DE ZnO DOPATE ȘI FUNCȚIONALIZATE CU METALE NOBILE

4.1. Obținerea și cercetarea nanostructurilor de ZnO

Proprietățile fizico-chimice fundamentale ale peliculelor de ZnO catodice și sinteza nanofirelor într-o soluție apoasă de $[ZnCl_2] = 5.0$ mM și 0.2 mM, respectiv au fost descrise anterior [207-209]. Nanofirele de ZnO:Ag au fost crescute și pe suporturi din FTO, în conformitate cu procedura descrisă în lucrările [3, 210]. În cadrul cercetărilor au fost pregătite patru seturi de heterostructuri: #1L – nanofire de ZnO pure; #2L, #3L și #4L – nanofire de $Zn_{1-x}Ag_xO$ crescute din băi ce conțin 1 μ M, 2 μ M și 3 μ M $AgCl_2$ în electrolit, respectiv.

Figura 4.1 ilustrează morfologia tipică a matricelor din nanofire de ZnO:Ag depuse prin metoda DEC pe un substrat de FTO la 91°C.

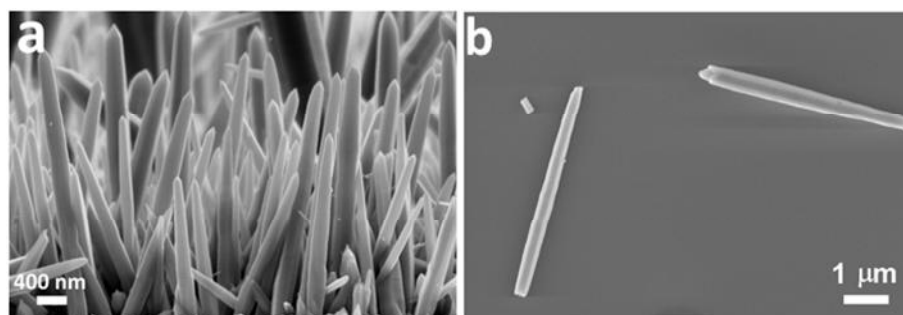


Fig. 4.1. Imaginile SEM ale matricei de nanofire de ZnO:Ag (1 μ M $AgNO_3$ în electrolit) depuse electrochimic pe un substrat de FTO: **(a)** secțiunea transversală; **(b)** transferat pe un substrat de SiO_2/Si pentru dispersia ulterioară la densitate mai mică prin atingerea directă la următorul substrat intermediar pentru integrarea în structurile de senzor în etapa finală [87].

Nanofirele de ZnO:Ag sunt depuse destul de uniform pe substrat (figura 4.1(a, b)). Secțiunea transversală (figura 4.1(a)) demonstrează clar că nanofirele de ZnO:Ag sunt orientate perpendicular pe substratul de FTO. Imaginile SEM demonstrează că fiecare nanofir este quasi-1-D (Q1D) cu o lungime de aproximativ 4 μ m și un diametru de 100–400 nm. Lungimea și diametrul nanofirelor depinde de durata procesului DEC și regimurile tehnologice [87]. Figura 4.1(b) demonstrează imaginea SEM vedere top a nanofirelor deja transferate de pe substratul inițial pe un substrat intermediar de SiO_2/Si pentru dispersia ulterioară la o densitate mai mică a nanofirelor pe suprafață. Figura 4.1(b) arată nanofirele transferate pe substratul de SiO_2/Si pentru integrarea ulterioară în structura de nanosenzor. Studiile detaliate ale morfologiei rețelelor din

nanofire de ZnO:Ag cu diferite concentrații pe substratul de FTO și GaN pot fi găsite în lucrarea [87].

Figura 4.2(a) demonstrează imaginea SEM a două fire de ZnO:Ag folosite pentru maparea EDX la nivel înalt. Imaginile compoziționale sunt prezentate în Figura 4.2(b-d). În imagini poate fi observată distribuția uniformă a Zn, O și a dopantului Ag, care urmează exact forma nanofirelor din Figura 4.2(a). Astfel, a fost confirmată doparea uniformă cu Ag pentru nanofire/rețele de nanofire ZnO:Ag.

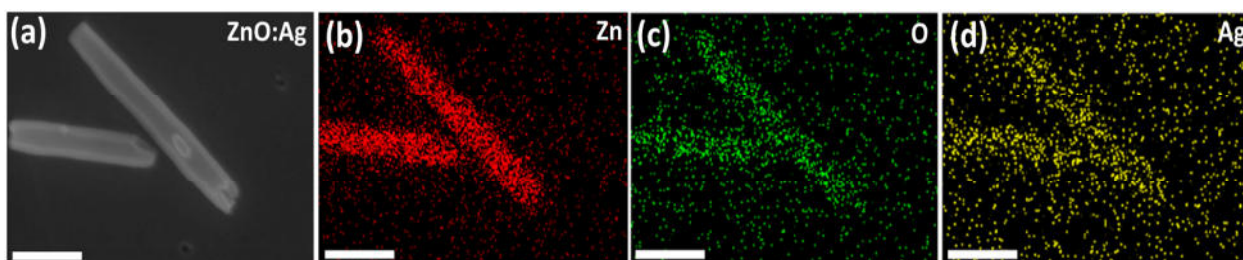


Fig. 4.2.(a) Imaginea SEM ale firelor din ZnO:Ag. (b-d) Imaginile compoziționale ale mapării EDX la nivel micro-structural ale firelor de ZnO:Ag: (b) Zn; (c) O; și (d) Ag. Scara este de 1 μm în toate imaginile.

Figura 4.3(a) demonstrează imaginea TEM cu câmp luminos a unui singur nanofir de ZnO:Ag. Se poate observa că grosimea nanofirului este de 200-300 nm la partea de jos și se îngustează treptat spre vârf. Suprafața este netedă cu fețe, având forma hexagonală. Aceste observări indică că fiecare nanofir, este cristalin cu o direcție de creștere de-a lungul axei c $\langle 0001 \rangle$. Aceste caracteristici sunt ulterior confirmate de măsurările HRTEM. Figura 4.3(b) reprezintă imaginea HRTEM împreună cu inserția regiunii selectate și modelul de difracție a electronilor (SAED). Rezultatele indică că fiecare nanofir de ZnO este monocristalin, are o structură wurtzite în toate regiunile studiate. Axa corespunzătoare a direcției de creștere s-a determinat de a fi $[0001]$. Mecanismul de creștere pentru nanofirele de ZnO:Ag se consideră a fi similar cu cel descris pentru nanofirele nedopate, raportate anterior [18, 87].

Cercetările compoziționale ale nanofirelor de ZnO:Ag au fost analizate cu ajutorul EDX [87]. De exemplu, concentrația inițială de $[\text{AgNO}_3]$ în electrolit fiind de 1.0 μM . Raportul $[\text{Ag(I)}]/[\text{Zn(II)}]$ în electrolitul de start fiind de 0.5%. Concentrația atomică de Ag determinată de EDX este de 1.8%, definită ca raportul $[\text{Ag}]/[\text{Ag}+\text{Zn}]$. Roentgenograma tipică XRD a fost demonstrat anterior [87]. Materialul obținut are o structură cristalină de tip Wurtzite cu constantele celulei elementare după cum urmează $a = 3.25 \text{ \AA}$ și $c = 5.21 \text{ \AA}$ (JCPDS card 036-1451).

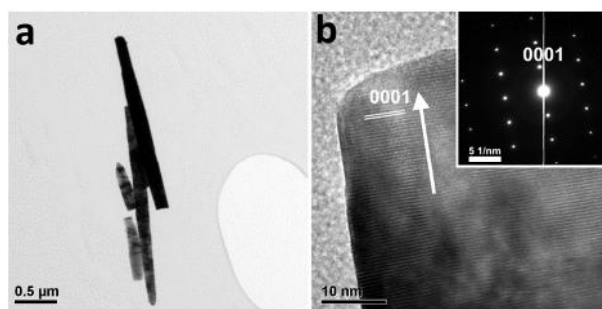


Fig. 4.3.(a) Imaginile TEM ale firelor de ZnO:Ag ($1.0 \mu\text{M AgNO}_3$ în electrolit) prezentând morfologia de suprafață și forma lor. (b) Imaginea HRTEM a capătului firului de ZnO:Ag demonstrate în (a). Inserția demonstrează modelul de difracție a electronilor pe o arie selectă SAED ale aceluiași nanofir, fiind reprezentativ pentru diferite regiuni studiate.

Compoziția chimică a materialului ZnO:Ag a fost investigată cu ajutorul tehnicii SIMS și XPS. Figura 4.4 demonstrează semnalele corespunzătoare pentru Zn, Ag și Sn pentru proba ZnO:Ag ($1.0 \mu\text{M}$) nanofire sintetizate pe un substrat de FTO în dependență de timpul de pulverizare. Rata de Ag urmează rata pentru Zn pentru toată grosimea probei. Aceasta este un indicator că Ag a fost incorporat cu succes în nanofirele de ZnO.

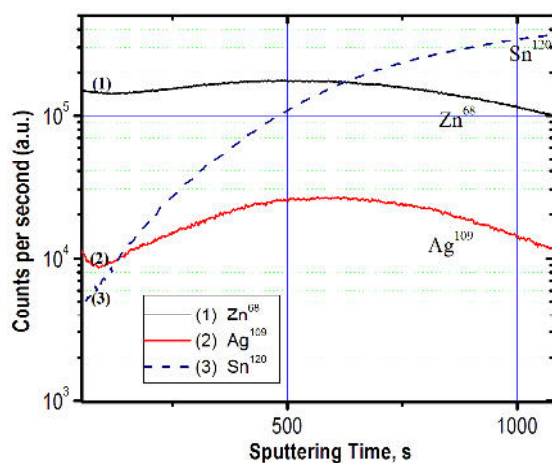


Fig. 4.4. Măsurările SIMS ale nanofirelor de ZnO:Ag ($1.0 \mu\text{M AgNO}_3$ în electrolit) după pe un substrat de FTO. Curba pentru Sn corespunde substratului.

Cum era de așteptat, nu a fost observată nici o corelație între semnalele pentru Ag și Sn (din substratul de FTO), dar s-a observat o creștere treptată a semnalului Sn în funcție de timpul de pulverizare. Experiențele SIMS și XPS în probele date demonstrează o concentrație de Ag aproximativ de 1.8 % [87]. Rezultate similare s-au obținut și pentru restul probelor, dar nu vor fi expuse aici pentru a evita repetarea lor.

Figura 4.5 prezintă spectrul transitanței optice ale straturilor de ZnO:Ag pentru două nivele diferite de dopare cu Ag. Se observă clar vârful de adsorbție în regiunea UV apropiat. În prezența unui nivel mai mare de dopare cu Ag, transparența scade în acord cu Figura 4.5, curba 2 (roșu). Banda mărită (Figura 4.5 inserție) indică la lungimi de unde mai mari o deplasare mică. Substituția zincului de către argint micșorează banda optică interzisă a materialului cercetat în lucrare [87].

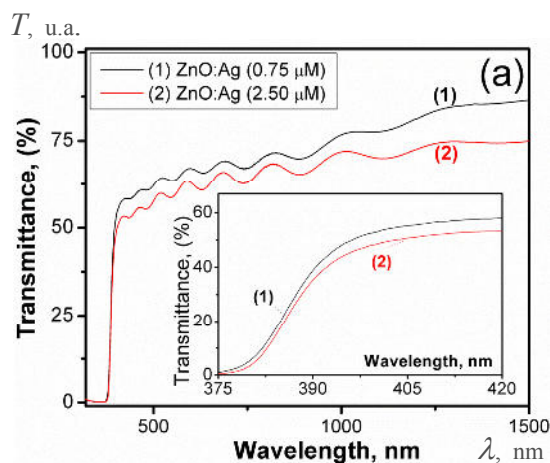


Fig. 4.5. Dependințele transitanței optice și imaginea regiunii mărite (inserția) a vârfului benzii ZnO:Ag electrodepusă cu două concentrații diferite de AgNO₃ în baie: curba 1 – ZnO:Ag (0.75 μM); 2 – ZnO:Ag (2.5 μM).

Tehnica XPS a fost folosită pentru caracterizarea compozițională electronică a probelor de ZnO:Ag (0.5 μM) și ZnO:Ag (2.0 μM). A fost observată o deplasare pozitivă a energiei de legătură (BE) în spectrul XPS datorită încărcării de suprafață. Astfel, calibrarea a fost efectuată folosind ca referință datele pentru vârful de carbon (C-1s) la 285 eV. În probele cercetate în această lucrare, cantitățile de carbon și carbonil adsorbite pe suprafață sunt inevitabile datorită expunerii la aer a lor înainte de măsurările XPS [20].

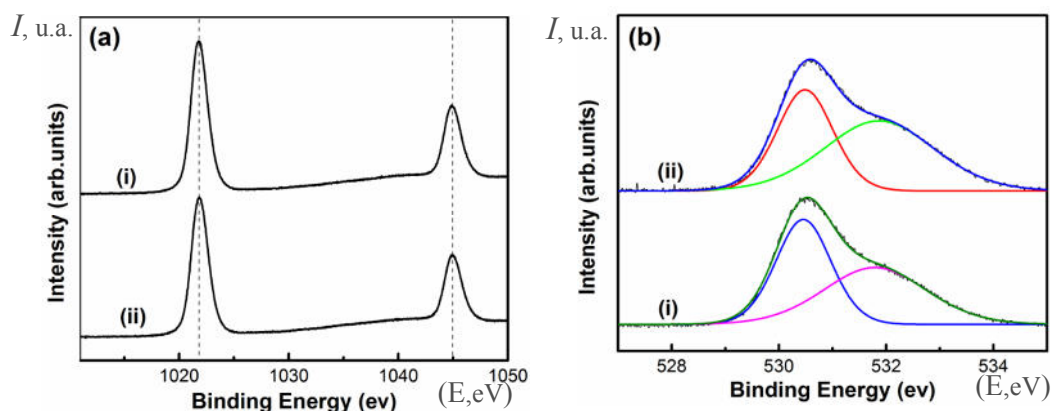


Fig. 4.6. Spectrele XPS (Al K α =1486.6 eV) pentru următoarele nivele ale nucleului: (a) Zn-2p; și (b) O-1s pentru (i) ZnO dopat 0.5 μM Ag și (ii) ZnO dopat 2.0 μM Ag ZnO [87].

Figura 4.6(a) demonstrează spectrul XPS al nanofirelor de ZnO:Ag pentru regiunea Zn-2p. Spectrul poate fi deconvoluționat cu ajutorul a unui dublet la 1021.9 și altul la 1045 eV (linia de referință verticală) ce corespunde la nivelele de nucleu Zn-2p_{3/2} și 2p_{1/2}. Caracteristica asimetrică observată în regiunea O-1s, Figura 4.6(b), a fost deconvoluționată cu ajutorul a 2 componente subspectrale, care corespunde la ZnO nonstoechiometric (530.5 eV) și ZnO_x defect (531.8 eV) conform analizei [211].

Regiunea din spectrul XPS pentru Ag-3d ale probelor de ZnO:Ag este demonstrată în Figura 4.7 [87]. Două vârfuri asimetrice se pot asambla cu doi dubleți atribuiți nivelelor de nucleu Ag_{3d5/2} și Ag_{3d3/2} pentru două specii diferite: (i) cationic de Ag în ZnO (Ag_{3d5/2} =367.6 eV, 52 % din semnalul total al probei 2.0 μM ZnO:Ag, 48 % pentru 0.5 μM ZnO:Ag) și (ii) Ag metallic (Ag_{3d5/2} = 368.7eV, 7 %, 12 %) [212].

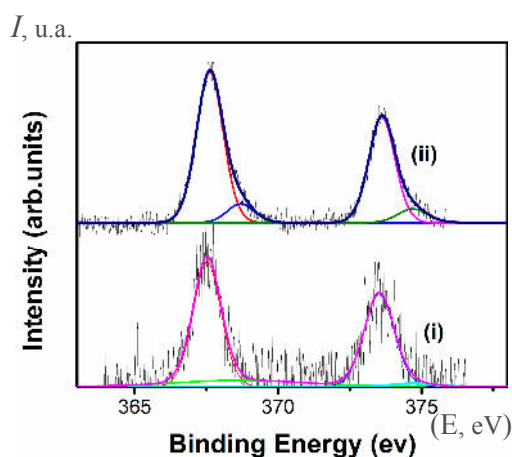


Fig. 4.7. Spectrele XPS (Al K α =1486.6 eV) ce corespunde nivelului de nucleu Ag-3d ale probelor: (i) ZnO:Ag (0.5 μM), (ii) ZnO:Ag (2.0 μM).

Se observă o deplasare esențială dintre Ag în ZnO și măsurările standard pentru Ag metallic (368.7 eV), cu energia de legătură BE puțin mai mică decât Ag⁺ (367.8 eV), indicând o interacțiune puternică între cationii de Ag și ZnO.

Măsurarea micro-Raman este o metodă efectivă pentru un studiu rapid și nondistructiv al incorporării dopantului în nanomaterial [3, 86]. Spectrele micro-Raman măsurate la temperatura camerei ale probelor nedopate și dopate cu Ag sunt demonstrate în Figura 4.8(a). ZnO cu o structură cristalină de tip Wurtzite ce corespunde grupei spațiale C_{6v}⁴ (P6_{3mc}) are 12 grade de libertate, deoarece în celula primitivă sunt patru atomi.

Modurile vibraționale a rețelei ZnO în punctul Γ a zonei Brillouin sunt prezise în baza teoriei grupului după cum urmează:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (4.1)$$

Împrăștierea Raman este guvernată de regulile de selecție dependente de polarizare impuse de simetria cristalului.

În corespundere cu analiza teoretică, numai modurile vibraționale A_1 , E_1 și E_2 sunt Raman active [213]. Vârfuluri dominante la 100 cm^{-1} și 438 cm^{-1} , ce sunt de obicei detectate pentru structurile de tip wurtizite ale ZnO [213], sunt atribuite la modurile vibraționale ne-polare optice E_2 -jos și E_2 -înalt, respectiv, indicând gradul de cristalinitate înaltă ale nanofirelor de ZnO. Vârfuluri detectate la 382 cm^{-1} și 410 cm^{-1} pot fi atribuite modurilor vibraționale $A_1(TO)$ și $E_1(TO)$ ale ZnO. Două vârfuri mai mici la 334 cm^{-1} și 381 cm^{-1} se pot observa în Figura 4.8(a) care corespund modurilor E_{2H} - E_{2L} (multi fonon) și A_{1T} . Vârfuluri ce corespund modurilor E_2 -jos și E_2 -înalt reflectă gradul înalt al cristalului de ZnO [213, 214]. Prin mărirea cantității de Ag în nanofirele de ZnO, intensitatea modului E_2 -înalt descrește gradul, ceea ce indică incorporarea Ag^+ [214]. Defectele de cristal induse (precum vacanțele și interstițiile) sunt considerate ca un indicator al incorporării dopantului [3, 86]. La concentrații mari de Ag se pot observa câteva schimbări majore în spectrul micro-Raman. Vârful lat la 144 cm^{-1} poate fi atribuit vibrațiilor de rețea. O deplasare a valorii vârfului ce corespunde modului vibrațional E_2 -înalt la 435.7 cm^{-1} indică la redistribuirea densității electronilor datorită defectelor formate în urma dopării cu Ag și are o influență puternică asupra oxigenului din rețea [3, 86].

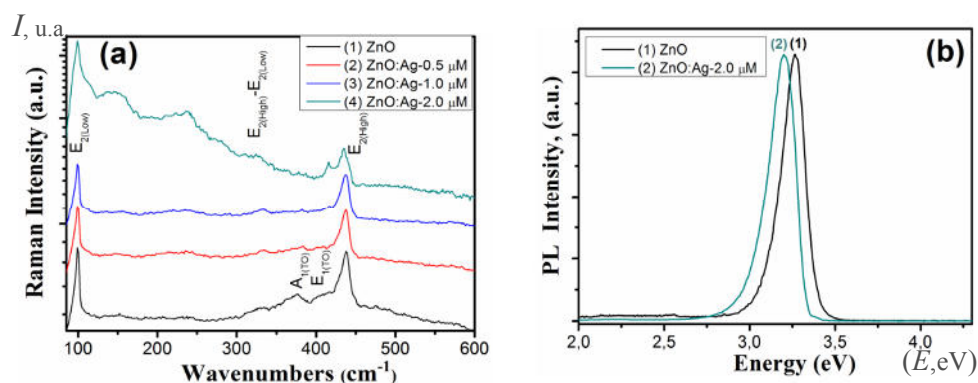


Fig. 4.8. Spectrele Micro-Raman (a); și spectrele fotoluminescenței (b) ale nanofirelor de ZnO și ZnO:Ag (0.5, 1.0 și 2.0 μM AgNO_3 în electrolit și este indicat pe fiecare grafic).

Spectrele de fotoluminescență (PL) au fost măsurate la temperatura camerei și sunt prezentate într-o formă normalizată în Figura 4.8(b). Matricele de nanofire sunt caracterizate printr-o emisie puternică apropiată de regiunea benzii interzise în regiunea lungimilor de undă ce corespunde spectrului de ultraviolet apropiat. Pentru probele nedopate sau dopate (2.0 μM) de ZnO:Ag au fost observate emisii vizibile datorită defectelor. Rețeaua de nanofire este de o calitate structural

înaltă. Emisia din spectrul PL la lungimi de undă mai mari (cu câțiva nm) este puțin deplasată datorită dopării cu Ag, ceea ce corespunde rezultatelor raportate anterior [84, 215].

4.2. Integrarea nanofirelor individuale de ZnO în structuri senzor și cercetarea lor

Pentru fabricarea nanosenzorului în bază de un nanofir de ZnO:Ag au fost folosite substraturi de SiO₂/Si (350 nm/600 μm) cu electrozi de Au/Cr (150 nm/10 nm) (demonstrat schematic în Figura 4.9(a)) pentru a crește probabilitatea de dispersie a nanofirelor între electrozi. După transferul nanofirelor de ZnO:Ag la substratul de Si acoperit cu SiO₂ (350 nm) (demonstrat schematic în Figura 4.9(b)), ambele capete au fost contactate cu Pt complexă (demonstrat schematic în Figura 4.9(c)) cu ajutorul instrumentului științific FIB/SEM, folosind procesul tehnologic raportat anterior [16-18, 146]. Metoda de configurație a circuitului de măsurare pentru testarea la UV și hidrogen este prezentată în Figura 4.9(c).

De asemenea au fost cercetate proprietățile senzoriale pentru detectarea gazului de hidrogen. Figura A.3.2 demonstrează curba de răspuns a nanodispozitivului în bază de un singur fir de ZnO:Ag la expunerea a 2 pulsuri de 100 ppm H₂ gaz. Răspunsul la H₂ gaz este prezentat de raportul $S_{H_2} = \Delta I / I_{gaz}$, unde $\Delta I = I_{gaz} - I_{aer}$, unde I_{gaz} și I_{aer} sunt valorile curentului la expunerea în atmosferă de hidrogen gaz și la aer, respectiv. Dispozitivele fabricate (nanofire de ZnO:Ag dopate din soluții cu 1.0 μM AgNO₃ în electrolit) au demonstrat un răspuns de ≈ 50% la temperatura camerei (T=300 K) cu o recuperare destul de rapidă la valoarea inițială, în doar ≈ 22 s pentru 90% din răspunsul deplin și în 12 s pentru 90% din recuperarea completă a pulsurilor de gaze aplicate.

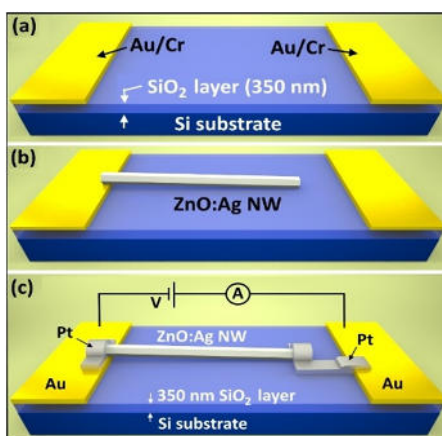


Fig. 4.9. Ilustrarea procesului de fabricare al nanodispozitivului cu două terminale folosind substratul de SiO₂/Si cu contacte din Au/Cr (a). Grosimea stratului de SiO₂ este de 350 nm. În prima etapă, nanofirul de ZnO:Ag a fost transferat pe substratul de SiO₂/Si (b). Doua contacte rigide din Pt-complex au fost depuse la ambele capete ale nanofirului cu ajutorul instrumentului FIB/SEM pentru ca capetele nanofirului să fie conectate electric cu electrozii de Au/Cr (c).

Metoda de configurație a circuitului de măsurare pentru testarea la UV și H₂ gaz.

Au fost la fel investigate măsurările la gazul de hidrogen care sunt demonstrate în [Figura 4.10\(a\)](#). În baza acestor rezultate se pot face concluzii că valoarea răspunsului se recuperează complet la valoarea inițială în urma expunerii la gazul de test (H_2 , 100 ppm). Răspunsul la gaz este reprezentată sub forma raportului curenților $\Delta I/I_{\text{gaz}}$, unde $\Delta I = I_{\text{gaz}} - I_{\text{aer}}$, unde I_{gaz} și I_{aer} sunt valorile curentului dispozitivului la expunerea la gazul de hidrogen și la aer, respectiv. Nanodispozitivul fabricat (probe de nanofire de ZnO dopat cu Ag cu $0.75 \mu\text{M AgNO}_3$ în electrolit) demonstrează un răspuns de aproximativ 60% la temperatura de cameră (300 K) cu o bună recuperare la valoarea inițială, cu timpul pentru un răspuns complet aproximativ 20 s și 10 s pentru o recuperare completă, respectiv.

La temperatura de cameră pe suprafața nanofirului de ZnO:Ag, se chemoadsorb predominant molecule de oxigen (notate prin sfere roșii duble în [Figura 4.10\(b\)](#)), care sunt ionizate prin capturarea electronilor liberi ($O_{2(g)} + e^- \rightarrow O_{2(ad)}^-$) [216]. Ca rezultat se formează regiunea de sărăcire/epuizare a purtătorilor de sarcină cu o rezistență mare la suprafața nanofirelor de ZnO:Ag. Astfel, prin canalul de conducție, adică din partea centrală a nanofirului, va curge un curent cu o valoare relativ mică, reprezentat de săgețile roșii din [Figura 4.10\(b\)](#). În cazul nanofirelor de ZnO dopate cu Ag, lățimea inițială a canalului de conducție va fi mai mică, din cauza scăderii valorii lungimii Debye [91]. Lățimea regiunii sărăcite/epuizate a nanofirului de ZnO:Ag (cu raza de $\approx 150 \text{ nm}$) a fost calculată la aproximativ 115 nm.

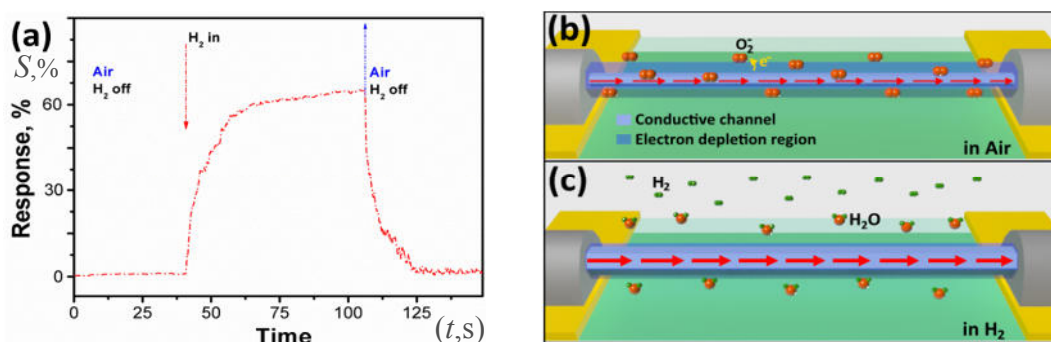


Fig. 4.10. (a) Răspunsul la gaz al dispozitivului elaborat în baza unui singur nanofir de ZnO:Ag la expunerea la 100 ppm H_2 gaz măsurat la temperatura camerei. (b-c) Reprezentarea schematică a mecanismului de sesizare a gazului pentru nanofirele de ZnO:Ag. (b) La expunerea în aer la temperatura camerei, moleculele de oxigen (sferele roșii duble) sunt adsorbite pe suprafață și creează o regiune de sărăcire/epuizare (marcată ca regiunea albastră transparentă). În acest caz, curentul prin nanofir va avea o valoare mică (notat prin săgețile roșii). (c) La expunerea în hidrogen gaz, moleculele de H_2 sunt oxidate până la H_2O , iar ca rezultat regiunea de sărăcire/epuizare va descrește, iar curentul prin nanofir va crește.

La expunerea în hidrogen gaz, va avea loc următoarea reacție la suprafața nanofirului $2H_2 + O_{2(ads)}^- \rightarrow 2H_2O + e^-$ [92]. Datorită eliberării electronilor, lățimea regiunii de sărăcire/epuizare va scădea, iar curentul prin canalul de conducție va crește (Figura 4.10(c)) [91]. Mărirea răspunsului sensorului cu contacte Ohmice poate fi explicat prin sensibilizarea electronică, ca rezultat al dopării cu Ag [217]. Datorită canalului de conducție mai mic, variația totală a curentului prin dispozitiv va fi mai mare, adică mult mai evidentă (Figura 4.10(b,c)) [91]. Astfel, prin folosirea unui nanofir dopat cu Ag cu diametrul mai mare $D \approx 300$ nm (vezi Figura 4.13(e,f)) se pot obține nanosenzori cu un răspuns mai mare decât al celor cu $D \approx 100$ nm [92].

Datorită eliberării electronilor în oxid, lățimea regiunii de sărăcire/epuizare va scădea, iar curentul prin canalul de conducție va crește (Figura 4.10(c)) [91]. Mărirea răspunsului sensorului cu contacte Ohmice poate fi explicat prin sensibilizarea electronică, ca rezultat al dopării cu Ag [217]. Datorită canalului de conducție mai mic, variația totală a curentului prin dispozitiv va fi mai mare (Figura 4.10(b,c)) [91]. Astfel, prin folosirea unui nanofir dopat cu Ag cu diametrul mai mare $D \approx 300$ nm (vezi Figura 4.13(e,f)) se pot obține nanosenzori cu un răspuns mai mare decât al celor cu $D \approx 100$ nm [92].

În continuare, va fi investigat răspunsul la iluminarea cu radiație ultravioletă UV. Figura 4.11(a) demonstrează curbele răspunsului la iluminarea periodică cu lumină UV ($\lambda = 365$ nm) măsurate în aer la temperatura camerei RT pentru diferite valori ale curentului de întuneric (0.1, 1.0, 2.5, 4.0, 6.0 și 8.0 nA). Luând în considerație rezultatele experimentale prezentate în Figura 4.11(b), se poate observa că răspunsul la UV este dependent de tensiunea aplicată, apoi scade odată cu mărirea tensiunii. Aceeași tendință a fost observată pentru fotodetectorii în bază de nano-tetrapozi de ZnO raportați anterior [218]. Astfel, la curentul de întuneric de 0.1 nA, se poate observa o modificare a curentului de aproximativ 2 ordine în amplitudine ($I_{UVON}/I_{UVOFF} \approx 52$) în urma iluminării a unui singur nanofir de ZnO:Ag cu lumină UV. Prin creșterea curentului de întuneric la valoare de aproximativ 8 nA, răspunsul la UV scade la $I_{UVON}/I_{UVOFF} \approx 1.48$. De asemenea, se poate observa o dependență clară a timpului de răspuns (τ_r) și de recuperare (τ_d) constant în dependență de tensiunea aplicată, după cum se poate observa din Figura 4.11(a).

Nanosenzorii fabricați demonstrează un răspuns rapid pentru toate valorile curentului de întuneric și o reproductibilitate excelentă, ceea ce prezintă unii din cei mai importanți parametri ai senzorilor fotoelectronici [218]. La valorile curentului de întuneric de 0.1 nA și 1.0 nA, se poate observa că fotocurentul nu revine complet la valoarea inițială (vezi Figura 4.11(a)). Pentru a determina din curba de răspuns și cea de recuperare componentele rapide și lente a fost folosită ajustarea bi-exponențială similar ca cea raportată anterior [218]. Rezultatele obținute pentru componentele rapidă (τ_{r1}) și lentă (τ_{r2}) ale timpului de răspuns și componenta rapidă (τ_{d1}) și cea lentă (τ_{d2}) a timpului de recuperare în funcție de curentul de întuneric este prezentat în Figura

4.11(d). După cum se poate observa din Figura 4.11(a,d) valorile constantelor τ_{r1} , τ_{d1} și τ_{d2} descresc împreună cu mărirea tensiunii aplicate, în timp ce valoarea pentru τ_{r2} crește. Valorile constantelor τ_{r1} , τ_{r2} , τ_{d1} și τ_{d2} sunt 0.46, 0.63, 0.5 and 4.4 s, respectiv, pentru curentul de întuneric de 0.1 nA; și 0.24, 1.64, 0.195 și 0.28 s, respectiv, pentru curentul de întuneric de 8.0 nA (probele de ZnO:Ag cu 1.0 μ M AgNO₃).

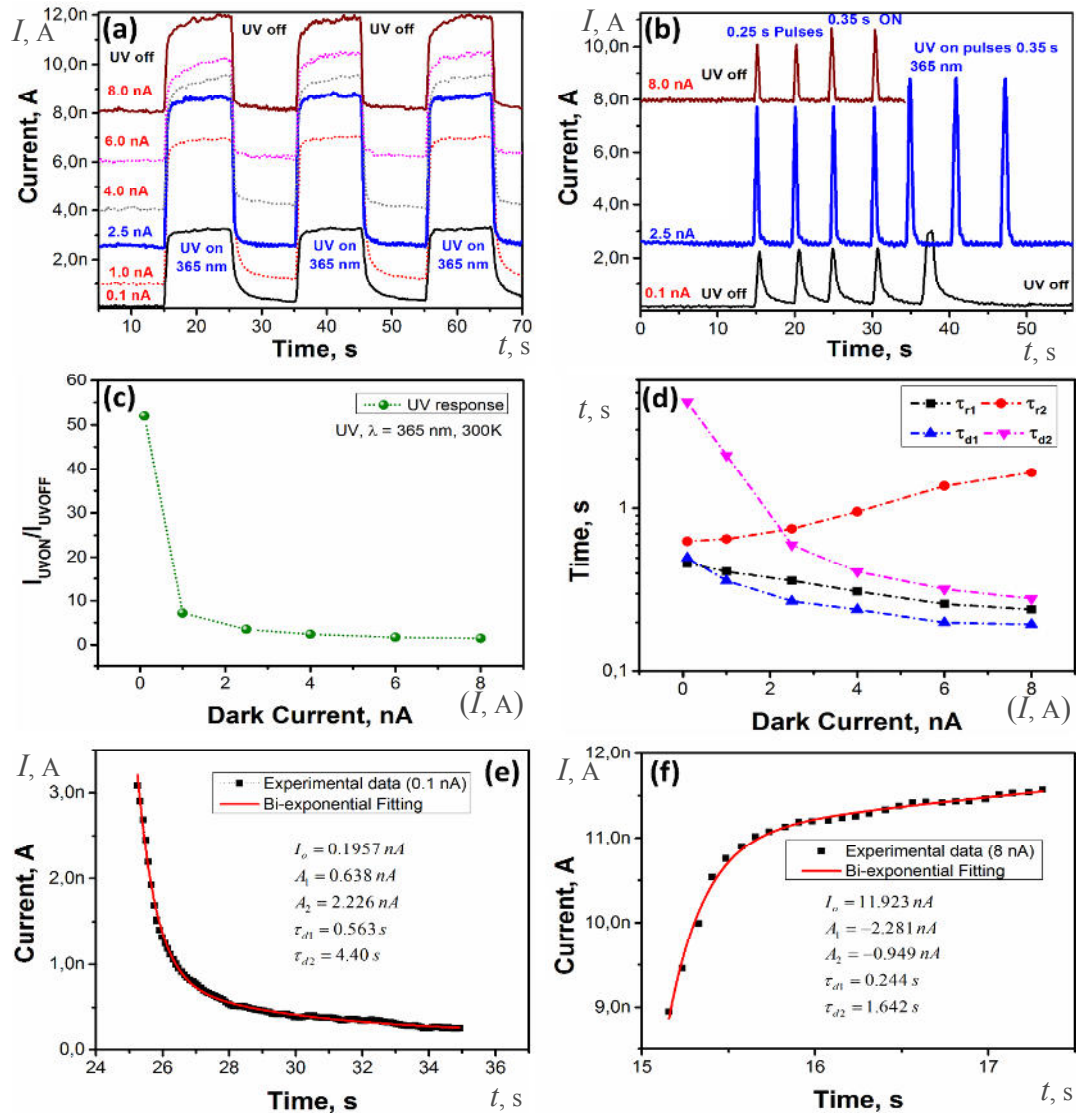


Fig. 4.11. (a) Curbele de răspuns la iluminarea cu radiație UV a nanosenzorului pe bază de un singur nanofir ZnO:Ag pentru diferite valori ale curentului de întuneric (0.1, 1.0, 2.5, 4.0, 6.0 și 8.0 nA). (b) Curbele de răspuns pentru iluminarea cu perioade scurte 0.25 s și 0.35 s la curentul de întuneric de 0.1, 2.5 și 8.0 nA. (c) Rata curentului nanosenzorului I_{UVON}/I_{UVOFF} în dependență de curentul de întuneric. (d) Constantele de timp (τ_{r1} , τ_{r2} , τ_{d1} și τ_{d2}) în dependență de curentul de întuneric. (e) ajustarea bi-exponențială a curbelor de recuperare la curentul de întuneric de 0.1 nA. (f) ajustarea bi-exponențială a curbelor de răspuns la curentul de întuneric de 8.0 nA.

În [tabelul 4.1](#) sunt prezentate cele mai relevante rezultate pentru senzorii pe bază de o singură nanostructură nedopată/dopată, cu scopul de a le compara cu rezultatele din lucrarea dată. Dependența răspunsului la gaz în funcție de diametrul nanostructurii Q1D a fost prezentată în lucrarea [\[16\]](#).

Tabelul 4.1. Compararea parametrilor senzorilor de hidrogen în bază de o singură nanostructură de semiconductor oxidic

Materialul, morfologia	Diametr. (nm)	H ₂ conc. (ppm)	Răspuns la gaz (%)	Temperat. de operare (°C)	Răspuns/ timpul de creștere (s)	Răspunsul / timpul de recuperare (s)	Ref.
SnO ₂ nanocurea	-	20000	≈ 70 ^{a)}	300 K	≈ 220	≈ 220	[219]
ZnO nanobaghetă	≈ 500 ^{a)}	200	4	300 K	30-40	-	[13]
ZnO NF	100	100	34	300 K	65	11	[92]
ZnO NF	≈ 200	500	55	300 K	75	50	[220]
ZnO: Cd NF	90 200	100	274 ≈ 40 ^{a)}	300 K	14 -	11 -	[16]
ZnO: Ag NF	250	100	≈ 50	300 K	22	11	Lucra rea dată

^{a)} Denotă o valoare aproximată din grafic sau din imaginea SEM.

Pentru probele fabricate din nanofire de ZnO:Ag cu 0.5 și 2.0 μM Ag, valorile constantelor sunt mai mari, la fel și răspunsul, practic similar cu cele raportate anterior, precum este indicat în [tabelul 4.2](#).

Astfel se poate face concluzia că timpul fotodesorbției oxigenului (τ_{r2}) de pe suprafața nanofirului de ZnO:Ag cu mărirea tensiunii aplicate devine mai lentă [\[221\]](#).

Pentru o demonstrație mai calitativă a răspunsului rapid, nanosenzorul a fost iluminat cu UV pentru perioade de timp scurte de 0.25 s și 0.35 s pentru valorile curentului de întineric de 0.1

nA, 2.5 nA și 8.0 nA (vezi figura 4.11(b)). Este destul de evident, că pentru valori mai mari ale curentului de întuneric se pot obține senzori fotoelectronici mai rapizi, în timp ce la valori mai mici se pot obține senzori cu un răspuns mai mare. Figura 4.11(e,f) demonstrează exemple de ajustare bi-exponențială ale curbei de recuperare la curentul de întuneric egal cu 0.1 nA și a curbei de răspuns la curentul de întuneric egal cu 8.0 nA. Totuși, după cum se poate observa din tabelul 4.1 prin doparea cu Ag a nanofirelor de ZnO cu diametrul de 200 – 300 nm, a fost posibil de a minimiza timpul de răspuns în comparație cu cel al nanopanglicii de SnO₂, nanofirele de ZnO cu un diametru mai mic (D = 100 nm) sau nanofirele de ZnO cu un diametru comparabil.

Tabelul 4.2. Compararea parametrilor fotodetectorilor de UV pe bază de o singură nanostructură de semiconductor oxidic

Materialul, morfologia și diametrul	Diametr. (nm)	λ (nm)	Puterea de iluminare (mW/cm ²)	Rata On/Off la UV	Răspunsul/ timpul de creștere (s)	Răspunsul / timpul de recuperare (s)	Timpul de cădere rapid, τ_{d1} (s)	Ref
ZnO baghetă	$\approx 500^a$	370	-	1.03 ^{a)}	$>300^a$	$>300^a$	-	[12]
ZnO funct. SnO ₂ NF	250	365	-	1.5	>180	>180	-	[222]
ZnO NF	50	370	-	$\approx 1.1^a$	120	180	-	[18]
ZnO NF	-	365	-	$1.5 \cdot 10^3$	-	-	0.8	[223]
ZnO MF	1000-3000	370	0.1	$\approx 1.1^a$	$>180^a$	$>180^a$	-	[21]
ZnO MF	6000	325	24	$9 \cdot 10^5$	6.28	-	0.85	[224]
ZnO:Ag baghetă/fir	250	365	15-20	≈ 52	≈ 1.09	≈ 5	0.5	Lucra rea dată
$I_{UV\text{OFF}} = 0.1 \text{ nA}$				≈ 3.5	≈ 1.11	≈ 0.87	0.27	

^{a)} Denotă o valoare aproximată din grafic sau din imaginea SEM.

De asemenea, ZnO:Ag demonstrează un răspuns și o recuperare mai rapidă în comparație cu nanostructurile de ZnO și SnO₂ dopate. Răspunsul la hidrogen pentru ZnO:Ag este puțin mai mare în comparație cu nanofirele de ZnO:Cd pentru aceleași valori ale diametrului, (50 % vs. 40

%), demonstrând posibilitatea de a folosi nanostructuri dopate cu un diametru mai mare pentru fabricarea nanosenzorilor de hidrogen mai rapizi.

În [tabelul 4.2](#) sunt prezentate datele experimentale pentru fotodetectorii de radiație UV pe bază de nanostructuri Q1D raportate anterior. [Tabelul 4.2](#) demonstrează că nanosenzorul elaborat bazat pe un singur nanofir de ZnO:Ag are o componentă rapidă de recuperare și o componentă de răspuns mult mai rapidă, în comparație cu unele din cele mai bune rezultate raportate în literatură, demonstrând un potențial excelent pentru fabricarea fotodetectorilor de UV foarte robuste și cu un consum mic de energie. Prin variația curentului de întuneric este posibil de obținut fotodetectori de UV cu un răspuns mare (≈ 52 , pentru 0.1 nA) și cu un răspuns relativ lent (≈ 5 s) sau se pot obține dispozitive cu un răspuns rapid ≈ 0.97 s și cu o recuperare mai rapidă < 0.98 s, ([Figura 4.12\(d\)](#)) dar cu un răspuns mai mic (≈ 3.5 , [Figura 4.12\(c\)](#)) la un curent de 2.5 nA.

În baza rezultatelor experimentale a fost identificat mecanismul de sesizare. Principul de bază îl constituie controlul lungimii Debye $L \sim \lambda_D$ prin doparea de tip acceptor cu Ag și compensarea. Incorporarea interstițială a Ag (Ag_i) în pozițiile atomilor de oxigen (Ag_O) nu este eficientă din cauza energiilor mari de formare [87]. Este cunoscut faptul că ionii de Ag acționează ca acceptori în ZnO prin substituția ionilor de Zn^{2+} [132], dar au și efect de compensare. În rezultat, concentrația de sarcini donoare (N_D) descrește [132]. Datorită formării prin dopare cu Ag a acceptorilor, crește gradului de compensare a concentrației donatorilor N_D [1,6], iar datorită micșorării raportului defectelor de volum la defectele de suprafață, concentrația stărilor de suprafață (Q_s) crește, ceea ce conduce la creșterea valorii λ_D și V_s . Mecanismul de sesizare a iradierii cu UV și prezentarea benzilor energetice ale unui singur nanofir de ZnO și ZnO:Ag sunt ilustrate în [Figura 4.12](#). Deoarece nanofirele posedă un raport suprafață/volum mare, suprafața acestuia devine puternic activă datorită oxigenului adsorbit (O_2^- , O^{2-} , O^-) și mecanismul este mult mai influențat de reacțiile de suprafață și de defecte [220, 225], care pot acționa ca capcane pentru sarcinile electrice, precum și ca centre de adsorbție [214]. Este cunoscut că reactivitatea de suprafață este dependentă de defectele de suprafață și gradul de dopare a nanofirelor de ZnO [16, 92, 226]. Deoarece ionii de Ag pot fi ușor oxidați [227] aceștia pot avea rolul de catalizatori pentru ionizarea oxigenului la suprafața nanofirului ZnO [228], ceea ce duce la mai mult oxigen adsorbit pe suprafață. La temperatura de cameră speciile predominante de oxigen adsorbit sunt sub formă de molecule de oxigen, reprezentate în [Figura 4.12\(a,b\)](#), prin sfere duble de culoare roșie care captează electronii liberi din nanofir în rezultat se creează regiunea sărăcită/epuizată de electroni cu o conductibilitate redusă la suprafață, prezentată prin zonele transparente de culoare albastră în [Figura 4.12](#), [216, 229, 230]:



Lățimile regiunilor sărăcite/epuizate de electroni se va nota prin L_{ZnO} și L_{Ag-ZnO} pentru nanofire de ZnO și ZnO:Ag, respectiv. Canalul de conducție este prezentat de regiunea galbenă, iar diametrul a fost notat cu d_{ZnO} pentru nanofirele de ZnO și d_{Ag-ZnO} pentru ZnO:Ag (Figura 4.12). Înălțimea barierei de potențial la interfață în întuneric/aer a fost notată prin $V_{S(1)}$. În cercetările precedente, a nanofirelor de ZnO:Ag s-au observat o deficiență mai mare de oxigen în comparație cu probele nedopate, însă cu o cristalinitate mai înaltă [86]. De aceea, pentru nanofirele de ZnO:Ag, la suprafață sunt prezente mai multe stări capcane pentru goluri, (Figura 4.12(b)) iar raportul defectelor de volum și suprafață este mai mic [214, 226], ceea ce conduce la un canal de conducție mult mai îngust. Precum a fost raportat anterior [16, 92], lățimea regiunii sărăcite/epuizate de electroni depinde de lungimea Debye $L \sim \lambda_D$ și de $L \sim V_s^{1/2}$. Ambii parametrii au o dependență clară față de concentrația donozilor N_D din semiconductor oxidic prin relația [16, 92]:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon k T}{2 \pi q^2 N_D} \right) \quad (4.3)$$

$$V_s = \frac{2 \pi Q_s^2}{\varepsilon N_D} \quad (4.4)$$

unde: ε - constantă dielectrică, k - constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută, q - sarcina unui electron, iar Q_s este densitatea stărilor de suprafață.

Datorită formării prin dopare cu argint a acceptozilor, crește gradului de compensare a concentrației donozilor N_D [1,6], iar datorită micșorării raportului defectelor de volum la defectele de suprafață, concentrația stărilor de suprafață (Q_s) crește, ceea ce conduce la creșterea valorii λ_D (Ec. (4.3)) și V_s (Ec. (4.4)). În rezultat, lățimea regiunii sărăcite de electroni L_{Ag-ZnO} s-a mărit ($L_{ZnO} < L_{Ag-ZnO}$, Ec. (4.3)), ceea ce conduce la un canal de conducție mai îngust pentru nanofirul de ZnO:Ag ($d_{ZnO} > d_{Ag-ZnO}$) (Figura 4.12(b)).

Totuși, lățimea regiunii sărăcite/epuizate de goluri trebuie controlată atent în cazul nanofirelor mai subțiri, pentru a exclude situația de benzi plate „flat-band” [16]. De aceea, valoarea L trebuie să fie mai mică decât 0,5 din diametrul nanofirului. Pentru nanofirul de ZnO, luând în considerație că $qV_{S(1)}$ este ≈ 1.45 eV, iar $N_{D(ZnO)} \approx 10^{18}$ cm⁻³ [132, 231], lățimea regiunii epuizate la temperatura de cameră (300 K) poate fi estimată la valoarea de $L_{ZnO} \approx 35$ nm [231].

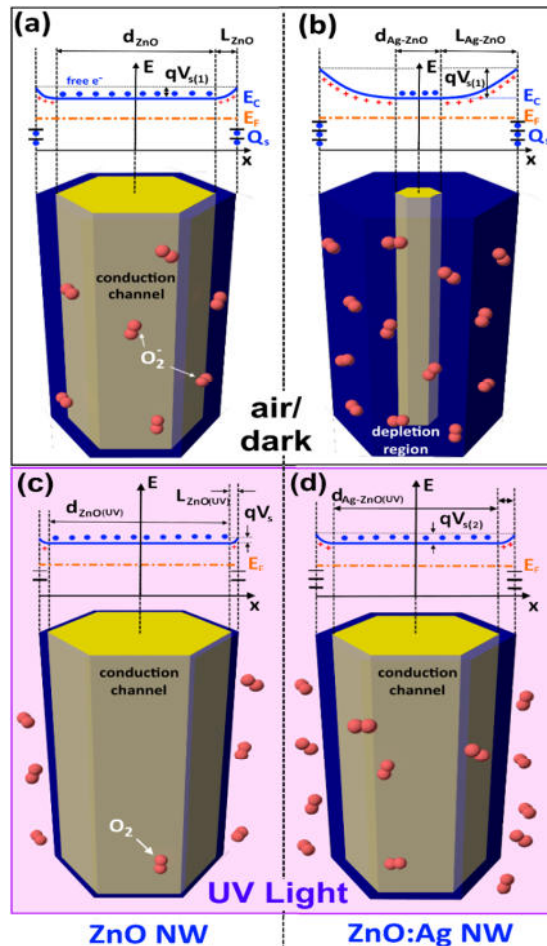


Fig. 4.12. Ilustrarea mecanismului fizico-chimic de detectare a iradierii UV la temperatura camerei pentru un singur nanofir de ZnO și de ZnO:Ag bazat pe modelul de ionosorbție și modelul benzilor energetice. **(a)** La expunerea în aer, pe suprafața nanofirului de ZnO se vor adsoarbe molecule de oxigen, reprezentate prin sfere duble de culoare roșie, care prin captarea electronilor liberi din banda de conducție (CB) conduce la formarea regiunii sărăcite/epuizate de electroni (zona transparent albastră) cu lățimea L_{ZnO} la suprafața nanofirului. Canalul de conducție este prezentat prin regiunea galbenă. **(b)** În cazul nanofirului de ZnO:Ag lățimea regiunii de epuizate poate fi mai lată ($L_{\text{Ag-ZnO}}$) datorită densității mai mici de donori și influenței efectului catalitic al Ag. La iradierea cu lumină UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) va avea loc fotodesorbția moleculelor de oxigen prin generarea perechilor electron-gol care va duce la descreșterea lățimii regiunii de epuizate **(c, d)**.

Pentru nanofirele de ZnO:Ag lățimea poate fi estimată la valoarea de $L_{\text{Ag-ZnO}} \approx 115 \text{ nm}$, pentru $qV_{S(1)}$ de 1.55 eV și $N_{D(\text{Ag-ZnO})} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [132, 231]. Astfel, un nanofir dopat cu Ag mai mare în diametru, poate avea performanțe mai înalte ca senzor.

Mecanismul fizico-chimic de detecție al iradierii UV a fost propus pentru ZnO nedopat [6]. Explicația datelor experimentale ale probelor pe bază de un singur nanofir de ZnO:Ag va fi următoarea (Figura 4.11(a, b)). La iluminarea cu UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) a dispozitivului pe bază de un

nanofir de ZnO:Ag (Figura 4.12(a, b)), are loc generarea perechilor de electron-gol ($e^- + h^+$) (Figura 4.12(c, d)) ($E = h\nu \rightarrow e^- + h^+$) [92], care apoi sunt separate de către câmpul creat de lățimea regiunii sărăcite [92, 230]. Golurile fotogenerate migrează la suprafața nanofirului, deci are loc descreșterea lățimii regiunii sărăcite de purtători $L_{ZnO(UV)}$ și $L_{Ag-ZnO(UV)}$ și pe suprafața nanofirului se produce fotodesorbția oxigenului prin recombinarea electron-gol (Figura 4.12(c, d), $h^+ + O_{2(ad)}^- \rightarrow O_{2(g)}$) [92, 216, 229, 230].

Ca rezultat, electronii rămași separați în regiunea de conducție contribuie semnificativ la creșterea fotocurentului prin nanofir (figura 4.11(a, b), UV starea on) [92, 216, 229]. Kong ș.a. [226] și Liu ș.a. [214] au raportat că prin descreșterea raportului defectelor de volum și suprafață poate avea loc mărirea eficienței de separare a sarcinilor generate, ceea ce duce la un fotocurent mai semnificativ.

Totuși, dacă iluminarea este întreruptă, electronii separați recombina cu golurile generate la readsorbția oxigenului pe suprafață și valoarea curentului nanosenzorului va reveni la inițial (Figura 4.11(a, b), UV starea off) [216, 221]. După cum a fost precizat anterior, răspunsul la UV al nanosenzorului poate fi determinat prin raportul $S_{UV} = I_{UVON}/I_{UVOFF}$. Datorită canalului de conducție mai îngust al nanofirului de ZnO:Ag, $d_{ZnO} > d_{O-Ag-ZnO}$ (figura 4.12(a, b)), valoarea I_{UVOFF} pentru nanofirul de ZnO:Ag este mai mică ca pentru nanofirul de ZnO, ceea ce duce la un răspuns mai mare S_{UV} (figura 4.12(a)). Mecanismul propus pentru sesizarea H_2 al unui singur nanofir de ZnO:Ag este prezentat în figura A.3.3.

4.3. Funcționalizarea rețelelor 3D din tetrapozi de ZnO

Nanostructurile obținute sub formă de rețea au fost îndepărtate de la o masă de nanomaterial mai mare, apoi au fost amplasate pe un substrat cu suprafața izolatoare, ulterior fixate cu pastă conductoare (Figura 1). Partea de mijloc a rețelei a fost acoperită cu o mască de 3 mm lățime. Construcția obținută a fost instalată în vid înalt (10^{-5} Pa) și apoi s-a depus o peliculă de aluminiu la temperatura suportului de 150°C . În rezultat s-a obținut o rețea de nanostructuri contactate cu aluminiu la marginile neacoperite de masca metalică, precum este ilustrat în figura 4.13. Contactul electric este asigurat de către pasta conductoare și de către aluminiul depus atât pe suprafața neprotejată a rețelei de nanostructuri, cât și pe suprafața izolatoare a substratului.

O altă metodă elaborată constă în amplasarea rețelei 3D de nanostructuri pe o suprafață izolatoare (sticlă) cu contacte de aur deja depuse (distanța dintre contacte de $100\ \mu\text{m}$) și alipirea ulterioară a rețelei de ZnO la acestea cu ajutorul pastei de argint. Funcționalizarea a fost realizată prin depunerea în vid într-un timp foarte scurt (5-15 s) la temperatura camerei, a unei cantități mici de metal nobile (aur sau platină sub formă de nanoclustere) pe suprafața rețelei de nanostructuri, astfel încât se depun doar nanopuncte de Pt sau Au. Nanorețelele funcționalizate

au fost cercetate în calitate de senzori pentru diferite gaze: vapori de amoniac (NH_3), vapori de acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), vapori de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), la diferite temperaturi de operare, în special, au fost alese temperaturile optime de lucru de 300°C și 400°C în baza lucrărilor experimentale anterioare. De asemenea, nanorețelele au fost cercetate în calitate de senzori de radiație ultravioletă cu lungimea de undă de 365 nm (puterea de $5\text{-}10\text{ mW/cm}^2$).

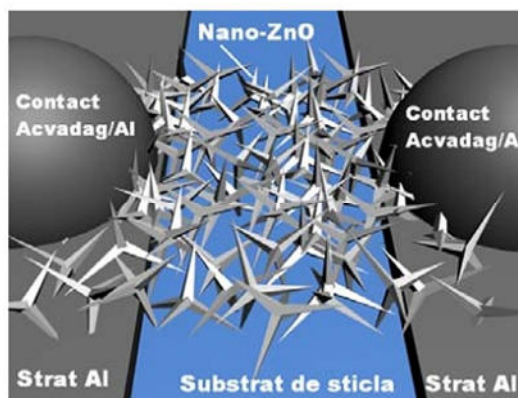


Fig. 4.13. Structura schematică a senzorului electronic pe bază de rețea 3D din nanostructuri de ZnO contactată cu aluminiu pe un substrat izolator.

Au fost cercetate răspunsul la gaz și selectivitatea nanostructurilor 3D din oxid de zinc funcționalizate cu aur și cu platină. De asemenea, au fost cercetați timpii de răspuns și de recuperare la aplicarea diferitor gaze pentru temperatura de operare a structurii senzor de 300°C și 400°C . Răspunsul la gaz al structurilor senzori este determinat de schimbarea valorii curentului electric, care trece prin proba plasată în aer uscat și trecerea lui în cazul aplicării gazului de test. Pentru funcționalizarea cu platină și aur a fost folosită metoda pulverizării la curent continuu. În scopul realizării funcționalizării cu platină timpul de depunere a fost de 5 s.

Pentru depunerea nanopunctelor din aur, timpul de funcționalizare a fost de 15 secunde. În scopul activării nanostructurilor care formează rețelele 3D, probele cu ambele tipuri de funcționalizare au fost tratate termic la 400°C timp de 5 min.

În figura 4.14(a) este prezentată caracteristica curent–tensiune la întuneric a structurii senzor pe baza de nano-ZnO și la iluminarea cu radiație ultravioletă cu lungimea de undă de 365 nm . Conform rezultatului obținut (Figura 4.14(a)), putem afirma, că contactele obținute sunt quasi-ohmice. Prin comparația valorii rezistenței senzorului în întuneric cu cea a rezistenței lui la iluminare, putem afirma că structura poate fi folosită într-o aplicație de senzor de radiație UV. În urma iluminării rețelei 3D de nanostructuri la

temperatura camerei cu radiație ultravioletă (365 nm), se observă un salt substanțial al curentului electric care trece prin structura dată (figura 4.14(b)).

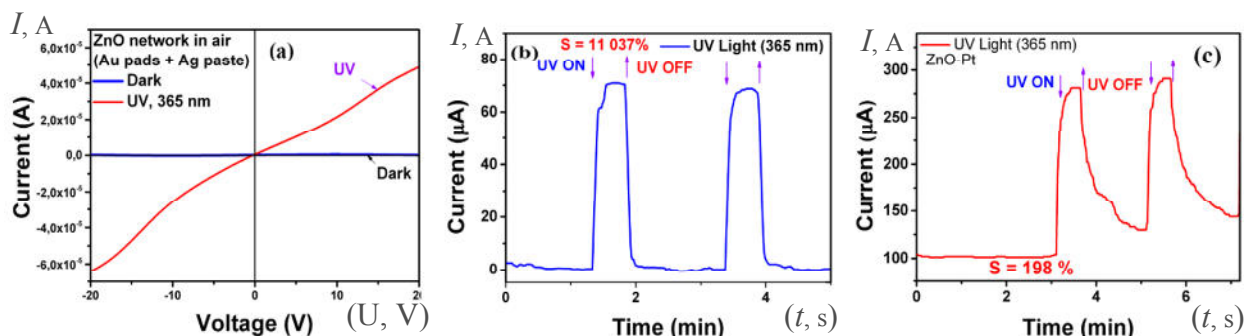


Fig. 4.14.(a) Caracteristica curent-tensiune la întuneric și la iluminare cu radiație ultravioletă (365 nm) a senzorului pe baza nanostructurilor de ZnO cu contacte din aur. (b) Variația curentului în funcție de timp care demonstrează răspunsul senzorului, la iradierea cu lumină ultravioletă cu lungimea de undă de 365 nm, la temperatura de cameră. (c) Variația curentului în funcție de durata iradierii prezintă răspunsul senzorului la temperatura camerei funcționalizat cu platină la lumina ultravioletă de 365 nm.

Răspunsul la radiația ultravioletă a fost determinat conform formulei:

$$S = (I_{UV} - I_{dark}) / I_{dark} * 100 \% \quad (4.5)$$

unde: I_{UV} este curentul la radiație UV, I_{dark} - curentul structurii senzor la întuneric.

Se poate afirma, că nanostructurile din oxid de zinc prezintă un interes major pentru elaborarea detectorilor de radiație ultravioletă, deoarece răspunsul lor este de 110,37, ceea ce este mult mai performant decât rezultatele raportate anterior [220, 225].

În urma funcționalizării nanostructurilor de oxid de zinc cu platină, se modifică răspunsul la ultraviolet. Precum este prezentat în figura 4.14(c) răspunsul este 198%. Totodată, curentul de întuneric crește până la 100 μ A, iar timpul de recuperare devine mult mai mare. Acest fapt este determinat de interacțiunea nanoparticulelor de platină cu nano-structurile cercetate, în urma căreia se modifică dimensiunile canalului de conducție, iar în rezultat se modifică valoarea curentului electric prin rețeaua 3D de nanostructuri oxidice. Astfel nanoparticulele pot fi mai simplu integrate în circuit.

În figura 4.15(a) este prezentat răspunsul la gaz a structurii senzor de ZnO cu contacte de aluminiu depuse în instalația VUP-4. Senzorii la temperatura de operare de 300°C și 400°C au demonstrat un răspuns relativ înalt la vaporii de amoniac cu un răspuns de \approx

129% și $\approx 174\%$, respectiv. Totodată, răspunsul la vaporii de acetonă este mai inferior, demonstrând o selectivitate mai înaltă la vaporii de amoniac.

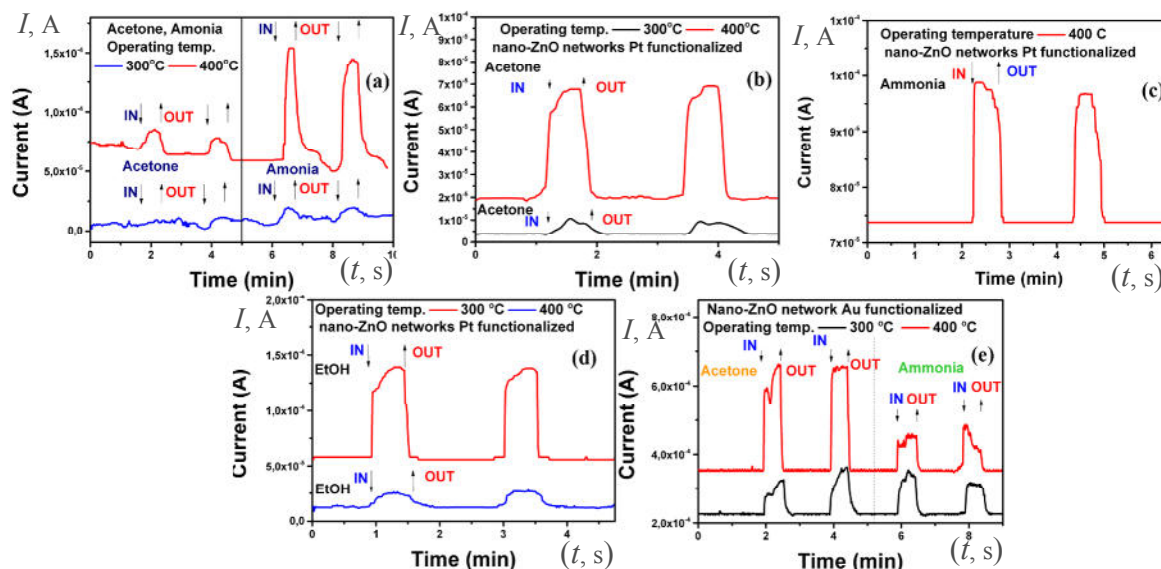


Fig. 4.15. Variația curentului în funcție de timp la temperaturile de operare 300°C și 400°C, care demonstrează răspunsul la gaz a structurii senzorului ZnO pur: **(a)** cu contacte din aluminiu, la vaporii de acetonă și de amoniac; **(b)** cu contacte din aur și funcționalizat cu platină, la vaporii de acetonă; **(c)** cu contacte din aur și funcționalizat cu platină la vaporii de amoniac; **(d)** cu contacte de aur și funcționalizat cu platină, la vaporii de etanol; **(e)** cu contacte de aluminiu și funcționalizat cu aur, la vaporii de acetonă și amoniac.

Astfel, putem face concluzia, că nanostructurile nefuncționalizate din oxid de zinc au temperatura optimă de operare de 400°C cu o selectivitate mai mare la vaporii de amoniac.

În figura 4.15(b) sunt prezentate rezultatele măsurărilor nanostructurilor funcționalizate cu nanoparticule de platină și cu contacte din aur. Se poate observa în urma funcționalizării cu platină, creșterea semnificativă a răspunsului la acetonă, demonstrând un răspuns de $\approx 194\%$ și $\approx 312\%$ la temperatura de operare de 300°C și 400°C, respectiv.

În același timp, răspunsul la vaporii de amoniac a scăzut de 4 ori de la $\approx 174\%$ la aproximativ 45%, (Figura 4.15(c)). Pentru vaporii de etanol nu s-a observat un răspuns detectabil nici la o temperatură de operare folosită în cadrul măsurărilor. Astfel, putem afirma că, funcționalizarea cu particule din platină majorează răspunsul senzorilor la vaporii de acetonă și micșorează răspunsul la vaporii de amoniac, demonstrând posibilitatea de control a selectivității senzorilor pe bază nanostructurilor de ZnO.

În cazul funcționalizării cu nanoparticule din aur, se poate observa apariția răspunsului la vapori de etanol ($\approx 77\%$) cu temperatura optimală de operare 400°C (Figura 4.15(d)). În Figura 4.15(e) sunt prezentate datele pentru măsurările la vapori de acetonă și de amoniac. Se poate observa că răspunsul la amoniac este de aproximativ 47% (la temperatura optimală de operare 300°C), iar la acetonă răspunsul este de aproximativ 88% (la temperatura optimală de operare 400°C), demonstrând un răspuns comparabil cu cel la vapori de etanol.

4.4. Concluzii la capitolul 4

- Au fost elaborați și analizați fizico-chimic la nivel avansat nanosenzori multifuncționali bazați pe un singur nanofir de ZnO:Ag Au și caracterizate proprietățile lor. Nanofirele de ZnO:Ag au fost depuse electrochimic pe un substrat de oxid de staniu/sticlă, iar apoi tratate termic post-depunere la 250°C în aer pentru activarea dopantului și controlul cristalinității structurilor. Integrarea unui singur nanofir pe o pastilă (un cip) a fost efectuată fără folosirea măștilor într-un instrument științific modern cu un fascicol dublu de electroni/ioni (SEM/FIB).

- Au fost obținute modalitățile tehnologice pentru doparea cu concentrații reduse ale atomilor de impurități ($< 3 \text{ wt\% Ag}$) a nanofirelor de ZnO și demonstrat că acest proces duce la modificarea controlată a proprietăților fizice, respectiv a dispozitivelor în baza lor.

- S-a observat că prin doparea cu concentrații reduse ale atomilor de impurități (Ag) a nanofirelor de ZnO se pot elabora senzori multifuncționali în bază de un nanofir ultra-senzitiv pentru detectarea radiației UV și a gazului de hidrogen cu răspunsul $(I_{\text{gaz}} - I_{\text{aer}})/I_{\text{gaz}} \approx 60$ la temperatura camerei (300 K) în cazul când raza NF este în jur de 150 nm .

- S-a observat că nanosenzorii pe bază de un nanofir de ZnO:Ag posedă un răspuns/recuperare mult mai rapid ($\approx 0.98 \text{ s} / \approx 0.87 \text{ s}$, respectiv) și un răspuns mai înalt la iluminarea cu radiație UV și la expunerea la hidrogen la temperatura camerei ($\approx 50\%$) față de nanofirele nedopate. Nanosenzorul poate servi ca un nanomaterial versatil, robust, ultrasensitiv și ultra-rapid pentru fabricarea senzorilor fotoelectronici de iradiere UV și a senzorilor de gaze cu o putere mică de consum.

- Au fost stabilite modalitățile tehnologice pentru elaborarea senzorilor din rețele de ZnO tetrapozi și demonstrată posibilitatea controlului proprietăților, sensibilității și a selectivității lor prin funcționalizarea suprafeței cu metale nobile (Au și Pt) sub formă de nanopuncte.

- Au fost elaborați și cercetați senzori pe bază de rețele 3D de tetrapozi de ZnO. A fost demonstrată posibilitatea de control a sensibilității și selectivității structurilor senzorilor cu ajutorul funcționalizării suprafeței nanostructurilor cu metale nobile (Au și Pt). Structurile nefuncționalizate, prezintă inițial o selectivitate mai înaltă la vapori de amoniac ($\approx 174\%$). În

cazul funcționalizării cu Au, a fost observat un răspuns mai înalt față de vaporii de acetonă în comparație cu vaporii de amoniac la temperatura de operare de 400°C. În urma funcționalizării cu Pt a fost posibilă modificarea selectivității și mărirea răspunsului la vaporii de acetonă ($\approx 312\%$), prin micșorarea considerabilă a răspunsului la vaporii de amoniac (de 4 ori).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problemele propuse spre cercetare: elaborarea proceselor tehnologice cost-efective de obținere a nanomaterialelor oxidice funcționale α -MoO₃, CuO, ZnO cu proprietăți avantajoase pentru utilizarea în dispozitive nanosenzorice caracterizate de o detectare selectivă și înaltă senzitivă a vaporilor de etanol și a gazului de H₂. Analiza fizico-chimică avansată și caracterizarea proprietăților lor. Identificarea mecanismelor senzor și fizica nanosistemelor funcționale.

1. Au fost elaborate procesele tehnologice optime care permit controlul proprietăților morfologice, fizice, structurale și senzoriale ale oxidului de cupru cu conductibilitate de tip-*p*, (Cu₂O și CuO), cu o selectivitate, stabilitate și sensibilitate înaltă la vapori de etanol (10-100 ppm). Pentru fabricarea nano-heterojoncțiunilor non-planare în oxidul de cupru pur (CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor \approx 20 nm/800 nm) cu un răspuns mai înalt (852%) la vapori de etanol (100 ppm) se recomandă aplicarea tratamentului termic rapid RTA în doar 60 s la 525°C.[22, 232]

2. Tratamentul termic rapid RTA al peliculelor din oxid de cupru la temperatura de 525°C în decurs de doar 60 s duce la nanostructurarea lor și la obținerea nano-heterojoncțiunilor (CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor \approx 20 nm/800 nm), cât și dopate cu zinc (CuO:Zn/Cu₂O:Zn \approx 20 nm/600 nm) prin mecanisme dirijate de transformare structurală cu caracteristici importante pentru senzori selectivi.[22, 232]

3. Au fost identificate procesele tehnologice care permit modificarea structurii cristaline, a morfologiei și a compoziției oxidului de cupru, cu conductibilitate de tip-*p*, prin doparea cu Zn și obținerea structuri bi-strat (CuO:Zn/Cu₂O:Zn, 20 nm/600 nm) cu nano-heterojoncțiuni non-planare integrate în senzori care permit detectarea eficientă a gazului de hidrogen (100 ppm), demonstrând îmbunătățirea răspunsului (\sim 1000%) în cazul straturilor top ultra-subțiri (CuO:Zn de 20 nm). [128, 133]

4. A fost elaborat procesul tehnologic care permite creșterea rețelelor din nanofire de CuO (20-50 nm în diametru, 10-15 μ m în lungime) prin oxidarea termică la 425°C a microparticulelor de Cu metalic în aer și formarea structurilor de senzori pentru detectarea eficientă a vaporilor de etanol (100 ppm) cu un răspuns (R_g/R_a) de 313. [233]

5. S-a demonstrat posibilitatea obținerii nanosenzorului ultra-rapid la vapori de etanol (10 ppm) în bază unui nanofir (50 nm în diametru) de CuO caracterizat cu timpii de răspuns/recuperare de \sim 0.195 s. [233]

6. S-a propus mecanismul fizico-chimic de detecție a gazelor de hidrogen și a vaporilor de etanol pentru Cu_xO:Zn și Cu_xO, care permite modelarea principiului de sesizare a gazelor reducătoare de către semiconductorii oxidici cu conductibilitatea de tip-*p*, care deschide

oportunități de cercetare fundamentală a efectelor de dimensiune, dar și de utilizare ca element de nanodispozitiv. [22, 128, 133]

7. A fost elaborată o tehnologie nouă de sinteză a nano- și micro-curelelor de α -MoO₃ cu o cristalinitate înaltă la temperaturi relativ mici (670°C-800°C) și rapid (10-20 min), precum și modificarea morfologiei nano-structurilor de MoO₃ prin controlul proceselor tehnologice, având lungimea curelelor până la câțiva milimetri, lățimea de 50–5000 nm, iar grosimea de la 20 nm la 1000 nm în dependență de temperatura procesului cu posibilitatea de transfer pe alte substraturi intermediare și manipulare individuală pentru a fabrica nanodispozitive, a elabora concepte de dirijare a performanțelor.[20, 179]

8. S-a demonstrat posibilitatea obținerii nanosenzorilor și microsenzorilor bazați pe structurile individuale 2D de α -MoO₃ (pur și Pd-funcționalizat) integrate pe un cip. Nanocurelele de α -MoO₃ (nanosenzorii) au proprietăți destul de stabile și moderat reversibile la reacția cu vaporii de etanol, iar nano- și microcurelele de MoO₃ de diferite mărimi demonstrează diferite sensibilități și selectivități la vapori de etanol, vapori de metanol și hidrogen gaz și pot fi controlate prin morfologia lor și temperatura de operare. [20, 234]

9. Tranzițiile indirecte $R_{v1}-Y_{c1}$ care au loc la polarizarea $E||c$ și sunt mai mici în energie (cu 249 meV) decât energia tranzițiilor $R_{v2}-Y_{c2}$ care decurg în polarizarea $E\perp c$. Alternările în scindarea benzilor pot permite fabricarea micro și nanodispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano și micropanglici de α -MoO₃. [23]

10. S-a demonstrat posibilitatea obținerii nanosenzorilor și microsenzorilor multifuncționali bazați pe structurile individuale de ZnO:Ag care sunt ultra-senzitivi pentru radiația UV și gazul de hidrogen (raza în jur de 150 nm, $\Delta I = I_{\text{gaz}} - I_{\text{aer}}$, $\Delta I/I_{\text{gaz}} \approx 60, 100$ ppm, la temperatura camerei, T=300K). [91]

11. Prin procese tehnologice simple de dispersie, transfer și contactare electrică a fost dezvoltată ruta tehnologică cost–efectivă de integrare a rețelelor din nanostructuri de ZnO în senzori și elaborați senzori pe bază de rețele de tetrapozi de ZnO, ZnO:Pt, ZnO:Au. A fost demonstrată posibilitatea de control a sensibilității și selectivității senzorilor cu ajutorul funcționalizării suprafeței nanostructurilor cu metale nobile (Au, Pt). [235]

În urma analizei rezultatelor obținute în lucrare pot fi formulate următoarele **recomandări**.

1. Se recomandă utilizarea peliculelor nanostructurate din oxid de cupru cu conductibilitate de tip-*p* (Cu₂O, CuO, precum și fazelor mixte CuO/Cu₂O, 20 nm/800 nm, RTA la 525°C, 60 s) pentru detecția senzitivă și înalt selectivă a vaporilor de etanol.

2. Se recomandă utilizarea peliculelor nanostructurate de oxid de cupru dopate cu Zn (< 3 wt%), cu conductibilitate de tip-*p*, (Cu₂O:Zn, CuO:Zn, precum și fazelor mixte

CuO:Zn/Cu₂O:Zn, 20 nm/600 nm) pentru detecția senzitivă și înalt selectivă a gazului de hidrogen.

3. Se recomandă utilizarea rețelelor din nanofire de CuO pentru detectarea selectivă și înalt senzitivă a vaporilor de etanol, precum și utilizarea unui singur nanofir (grosimea de 50 nm) pentru detectarea ultra-rapidă a vaporilor de etanol la temperatura camerei.

4. Pentru sinteza nanostructurilor de α -MoO₃ se recomandă utilizarea tehnologiei elaborate cu oxidare termică rapidă care permite obținerea unei cantități mari de material la temperaturi relativ mici (670°C-800°C) și în timpi relativ scurți (10-20 min).

5. Nanostructurile de α -MoO₃ se pot utiliza pentru detectarea vaporilor de etanol, iar prin funcționalizarea suprafeței nanostructurii cu nanoparticule de paladiu se schimbă selectivitatea la hidrogen.

6. Pentru elaborarea senzorilor de hidrogen capabili să funcționeze la temperatura camerei se recomandă utilizarea nanofirelor de oxid de zinc dopați cu Ag cu diametru de 300 nm.

7. Pentru modificarea selectivității și sensibilității la gaze a rețelelor de nanostructuri de oxid de zinc se recomandă funcționalizarea suprafeței cu metale nobile (Au, Pt).

8. Pentru fabricarea micro și nanodispozitivelor optoelectronice noi în bază de nano și micropanglici de α -MoO₃ să se folosească alternările în scindarea benzilor energetice, care au loc la polarizarea $E||c$ și $E\perp c$.

BIBLIOGRAFIE:

- [1] Tiginyanu I., Lupan O., Ursaki V., Chow L., Enachi M. Nanostructures of metal oxides, În: *Comprehensive Semiconductor Science & Technology*, (2011), vol. 105, p. 396-479.
- [2] Syrbu N., Stamov I. The superposition of the lattice radiation and reflectivity spectra of MoO₃ and PbMoO₄ crystals, În: *Crystal Research and Technology*, (1994), vol. 29, p. 133-148.
- [3] Lupan O., Pauporté T., Le Bahers T., Ciofini I., Viana B. High Aspect Ratio Ternary Zn_{1-x}Cd_xO Nanowires by Electrodeposition for Light-Emitting Diode Applications, În: *The Journal of Physical Chemistry C*, (2011), vol. 115, p. 14548-14558.
- [4] Kim H.J., Lee J.H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview, În: *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2014), vol. 192, p. 607-627.
- [5] Tsiulyanu D., Mocreac O. Concentration induced damping of gas sensitivity in ultrathin tellurium films, În: *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 177, p. 1128-1133.
- [6] Lupan Oleg Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive Teză de doctor habilitat în tehnică: Universitatea Tehnică a Moldovei; 2011, p.1-335.
- [7] Lupan O. Tehnologia obținerii oxizilor ZnO, Cu₂O, SiO₂ cu încălzirea fonică pentru dispozitive cu semiconductori Teză de doctor; Universitatea Tehnică a Moldovei; 2005, p. 1-151.
- [8] Lupan O., Emelchenko G., Ursaki V., Chai G., Redkin A., Gruzintsev A., Tiginyanu I., Chow L., Ono L., Cuenya B. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications, În: *Materials Research Bulletin*, (2010), vol. 45, p. 1026-1032.
- [9] Hoa N., Van Q., Tuan M., Van H. Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties, În: *Physica E*, (2009), vol. 42, p. 146-149.
- [10] Choi Y.H., Kim D.H., Hong S.H., Hong K. S. H₂ and C₂H₅OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route, În: *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 178, p. 395-403.
- [11] Lupan O., Chai G., Chow L. Fabrication of ZnO nanorod-based hydrogen gas nanosensor, În: *Microelectronics Journal*, (2007), vol. 38, p. 1211-1216.
- [12] Lupan O., Chow L., Chai G., Chernyak L., Lopatiuk-Tirpak O., Heinrich H. Focused-ion-beam fabrication of ZnO nanorod-based UV photodetector using the in-situ lift-out technique, În: *Physica Status Solidi (A)*, (2008), vol. 205, p. 2673-2678.
- [13] Lupan O., Chai G., Chow L. Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod, În: *Microelectronic Engineering*, (2008), vol. 85, p. 2220-2225.
- [14] Katoch A. Highly sensitive and selective H₂ sensing by ZnO nanofibers and the underlying sensing mechanism, În: *Journal of Hazardous Materials*, (2015), vol. 286, p. 229-235.
- [15] Lupan O. Investigation of ZnO and Cu₂O nanoarchitectures as functional materials in novel H₂ nanosensors, În: *ICMCS-2007*, vol.1 p. 103-106.
- [16] Lupan O., Chow L., Pauporté Th., Chai G. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor, În: *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2012), vol. 173, p. 772-780.
- [17] Lupan O., Guérin V., Ursaki V., Pauporté Th. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells, În: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2010), vol. 211, p. 65-73.
- [18] Lupan O., Ursaki V., Gruzintsev A., Tiginyanu I., Ultraviolet photoconductive sensor based on single ZnO nanowire, În: *Physica Status Solidi (A)*, (2010), vol. 207, p. 1735-1740.
- [19] Ursaki V., Zalamai V., Burlacu A., Fallert J., Klingshirn C., Kalt H., Emelchenko G., Redkin A., Gruzintsev A., Rusu E. A comparative study of guided modes and random lasing in ZnO nanorod structures, În: *Journal of Physics D: Applied Physics*, (2009), vol. 42, p. 095106.

- [20] Lupan O., **Cretu V.**, Deng M., Gedamu D., Paulowicz I., Kaps S., Mishra Y. K., Polonskyi O., Zamponi C., Kienle L. Versatile growth of freestanding orthorhombic α -molybdenum trioxide nano- and microstructures by rapid thermal processing for gas nanosensors, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2014), vol. 118, p. 15068-15078.
- [21] Chai G., Chow L., Lupan O., Rusu E., Stratan G., Heinrich H., Ursaki V., Tiginyanu I. Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV photodetector, *În: Solid State Sciences*, (2011), vol. 13, p. 1205-1210.
- [22] Lupan O., **Cretu V.**, Postica V., Ababii N., Polonskyi O., Kaidas V., Mishra Y.K., Monaico E., Tiginyanu I. Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2016), vol. 224, p. 434-448.
- [23] Lupan O., Trofim V., **Cretu V.**, Stamov I., Syrbu N., Tiginyanu I., Mishra Y.K., Adelung R. Investigation of optical properties and electronic transitions in bulk and nano-microribbons of molybdenum trioxide, *În: Journal of Physics D: Applied Physics*, (2014), vol. 47, p. 085302.
- [24] Zhou L., Yang L. α -MoO₃ nanobelts: a high performance cathode material for lithium ion batteries, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2010), vol. 114, p. 21868-21872.
- [25] Li W. Vapor-transportation preparation and reversible lithium intercalation/deintercalation of α -MoO₃ microrods, *În: The Journal of Physical Chemistry B*, (2006), vol. 110, p. 119-124.
- [26] Borzi R., Stewart S., Punte G., Mercader R., History-dependent magnetic properties in pure and Zn-doped cupric oxide, *În: Solid State Communications*, (2001), vol. 117, p. 311-314.
- [27] Sun S., Zhang X., Sun Y., Zhang J., Yang S., Song X., Yang Z. A facile strategy for the synthesis of hierarchical CuO nanourchins and their application as non-enzymatic glucose sensors, *În: RSC Advances*, (2013), vol. 3, p. 13712-13719.
- [28] Svintsitskiy D., Kardash T., Stonkus O., Slavinskaya E., Koscheev S., Chupakhin A., Boronin A. In situ XRD, XPS, TEM, and TPR study of highly active in CO oxidation CuO nanopowders, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2013), vol. 117, p. 14588-14599.
- [29] Önsten A. Atomic structure of Cu₂O (111), *În: Surface Sci.*, (2009), vol. 603, p. 257-264.
- [30] Zhang Y., Deng B., Zhang T. Shape effects of Cu₂O polyhedral microcrystals on photocatalytic activity, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2010), vol. 114, p. 5073-5079.
- [31] Schulz K., Cox D. Photoemission and low-energy-electron-diffraction study of clean and oxygen-dosed Cu₂O (111) and (100) surfaces, *În: Physical Review B*, (1991), vol. 43, p. 1610.
- [32] Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *În: Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, (1976), vol. 32, p. 751-767.
- [33] Lupan O., Pauporté T., Viana B., Aschehoug P. Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications, *În: Electrochimica Acta*, (2011), vol. 56, p. 10543-10549.
- [34] Choi Y.H., Kim D.H., Hong S.H., Hong K. H₂ and C₂H₅OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 178, p. 395-403.
- [35] Cho N., Hwang I.S., Kim H.G., Lee J.H., Kim I.D. Gas sensing properties of p-type hollow NiO hemispheres prepared by polymeric colloidal templating method, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2011), vol. 155, p. 366-371.
- [36] Liao L., Zhang Z., Yan B., Zheng Z., Bao Q., Wu T., Li C., Shen Z., Zhang J., Gong H. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors, *În: Nanotechnology*, (2009), vol. 20, p. 085203.

- [37] Coplen T., Böhlke J., De Bièvre P., Ding T., Holden N., Hopple J., Krouse H., Lamberty A., Peiser H., Revesz K. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report), *În: Pure and Applied Chemistry*, (2002), vol. 74, p. 1987-2017.
- [38] Barreca D., Fornasiero P., Gasparotto A. The potential of supported Cu₂O and CuO nanosystems in photocatalytic H₂ production, *În: ChemSusChem*, (2009), vol. 2, p. 230-233.
- [39] Choi S.W., Katoch A., Kim J.H., Kim S. Remarkable improvement of gas-sensing abilities in p-type oxide nanowires by local modification of the hole-accumulation layer, *În: ACS Applied Materials & Interfaces*, (2014), vol. 7, p. 647-652.
- [40] Miller D., Akbar S., Morris P. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2014), vol. 204, p. 250-272.
- [41] Prabhakaran D., Boothroyd A. Single crystal growth of Zn-doped CuO by the floating-zone method, *În: Journal of Crystal Growth*, (2003), vol. 250, p. 77-82.
- [42] Borzi R., Stewart S., Punte G., Mercader R., Curutchet G., Zysler R., Tovar M. Effect of ion doping on CuO magnetism, *În: Journal of Applied Physics*, (2000), vol. 87, p. 4870.
- [43] Carretta P., Cintolesi F., Rigamonti A. Spin fluctuations in doped antiferromagnets from Li 7 NMR relaxation in CuO: Li, *În: Physical Review B*, (1994), vol. 49, p. 7044.
- [44] Hu Y. In situ rapid thermal oxidation and reduction of copper thin films and applications in ultralarge scale integration, *În: J. Electrochem. Soc.*, (2001), vol. 148, p. G669-G675.
- [45] Abideen Z., Kim H., Kim S. An ultra-sensitive hydrogen gas sensor using reduced graphene oxide-loaded ZnO nanofibers, *În: Chemical Communications*, (2015), vol. 51, p. 15418-15421.
- [46] Katoch A., Kim J.H., Kwon Y. J., Kim H., Kim S. Bifunctional sensing mechanism of SnO₂-ZnO composite nanofibers for drastically enhancing the sensing behavior in H₂ gas, *În: ACS Applied Materials & Interfaces*, (2015), vol. 7, p. 11351-11358.
- [47] Raja S., Joseph D., Venkateswaran C. Analysis on Cu_{0.95}Mn_{0.05}O for ferromagnetic ordering, *În: Materials Chemistry and Physics*, (2009), vol. 113, p. 67-70.
- [48] Rao G., Yao Y. Influence of Mn substitution on microstructure and magnetic properties of Cu_{1-x}Mn_xO nanoparticles, *În: Journal of Applied Physics*, (2007), vol. 101, p. 09H119.
- [49] Kim H.R., Bârsan N. The Role of NiO Doping in Reducing the Impact of Humidity on the Performance of SnO₂-Based Gas Sensors: Synthesis Strategies, and Phenomenological and Spectroscopic Studies, *În: Advanced Functional Materials*, (2011), vol. 21, p. 4456-4463.
- [50] Hübner M., Simion C., Tomescu-Stănoiu A., Pokhrel S., Bârsan N., Weimar U. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2011), vol. 153, p. 347-353.
- [51] Balamurugan B., Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation, *În: Thin Solid Films*, (2001), vol. 396, p. 90-96.
- [52] Zoolfakar A., Ahmad M., Rani R., Ou J., Balendhran S., Zhuiykov S., Latham K., Wlodarski W., Kalantar-Zadeh K. Nanostructured copper oxides as ethanol vapour sensors, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 185, p. 620-627.
- [53] Yang C. Gas sensing properties of CuO nanorods synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2011), vol. 158, p. 299-303.
- [54] Phathaitep R., Atcharawan G., Torranin C. Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction, *În: Ceramics International*, (2009), vol. 35, p. 649-652.
- [55] Hoa N., An S., Dung N., Van Q., Kim D. Synthesis of p-type semiconducting cupric oxide thin films and their application to hydrogen detection, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2010), vol. 146, p. 239-244.

- [56] Hoa N., Van Q., Jung H., Kim D. Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2010), vol. 146, p. 266-272.
- [57] Phuruangrat A. Electrochemical hydrogen evolution over MoO₃ nanowires produced by hydrothermal reaction, *În: Electrochem. Comm.*, (2009), vol. 11, p. 1740-1743.
- [58] Zeng H. Vapour phase growth of orthorhombic molybdenum trioxide crystals at normal pressure of purified air, *În: Journal of Crystal Growth*, (1998), vol. 186, p. 393-402.
- [59] Brækken H. Die Kristallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram, *În: Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, (1931), vol. 78, p. 484-488.
- [60] Wooster N. The Crystal Structure of Molybdenum Trioxide, MoO₃, *În: Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, (1931), vol. 80, p. 504-512.
- [61] Mestl G., Ruiz P., Delmon B. Oxygen-exchange properties of MoO₃: an in situ Raman spectroscopy study, *În: The Journal of Physical Chemistry*, (1994), vol. 98, p. 11269-11275.
- [62] Wang Y., Zhu Y., Xing Z., Qian Y. Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ and the influence of later heat treatment on its electrochemical properties, *În: International Journal of Electrochemical Science*, (2013), vol. p. 9851-9857.
- [63] Fang L. Green synthesis and characterization of anisotropic uniform single-crystal α -MoO₃ nanostructures, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2007), vol. 111, p. 2401-2408.
- [64] Parviz D., Kazemeini M., Rashidi A., Jozani Kh. Synthesis and characterization of MoO₃ nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control, *În: Journal of Nanoparticle Research*, (2010), vol. 12, p. 1509-1521.
- [65] Zhao Y., Liu J., Zhou Y., Yamamoto S. Preparation of MoO₃ nanostructures and their optical properties, *În: Journal of Physics: Condensed Matter*, (2003), vol. 15, p. L547.
- [66] Ding Q., Zhao X., Du Y. Molybdenum trioxide nanostructures prepared by thermal oxidization of molybdenum, *În: Journal of Crystal Growth*, (2006), vol. 294, p. 304-308.
- [67] Niederberger M., Müller M., Nesper R. Synthesis and characterization of novel nanoscopic molybdenum oxide fibers, *În: Journal of Materials Chemistry*, (2001), vol. 11, p. 1941-1945.
- [68] Wang S., Zhang Y., Qian Y. Hydrothermal route to single crystalline α -MoO₃ nanobelts and hierarchical structures, *În: Solid State Communications*, (2005), vol. 136, p. 283-287.
- [69] Zhou J., Xu N.S., Deng S.Z., Chen J., She J.C., Wang Z.L. Large-area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides: synthesis and field emission properties, *În: Advanced Materials*, (2003), vol. 15, p. 1835-1840.
- [70] Zhou J., Deng S., Xu N., Chen J., She J. Synthesis and field-emission properties of aligned MoO₃ nanowires, *În: Applied Physics Letters*, (2003), vol. 83, p. 2653-2655.
- [71] Martínez H., Torres J., Carreño L., Rodríguez-García M. Effect of the substrate temperature on the physical properties of molybdenum tri-oxide thin films obtained through the spray pyrolysis technique, *În: Materials Characterization*, (2013), vol. 75, p. 184-193.
- [72] Vergés M. Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *În: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, (1990), vol. 86, p. 959-963.
- [73] Vayssieres L. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO, *În: The Journal of Physical Chemistry B*, (2001), vol. 105, p. 3350-3352.
- [74] Lupan O., Chow L., Chai G., Roldan B., Heinrich H. Nanofabrication and characterization of ZnO nanorod arrays and branched microrods by aqueous solution route and rapid thermal processing, *În: Materials Science and Engineering: B*, (2007), vol. 145, p. 57-66.
- [75] Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology: John Wiley & Sons; 2008.

- [76] Chai G., Lupan O., Chow L. Focused ion beam fabrication of carbon nanotube and ZnO nanodevices, *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications*, In: P Russell, I Utke, S Moshkalev (Eds), (2010)
- [77] Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, In: *Physica B: Condensed Matter*, (2008), vol. 403, p. 3713-3717.
- [78] Burlacu A., Ursaki V., Skuratov V., Lincot D., Pauporte T., Elbelghiti H., Rusu E., Tiginyanu I. The impact of morphology upon the radiation hardness of ZnO layers, In: *Nanotechnology*, (2008), vol. 19, p. 215714.
- [79] Look D., Reynolds D., Hemsley J., Jones R., Szelove J. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO, In: *Applied Physics Letters*, (1999), vol. 75, p. 811-813.
- [80] Auret F., Goodman S., Van Laarhoven H., Look D. Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO, In: *Applied Physics Letters*, (2001), vol. 79, p. 3074-3076.
- [81] Kucheyev S., Jagadish C., Williams J., Yano M., Koike K., Sasa S., Inoue M., Ogata K. Implant isolation of ZnO, In: *Journal of Applied Physics*, (2003), vol. 93, p. 2972-2976.
- [82] Thomas M., Cui J. Electrochemical route to p-type doping of ZnO nanowires, In: *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (2010), vol. 1, p. 1090-1094.
- [83] Chow L., Lupan O., Chai G. FIB fabrication of ZnO nanotetrapod and cross-sensor, In: *Physica Status Solidi (B)*, (2010), vol. 247, p. 1628-1632.
- [84] Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., Ono L., Cuenya B., Tiginyanu I., Ursaki V., Sontea V., Schulte A. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response, In: *Sensors and Actuators A: Physical*, (2013), vol. 189, p. 399-408.
- [85] Li Y., Fan W. Structural, electronic, and optical properties of Ag-doped ZnO nanowires: first principles study, In: *The Journal of Physical Chemistry C*, (2011), vol. 115, p. 3552-3557.
- [86] Lupan O., Chow L., Ono L., Cuenya B., Chai G., Khallaf H., Park S., Schulte A. Synthesis and characterization of Ag-or Sb-doped ZnO nanorods by a facile hydrothermal route, In: *The Journal of Physical Chemistry C*, (2010), vol. 114, p. 12401-12408.
- [87] Pauporté Th., Lupan O., Zhang J., Tugsuz T., Ciofini I., Labat F., Viana B. Low-temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays, DFT study, and application to light-emitting diode, In: *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2015), vol. 7, p. 11871-11880.
- [88] Mendoza-Galvan A., Trejo-Cruz C., Lee J., Bhattacharyya D., Metson J., Evans P., Pal U. Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films, In: *Journal of Applied Physics*, (2006), vol. 99, p. 014306.
- [89] Kang H., Ahn B., Kim J., Chang H., Lee S. Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant, In: *Applied Physics Letters*, (2006), vol. 88, p. 2108.
- [90] Chey C., Liu X., Alnoor H., Nur O., Willander M. Fast piezoresistive sensor and UV photodetector based on Mn-doped ZnO nanorods, In: *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, (2015), vol. 9, p. 87-91.
- [91] Lupan O., **Cretu V.**, Postica V., Ahmadi M., Cuenya B., Chow L., Tiginyanu I., Viana B., Pauporté Th., Adelung R. Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response, In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2016), vol. 223, p. 893-903.
- [92] Lupan O., Chow L. ZnO hydrogen nanoscale sensors, *Nanoscale Sensors*. In: *Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, Book Chapter 5, (2013), vol. 19, p. 119-152.

- [93] Гаман В. Физика полупроводниковых газовых сенсоров, (2012), (Edt.) Томский государственный университет. p. 1-110.
- [94] Bârsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors, *În: Journal of Electroceramics*, (2001), vol. 7, p. 143-167.
- [95] Yoon J.W., Lee J.H. Design of a highly sensitive and selective C₂H₅OH sensor using p-type Co₃O₄ nanofibers, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2012), vol. 161, p. 570-577.
- [96] Williams D., Aliwell S., Pratt K., Caruana D., Jones R., Cox R., Hansford G., Halsall J. Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone, *În: Measurement Science and Technology*, (2002), vol. 13, p. 923.
- [97] Aroutiounian V., Aghababian G. On the theory of the adsorption of a gas on a semiconductor, *În: Surface Review and Letters*, (1997), vol. 4, p. 1059-1061.
- [98] Ding J., McAvoy T., Semancik S. Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2001), vol. 77, p. 597-613.
- [99] Lupan O., Braniste T., Ghimpu L., Paulowicz I., Mishra Y.K., Kienle L., Adelung R., Tiginyanu I. Rapid switching and ultra-responsive nanosensors based on individual shell-core Ga₂O₃/GaN:O_x@SnO₂ nanobelt with nanocrystalline shell in mixed phases. *În: Sensors and Actuators B: Chemical*. (2015), vol. 221, p. 544–555
- [100] Sakai G., Shimano K., Yamazoe N. Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor, *În: Sensors and Actuators B*, (2001), vol. 80, p. 125-131.
- [101] Bârsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *În: Electroceramics*, (2001), vol. 7, p. 143-167.
- [102] Hübner M., Simion C., Tomescu-Stănoiu A., Pokhrel S., Bârsan N., Weimar U. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, *În: Sensors and Actuators B*, (2011), vol. 153, p. 347-353.
- [103] Lupan O., Ursaki V., Chai G., Chow L., Emelchenko G., Tiginyanu I., Gruzintsev A., Redkin A. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature, *În: Sensors and Actuators B*, (2010), vol. 144, p. 56-66.
- [104] Lupan O., Postica V., **Cretu V.**, Wolff N., Duppel V., Kienle L., Adelung R. Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications, *În: Physica Status Solidi RRL*, (2016), vol. 10, p. 260-266.
- [105] Ding J., McAvoy T., Cavicchi R., Semancik S. Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, *În: Sensors and Actuators B*, (2001), vol. 77, p. 597-613.
- [106] Kim H.J., Lee J.H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *În: Sensors and Actuators B*, (2014), vol. 192, p. 607-627.
- [107] Barsan N., Simion C., Weimar U. Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors, *În: Electroceramics*, (2010), vol. 25, p. 11-19.
- [108] Wan X., Gas sensing properties of Cu₂O and its particle size and morphology-dependent gas-detection sensitivity, *În: Materials Chemistry & Physics A*, (2014), vol. 2, p. 13641-13647.
- [109] Lupan O., Shishiyanu S., Chow L., Shishiyanu T. Nanostructured zinc oxide gas sensors by successive ionic layer adsorption and reaction method and rapid photothermal processing, *În: Thin Solid Films*, (2008), vol. 516, p. 3338-3345.
- [110] Nair M., Guerrero L., Nair P. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, *În: Applied Surface Science*, (1999), vol. 150, p. 143-151.
- [111] Richthofen A., Domnick R., Cremer R. Preparation of cuprite (Cu₂O), paramelaconite (Cu₃₂+ Cu₂₁+ O₄) and tenorite (CuO) with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM, *În: Journal of Analytical Chem.*, (1997), vol. 358, p. 312-315.

- [112] Oral A., Menşur E., Aslan M., Başaran E. The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties, *În: Materials Chemistry and Physics*, (2004), vol. 83, p. 140-144.
- [113] Chauhan D., Satsangi V., Dass S., Shrivastav R. Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water, *În: Bulletin of Materials Science*, (2006), vol. 29, p. 709.
- [114] Tran T., Nguyen V. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review, *În: International Scholarly Research Notices*, (2014), vol. 2014, p.1-14.
- [115] Li A., et. al. Copper oxide nanowire arrays synthesized by in-situ thermal oxidation as an anode material for lithium-ion batteries, *În: Electrochimica Acta*, (2014), vol. 132, p. 42-48.
- [116] Chand P., et. al. Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (100) substrate deposited by laser deposition, *În: Applied Surf. Sci.*, (2014), vol. 307, p. 280-286.
- [117] Williamson G., Hall W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *În: Acta metallurgica*, (1953), vol. 1, p. 22-31.
- [118] Singh I., Bedi R. Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO, *În: Applied Surface Science*, (2011), vol. 257, p. 7592-7599.
- [119] Thi T., Rai A., Gim J., Kim J. Potassium-doped copper oxide nanoparticles synthesized by a solvothermal method as an anode material for high-performance lithium ion secondary battery, *În: Applied Surface Science*, (2014), vol. 305, p. 617-625.
- [120] Armelao L., Barreca D., Bertapelle M., Bottaro G., Sada C., Tondello E. A sol-gel approach to nanophasic copper oxide thin films, *În: Thin Solid Films*, (2003), vol. 442, p. 48-52.
- [121] Wagner C., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.*; 1979. Vol.3, p.190.
- [122] Emanuela F., Marco T., Tiziana S., Daniela C., Cosimo M., Rachele G. Room temperature facile synthesis of CuO nanostructures by resistive heating, *În: Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, (2014), vol. 60, p. 59-64.
- [123] Biesinger M., Payne B., Grosvenor A., Lau L., Gerson A., Smart R. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *În: Applied Surface Science*, (2011), vol. 257, p. 2717-2730.
- [124] Shen Y., Guo M., Xia X., Shao G. Role of materials chemistry on the electrical/electronic properties of CuO thin films, *În: Acta Materialia*, (2015), vol. 85, p. 122-131.
- [125] Zhou L.J., Zou Y.C., Zhao J., Wang P.P., Feng L.L., Sun L.W., Wang D.J., Li G.D. Facile synthesis of highly stable and porous Cu₂O/CuO cubes with enhanced gas sensing properties, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 188, p. 533-539.
- [126] Kang H., Dai P., Campbell B., Chupas P., Rosenkranz S., Lee P., Huang Q., Li S., Komiya S., Ando Y. Microscopic annealing process and its impact on superconductivity in T'-structure electron-doped copper oxides, *În: Nature Materials*, (2007), vol. 6, p. 224-229.
- [127] Varghese O., Kichambre P., Ong K., Dickey E., Grimes C. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2001), vol. 81, p. 32-41.
- [128] **Cretu V.**, Postica V., Ababii N., Schütt F., Hoppe M., Smazna D., Trofim V., Sontea V., Adelung R., Lupan O. Ethanol Sensing Performances of Zinc-doped Copper Oxide Nanocrystallite Layers, *În: Sumy State University*, (2015), vol. 4 N.2, p. 02NAESP02.

- [129] Han K., Tao M. Electrochemically deposited p–n homojunction cuprous oxide solar cells, *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2009), vol. 93, p. 153-157.
- [130] Volanti D., Felix A., Orlandi M., Whitfield G., Yang D.J., Longo E., Tuller H., Varela J. The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors, *În: Advanced Functional Materials*, (2013), vol. 23, p. 1759-1766.
- [131] Chang J., Kuo H., Hon M. The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2002), vol. 84, p. 258-264.
- [132] Fan J., Freer R. The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors, *În: Journal of Applied Physics*, (1995), vol. 77, p. 4795-4800.
- [133] 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 $Zn_xCu_{1-x}O_y$ nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors, *În: Sensors and Actuators B*, (2016), vol. 230, p. 832-843.
- [134] Illyaskutty N., Kohler H., Trautmann T., Schwotzer M., Pillai V. Enhanced ethanol sensing response from nanostructured $MoO_3: ZnO$ thin films and their mechanism of sensing, *În: Journal of Materials Chemistry C*, (2013), vol. 1, p. 3976-3984.
- [135] Mishra Y. K., Modi G., **Cretu V.**, Postica V., Lupan O., Reimer T., Paulowicz I., Hrkac V., Benecke W., Kienle L. Direct growth of freestanding ZnO tetrapod networks for multifunctional applications in photocatalysis, UV photodetection, and gas sensing, *În: ACS Applied Materials & Interfaces*, (2015), vol. 7, p. 14303-14316.
- [136] Paulowicz I., Hrkac V., Kaps S., **Cretu V.**, Lupan O., Braniste T., Duppel V., Tiginyanu I., Kienle L., Adelung R. Three-Dimensional SnO_2 Nanowire Networks for Multifunctional Applications: From High-Temperature Stretchable Ceramics to Ultrasensitive Sensors, *În: Advanced Electronic Materials*, (2015), vol. 1, p. 1500081.
- [137] Wang Y., et. al. Formation of CuO nanowires by thermal annealing copper film deposited on Ti/Si substrate, *În: Applied Surface Science*, (2011), vol. 258, p. 201-206.
- [138] Wang J., Zhang Q., Li X., Xu D., Wang Z., Guo H., Zhang K. Three-dimensional hierarchical Co_3O_4/CuO nanowire heterostructure arrays on nickel foam for high-performance lithium ion batteries, *În: Nano Energy*, (2014), vol. 6, p. 19-26.
- [139] Sadykov V., Tikhov S., Kryukova G., Bulgakov N., Popovskii V., Kolomiichuk V. The structure, energetics, and reactivity of extended defects of copper oxide, *În: Journal of Solid State Chemistry*, (1988), vol. 74, p. 200-208.
- [140] Chen J., Zhang F., Wang J., Zhang G., Fan X., Yan D., Yan P. CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route, *În: Journal of Alloys and Compounds*, (2008), vol. 454, p. 268-273.
- [141] Steinhauer S., Brunet E., Maier T., Mutinati G., Köck A., Freudenberg O., Gspan C., Grogger W., Neuhold A., Resel R. Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 187, p. 50-57.
- [142] Zou C., Wang J., Liang F., Xie W., Shao L., Fu D. Large-area aligned CuO nanowires arrays: Synthesis, anomalous ferromagnetic and CO gas sensing properties, *În: Current Applied Physics*, (2012), vol. 12, p. 1349-1354.
- [143] Kim J.H., Katoch A., Choi S.W., Kim S. Growth and sensing properties of networked p-CuO nanowires, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2015), vol. 212, p. 190-195.
- [144] Kim H.R., Choi K.I., Kim K.M., Kim I.D., Cao G., Lee J.H. Ultra-fast responding and recovering C_2H_5OH sensors using SnO_2 hollow spheres prepared and activated by Ni templates, *În: Chemical Communications*, (2010), vol. 46, p. 5061-5063.

- [145] Kim H.R., et. al. Highly sensitive and ultra-fast responding gas sensors using self-assembled hierarchical SnO₂ spheres, *În: Sensors and Actuators B*, (2009), vol. 136, p. 138-143.
- [146] Enachi M., Lupan O., Braniste T., Sarua A., Chow L., Mishra Y. K., Gedamu D., Adelung R., Tiginyanu I. Integration of individual TiO₂ nanotube on the chip: Nanodevice for hydrogen sensing, *În: Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, (2015), vol. 9, p. 171-174.
- [147] Wen Z., et. al. Rhombus-shaped Co₃O₄ nanorod arrays for high-performance gas sensor, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 186, p. 172-179.
- [148] Cui Y., et. al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species, *În: Science*, (2001), vol. 293, p. 1289-1292.
- [149] Gurlo A. Interplay between O₂ and SnO₂: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen, *În: ChemPhysChem*, (2006), vol. 7, p. 2041-2052.
- [150] Jinkawa T., Sakai G., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides, *În: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2000), vol. 155, p. 193-200.
- [151] Kamble V., Umarji A. Gas sensing response analysis of p-type porous chromium oxide thin films, *În: Journal of Materials Chemistry C*, (2013), vol. 1, p. 8167-8176.
- [152] Choi S.W., Katoch A., Kim J.H., Kim S. A novel approach to improving oxidizing-gas sensing ability of p-CuO nanowires using biased radial modulation of a hole-accumulation layer, *În: Journal of Materials Chemistry C*, (2014), vol. 2, p. 8911-8917.
- [153] Sarkar S., Jana P., Chaudhuri B., Sakata H. Copper (II) oxide as a giant dielectric material, *În: Applied Physics Letters*, (2006), vol. 89, p. 2905.
- [154] Rakhshani A. The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu₂O films, *În: J. Applied Physics*, (1991), vol. 69, p. 2365-2369.
- [155] Zhang L., McMillon L., McNatt J. Gas-dependent bandgap and electrical conductivity of Cu₂O thin films, *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2013), vol. 108, p. 230-234.
- [156] Meyer B., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P., Sander Th., Reindl C., Benz J., Eickhoff M. Binary copper oxide semiconductors: from materials towards devices, *În: Physica Status Solidi (b)*, (2012), vol. 249, p. 1487-1509.
- [157] Huang Q., et. al. Highly aligned Cu₂O/CuO/TiO₂ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis, *În: J. Mater. Chem. A*, (2013), vol. 1, p. 2418-2425.
- [158] Yu H., Yu J., Liu S., Mann Stephen Template-free hydrothermal synthesis of CuO/Cu₂O composite hollow microspheres, *În: Chemistry of Materials*, (2007), vol. 19, p. 4327-4334.
- [159] Jeong Y., Choi G. Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO, *În: Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (1996), vol. 57, p. 81-84.
- [160] Xu J., Han J., Zhang Y., Sun Y., Xie B. Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2008), vol. 132, p. 334-339.
- [161] Idriss H., Seebauer E. Reactions of ethanol over metal oxides, *În: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2000), vol. 152, p. 201-212.
- [162] Yao Y., Fang Y. Catalytic oxidation of ethanol at low concentrations, *În: Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, (1984), vol. 23, p. 60-67.
- [163] Rajesh H., Ozkan U. Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-chromium oxide catalysts, *În: Industrial & Engineering Chemistry Research*, (1993), vol. 32, p. 1622-1630.
- [164] Pronin I., et. al. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films, *În: Sensors and Actuators A*, (2014), vol. 206, p. 88-96.

- [165] Yu J., Choi G. Selective CO gas detection of CuO-and ZnO-doped SnO₂ gas sensor, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2001), vol. 75, p. 56-61.
- [166] Tianshu Z., et. al. Selective detection of ethanol vapor and hydrogen using Cd-doped SnO₂-based sensors, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (1999), vol. 60, p. 208-215.
- [167] Allred A. Electronegativity values from thermochemical data, *În: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (1961), vol. 17, p. 215-221.
- [168] Kim K.W., Cho P.S., Kim S.J., Lee J.H., Kang C.Y., Kim J.S., Yoon S.J. The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2007), vol. 123, p. 318-324.
- [169] Lupan O., **Cretu V.**, Postica V., Polonskyi O., Ababii N., Kaidas V., Faupel F., Adelung R. Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in Zn_xCu_{1-x}O_y nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors, *În: Sensors and Actuators B*, (2016), vol. 230, p. 832-843.
- [170] Katoch A., Choi S.W., Sun G.J., Kim S. An approach to detecting a reducing gas by radial modulation of electron-depleted shells in core-shell nanofibers, *În: Journal of Materials Chemistry A*, (2013), vol. 1, p. 13588-13596.
- [171] Sharma B., Purohit R. The variation of Schottky barrier height due to an interfacial layer, *În: Surface Technology*, (1980), vol. 11, p. 411-414.
- [172] Assimos J. The photoelectric threshold, work function, and surface barrier potential of single-crystal cuprous oxide, *În: Physica Status Solidi (A)*, (1974), vol. 26, p. 477-488.
- [173] Wei H., Gong H., Chen L., Zi M., Cao B. Photovoltaic efficiency enhancement of Cu₂O solar cells achieved by controlling homojunction orientation and surface microstructure, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), vol. 116, p. 10510-10515.
- [174] Mangamma G., et. al. Effects of silica additions on H₂S sensing properties of CuO-SnO₂ sensors, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (1998), vol. 53, p. 133-139.
- [175] Koffyberg F., et. al. A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO, *În: J. Appl. Phys.* (1982), vol. 53, p. 1173.
- [176] Samokhvalov A., et. al. Low-mobility charge carriers in CuO, *În: Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, (1993), vol. 103, p. 951-961.
- [177] Chen K., Song S., Xue D. Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries, *În: CrystEngComm*, (2013), vol. 15, p. 144-151.
- [178] Ramirez M., Henneken L., Virtanen S. Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder, *În: Applied Surface Science*, (2011), vol. 257, p. 6481-6488.
- [179] Brevet de invenție de scurtă durată al R. Moldova MD nr 712, 20131231. Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO₃. / Trofim V., **Cretu V.**, Sontea V., Lupan O., 2013.12.31, BOPI nr. 12/2013.
- [180] Kalantar-Zadeh K., et. al. Synthesis of nanometre-thick MoO₃ sheets, *În: Nanoscale*, (2010), vol. 2, p. 429-433.
- [181] Ou J., Campbell J., et. al. In situ Raman spectroscopy of H₂ gas interaction with layered MoO₃, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2011), vol. 115, p. 10757-10763.
- [182] Bursill L. Electron microscope study of an homologous series of shear structures based on molybdenum trioxide, *În: Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, (1972), vol. 28, p. 187-191.
- [183] Julien C., Khelifa A., Hussain O., Nazri G. Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films, *În: Journal of Crystal Growth*, (1995), vol. 156, p. 235-244.

- [184] Yao J., Hashimoto K., Fujishima A. Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO₃ thin film by visible light, *În: Nature*, (1992), vol. 355, p. 624-626.
- [185] Díaz C., Lavayen V., O'Dwyer C. Single-crystal micro/nanostructures and thin films of lamellar molybdenum oxide by solid-state pyrolysis of organometallic derivatives of a cyclotriphosphazene, *În: Journal of Solid State Chemistry*, (2010), vol. 183, p. 1595-1603.
- [186] Lotgering F. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I, *În: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (1959), vol. 9, p. 113-123.
- [187] Suryanarayana C., Norton M. Grant X-ray diffraction: a practical approach, *În: Microscopy and Microanalysis*, (1998), vol. 4, p. 513-515.
- [188] Phadungdhithhada S., et. al. Raman scattering and electrical conductivity of nitrogen implanted MoO₃ whiskers, *În: Ceramics International*, (2008), vol. 34, p. 1121-1125.
- [189] Ajito K., Nagahara L., Tryk D., Hashimoto K., Fujishima A. Study of the photochromic properties of amorphous MoO₃ films using Raman microscopy, *În: The Journal of Physical Chemistry*, (1995), vol. 99, p. 16383-16388.
- [190] Py M., Schmid Ph., Vallin J. Raman scattering and structural properties of MoO₃, *În: Il Nuovo Cimento B* (1971-1996), (1977), vol. 38, p. 271-279.
- [191] Py M., Maschke K. Intra-and interlayer contributions to the lattice vibrations in MoO₃, *În: Physica B+ C*, (1981), vol. 105, p. 370-374.
- [192] Park J., Song H. Synthesis of Polycrystalline Mo/MoO_x Nanoflakes and Transformation to MoO₃ and MoS₂ Nanoparticles, *În: Chemistry Materials*, (2007), vol. 19, p. 2706-2708.
- [193] Scanlon D., et. al. Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO₃ and MoO₂, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2010), vol. 114, p. 4636-4645.
- [194] Chen Y., et. al. Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties, *În: CrystEngComm*, (2010), vol. 12, p. 3740-3747.
- [195] Wang T., Li J., Zhao G. Synthesis of MoS₂ and MoO₃ hierarchical nanostructures using a single-source molecular precursor, *În: Powder Technology*, (2014), vol. 253, p. 347-351.
- [196] Wang D., et. al. Electron beam induced transformation of MoO₃ to MoO₂ and a new phase MoO, *În: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, (2004), vol. 630, p. 1007-1014.
- [197] Diaz-Droguett D., et. al. Electron beam-induced structural transformations of MoO₃ and MoO_{3-x} crystalline nanostructures, *În: Journal of Nanoparticle Research*, (2012), vol. 14, p. 1.
- [198] Gai P. Dynamic studies of metal oxide catalysts: MoO₃, *În: Philosophical Magazine A*, (1981), vol. 43, p. 841-855.
- [199] Illyaskutty N., Kohler H., Schwotzer M., Pillai V. Hydrogen and ethanol sensing properties of molybdenum oxide nanorods based thin films: Effect of electrode metallization and humid ambience, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2013), vol. 187, p. 611-621.
- [200] Alsaif M., Balendhran S., Field M., Latham K., Wlodarski W., Ou J. Two dimensional α -MoO₃ nanoflakes obtained using solvent-assisted grinding and sonication method: Application for H₂ gas sensing, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2014), vol. 192, p. 196-204.
- [201] Wang X.J., et. al. Ammonolyzed MoO₃ Nanobelts as Novel Cathode Material of Rechargeable Li-Ion Batteries, *În: Advanced Energy Materials*, (2013), vol. 3, p. 606-614.
- [202] Gesheva K., et. al. Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides, *În: Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2003), vol. 76, p. 563-576.
- [203] Brezesinski T., et. al. Ordered mesoporous α -MoO₃ with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors, *În: Nature Materials*, (2010), vol. 9, p. 146-151.

- [204] Choi J.G., Thompson L. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides, *In: Applied Surface Science*, (1996), vol. 93, p. 143-149.
- [205] Fan X., et. al. Deposition temperature effect of RF magnetron sputtered molybdenum oxide films on the power conversion efficiency of bulk-heterojunction solar cells, *In: Journal of Physics D: Applied Physics*, (2011), vol. 44, p. 045101.
- [206] Itoh M., Hayakawa K., Oishi S. Optical properties and electronic structures of layered MoO₃ single crystals, *In: Journal of Physics: Condensed Matter*, (2001), vol. 13, p. 6853.
- [207] Pauporté Th., Lincot D. Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition I. Deposition in perchlorate medium, *In: Journal of The Electrochemical Society*, (2001), vol. 148, p. C310-C314.
- [208] Belghiti H., Pauporté Th., Lincot D. Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition, *In: Physica Status Solidi (A)*, (2008), vol. 205, p. 2360-2364.
- [209] Pauporté Th., Jouanno E., Pellé F., Viana B., Aschehoug P. Key growth parameters for the electrodeposition of ZnO films with an intense UV-light emission at room temperature, *In: The Journal of Physical Chemistry C*, (2009), vol. 113, p. 10422-10431.
- [210] Lupan O. Pauporte Th., Viana B. Low-Voltage UV-Electroluminescence from ZnO-Nanowire Array/p-GaN Light-Emitting Diodes, *In: Advanced Materials*, (2010), vol. 22, p. 3298-3302.
- [211] Aluri G., Motayed A., Davydov A., Oleshko V., Bertness K., Sanford N., Mulpuri R. Methanol, ethanol and hydrogen sensing using metal oxide and metal (TiO₂-Pt) composite nanoclusters on GaN nanowires: a new route towards tailoring the selectivity of nanowire/nanocluster chemical sensors, *In: Nanotechnology*, (2012), vol. 23, p. 175501.
- [212] Wu Y., et. al. Composite materials of silver and natural graphite as anode with low sensibility to humidity, *In: Journal of Power Sources*, (2002), vol. 112, p. 255-260.
- [213] Arguello C., Rousseau D., Porto S. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals, *In: Physical Review*, (1969), vol. 181, p. 1351.
- [214] Liu X., et. al. Defect-related photoluminescence and photocatalytic properties of porous ZnO nanosheets, *In: Materials Chemistry and Physics*, (2014), vol. 2, p. 15377-15388
- [215] Lupan O., Pauporté Th., Tiginyanu I., Ursaki V., Şontea V., Chow L. Comparative study of hydrothermal treatment and thermal annealing effects on the properties of electrodeposited micro-columnar ZnO thin films, *In: Thin Solid Films*, (2011), vol. 519, p. 7738-7749.
- [216] Jin Y., Wang J., Blakesley J., Greenham N. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles, *In: Nano Letters*, (2008), vol. 8, p. 1649-1653.
- [217] Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors, *In: Sensors and Actuators B: Chemical*, (1991), vol. 5, p. 7-19.
- [218] Gedamu D., Paulowicz I., Kaps S., Lupan O., Wille S., Haidarschin G., Mishra Y. K., Adelung R. Rapid fabrication technique for interpenetrated ZnO nanotetrapod networks for fast UV sensors, *In: Advanced Materials*, (2014), vol. 26, p. 1541-1550.
- [219] Fields L., Zheng J., Cheng Y., Xiong P. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt, *In: Applied Physics Letters*, (2006), vol. 88, p. 3102.
- [220] Das S., Kar J., Choi J.H., Lee T., Moon K.J., Myoung J.M. Fabrication and characterization of ZnO single nanowire-based hydrogen sensor, *In: The Journal of Physical Chemistry C*, (2010), vol. 114, p. 1689-1693.
- [221] Soci C., Xiang B., Dayeh S., Aplin D., Park J., Bao X., Lo Y.H., Wang D. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain, *In: Nano Letters*, (2007), vol. 7, p. 1003-1009.

- [222] Kuang Q., Lao C.S., Liu Y.Z., Xie Z.X., Zheng L.S., Wang Z. Enhancing the photon-and gas-sensing properties of a single SnO₂ nanowire based nanodevice by nanoparticle surface functionalization, *În: The Journal of Physical Chemistry C*, (2008), vol. 112, p. 11539-11544.
- [223] Hu Y., Zhou J., Wei T.Y., Wang Z. Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts, *În: Advanced Materials*, (2010), vol. 22, p. 3327-3332.
- [224] Dai J., Xu C., Li J., Zhu G., Lin Y. Single ZnO microrod ultraviolet photodetector with high photocurrent gain, *În: ACS Applied Materials & Interfaces*, (2013), vol. 5, p. 9344-9348.
- [225] Lupan O., Chow L., Chai G. A single ZnO tetrapod-based sensor, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2009), vol. 141, p. 511-517.
- [226] Kong M., et. al. Tuning the concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals, *În: Journal of the American Chemical Society*, (2011), vol. 133, p. 16414-16417.
- [227] Zheng Y., et. al. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis, *În: Inorganic Chemistry*, (2007), vol. 46, p. 6980-6986.
- [228] Hwang I.S., et. al. Facile control of C₂H₅OH sensing by decorating discrete Ag nano-clusters on SnO₂ nanowire networks, *În: ACS Applied Mater. & Inter.*, (2011), vol. 3, p. 3140.
- [229] Kind H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches, *În: Advanced Materials*, (2002), vol. 14, p. 158.
- [230] Chai G., Lupan O., Chow L., Heinrich H. Crossed zinc oxide nanorods for ultraviolet radiation detection, *În: Sensors and Actuators A: Physical*, (2009), vol. 150, p. 184-187.
- [231] Goldberger J., Sirbuly D., Law M., Yang P. ZnO nanowire transistors, *În: The Journal of Physical Chemistry B*, (2005), vol. 109, p. 9-14.
- [232] **Cretu V.**, Postica V., et. al. Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications, *În: Journal of Materials Chemistry A*, (2016), vol. 4, p. 6527-6539.
- [233] Lupan O., Postica V., **Cretu V.**, Wolff N., Duppel V., Kienle L., Adelung R. Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications, *În: Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, (2015), vol. 3, p. 260–266.
- [234] Brevet de invenție al R.Moldova, Senzor de gaze pe baza de MoO₃ MD nr. 4347. / **Cretu V.**, Trofim V., Sontea V., Lupan O., 2015.04.30, BOPI nr. 4/2015.
- [235] **Cretu V.** Efectele funcționalizării suprafeței nanostructurilor de oxid de zinc asupra performanțelor senzoriale *În: Meridian Ingineresc*, (2015), vol. 3, p. 76-79.
- [236] Zhang Y., et. al. Gas-sensing properties of hollow and hierarchical copper oxide microspheres, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2007), vol. 128, p. 293-298.
- [237] Kim H.J., et. al. Highly sensitive C₂H₅OH sensors using Fe-doped NiO hollow spheres, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2012), vol. 171, p. 1029-1037.
- [238] Hwang I.S., Kim S.J., Choi J.K., Jung J.J., Yoo D., Dong K.Y., Ju B.K., Lee J.H. Large-scale fabrication of highly sensitive SnO₂ nanowire network gas sensors by single step vapor phase growth, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2012), vol. 165, p. 97-103.
- [239] Lou X., et. al. Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate, *În: Chemistry of Materials*, (2002), vol. 14, p. 4781-4789.
- [240] Windom B., Sawyer W., Hahn D. Raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: applications to tribological systems, *În: Tribology Letters*, (2011), vol. 42, p. 301-310.
- [241] Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R., Lassègues J.C. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃·xH₂O molybdenum trioxide hydrates, *În: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (1995), vol. 51, p. 1323-1344.

ANEXA 1. PROPRIETĂȚI MORFOLOGICE STRUCTURALE ȘI ELECTRICE A PELICULELOR NANOSTRUCTURATE ȘI NANOSTRUCTURILOR DE CuO ȘI Cu_2O

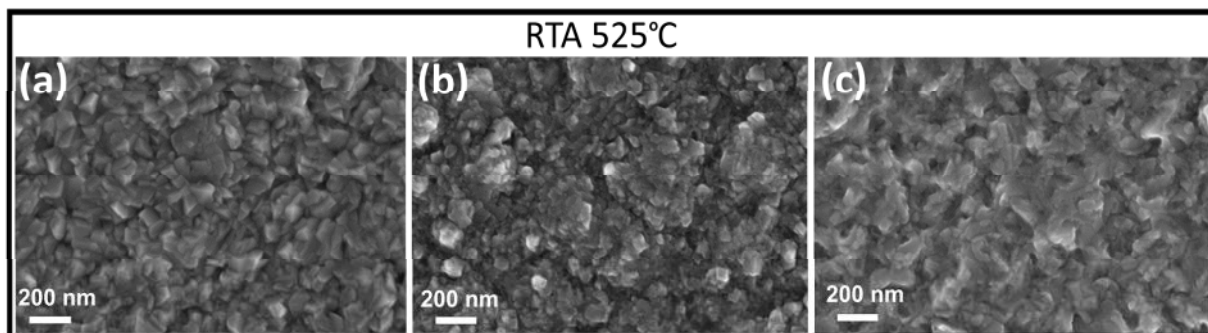


Fig. A.1.1. Imaginele SEM ale probelor din oxid de cupru tratate termic rapid RTA și dopate cu concentrația de Zn: **(a)** – (#1 sau c1) – 1.9 wt.% Zn; **(b)** – (#2 sau c2) – 2.7 wt.% Zn; **(c)** – (#3 sau c3) – 3.0 wt.% Zn.

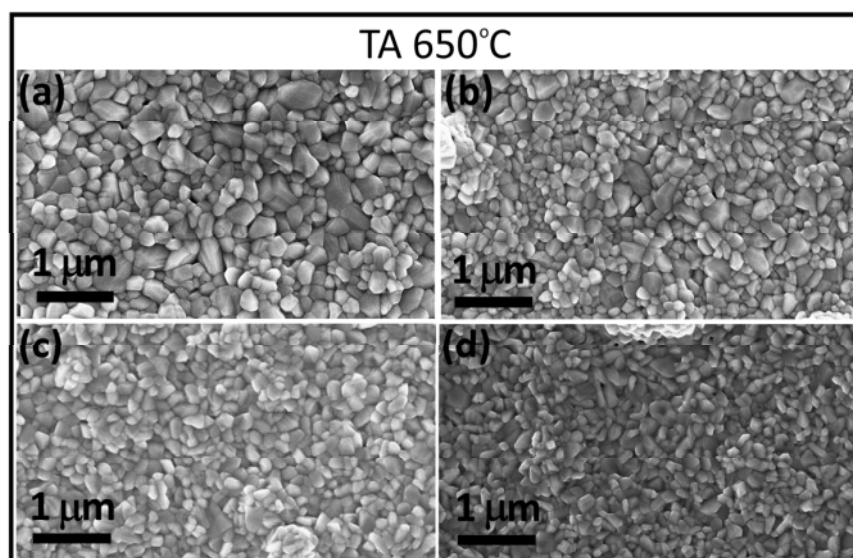


Fig. A.1.2. Imaginele SEM ale probelor din oxid de cupru tratate termic TA și dopate cu concentrația de Zn: **(a)** – (0); **(b)** – (#1 sau c1) – 1.9 wt.% Zn; **(c)** – (#2 sau c2) – 2.4 wt.% Zn; **(d)** – (#3 sau c3) – 2.8 wt.% Zn.

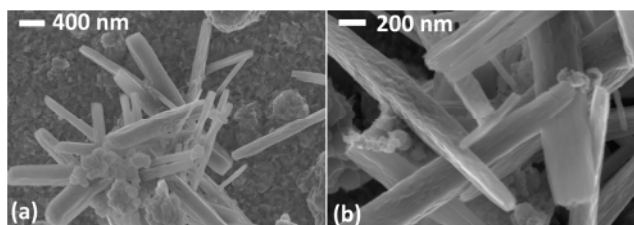


Fig. A.1.3. Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de CuO:Ag depuse prin metoda SCS tratate termic rapid RTA la 525°C, 60 s: (a) scară de 400 nm și (b) scară de 200 nm.

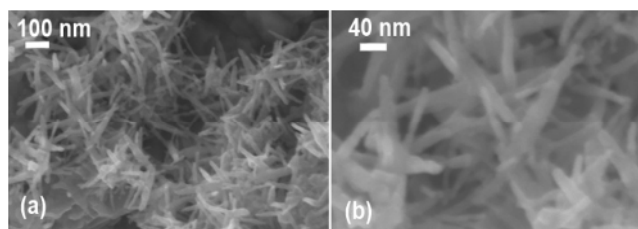


Fig. A.1.4. Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de CuO:Ag depuse prin metoda SCS tratate TA la 450 °C timp de 30 min: (a) la scară de 100 nm și (b) la scară de 40 nm.

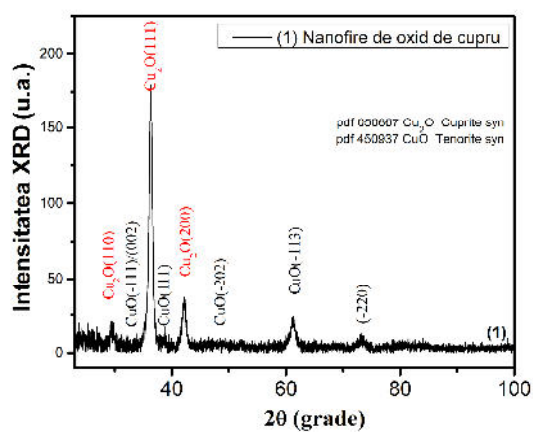


Fig. A.1.5. Difractograma XRD a eșantioanelor de CuO:Ag nanostructurate și tratate rapid RTA la 525°C timp de 60 s.

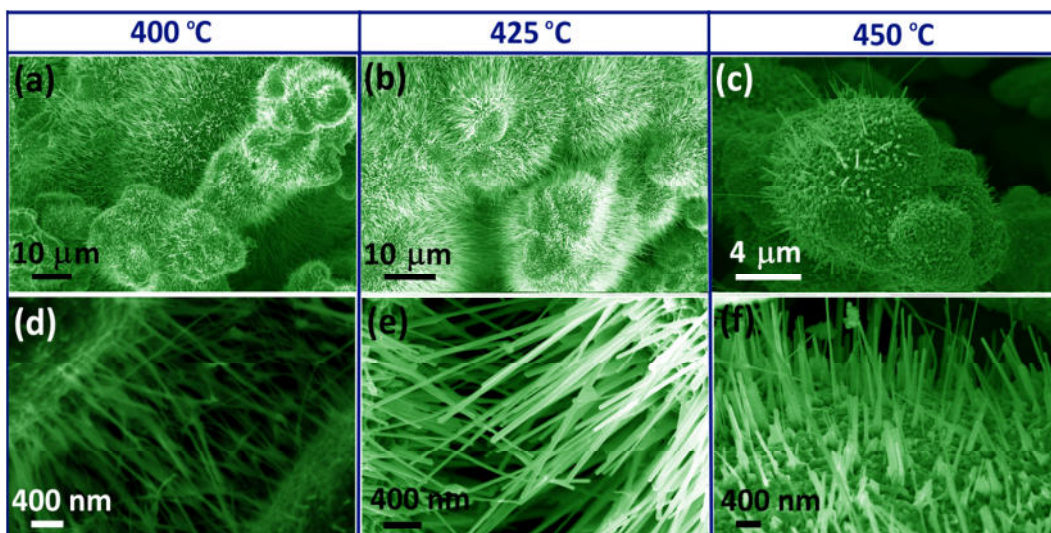


Fig. A.1.6. Demonstrarea rețelelor de nanofire de CuO la o mărire normală și amplificată crescute la temperatura de: **(a, d)** 400°C; **(b, e)** 425°C; și **(c, f)** 450°C timp de 5 ore, respectiv.

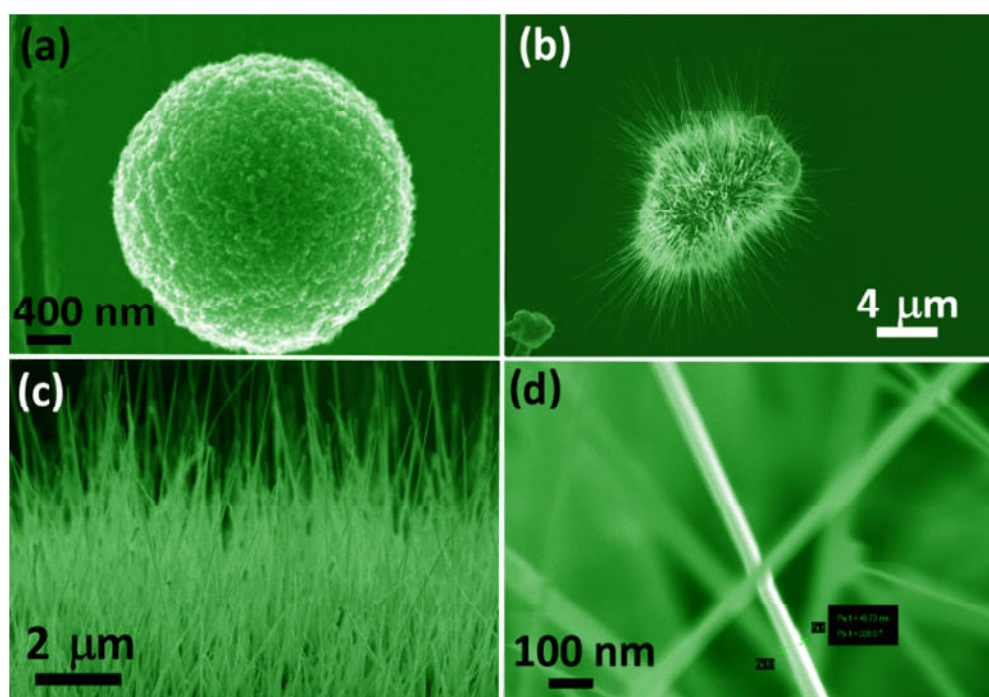


Fig.A.1.7. Imaginile SEM ale: **(a)** unei singure microparticule de Cu; **(b)** oxidate la 425°C timp de 5 ore; **(c)** vederea de la suprafață al unei singure microparticule oxidate la 425°C acoperită cu CuO NF; **(d)** Interconectarea a două nanofire de CuO cu diametrul ≈ 50 nm.

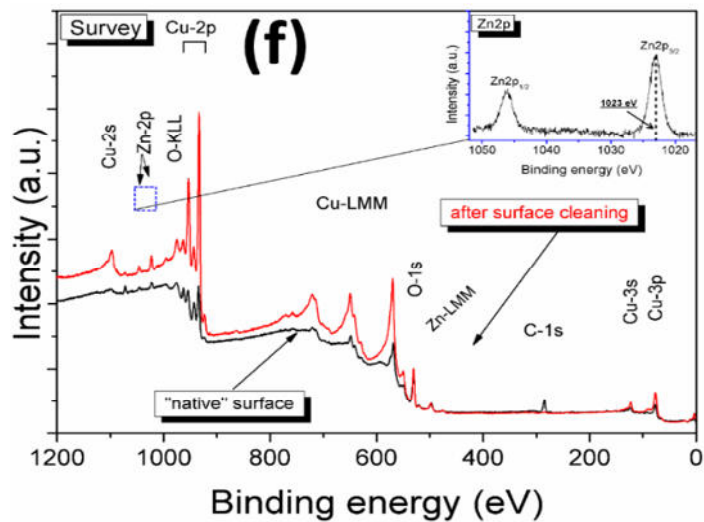


Fig. A.1.8. Spectrul XPS al oxidului de cupru dopat cu Zn: cu suprafața nativă (la bază, negru) și în urma curățirii suprafeței timp de 10 min (pulverizarea straturilor de top) (curba roșie). [135, 136]

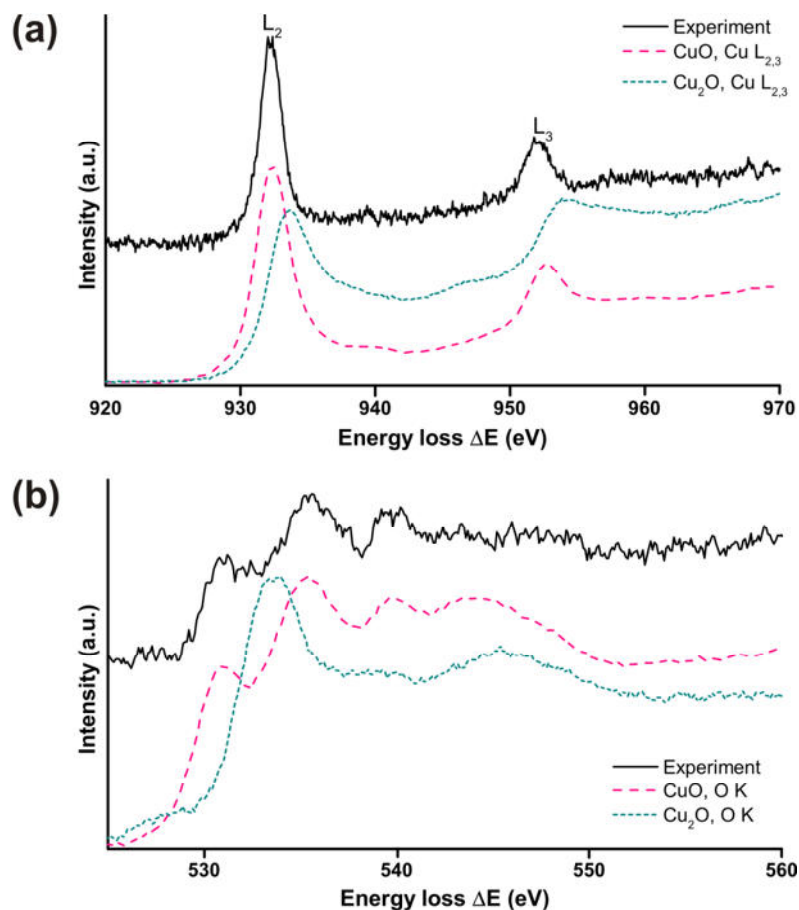


Fig. A.1.9. Spectrele pierderilor de energie ale: (a) Cu $L_{2,3}$; și (b) O K obținute de la un singur nanofir din oxid de cupru. Datele experimentale corelează cu datele din literatură pentru CuO.[135, 136]

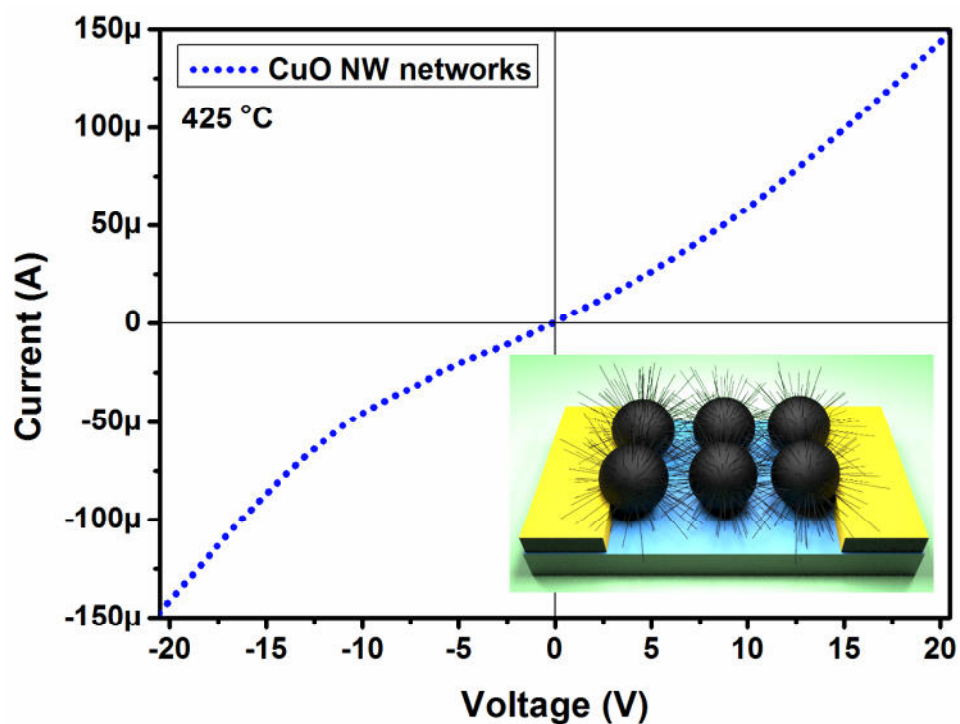


Fig.A.1.10. Caracteristica curent-tensiune a unui senzor în bază de rețea de nanofire de CuO (oxidat la 425°C).

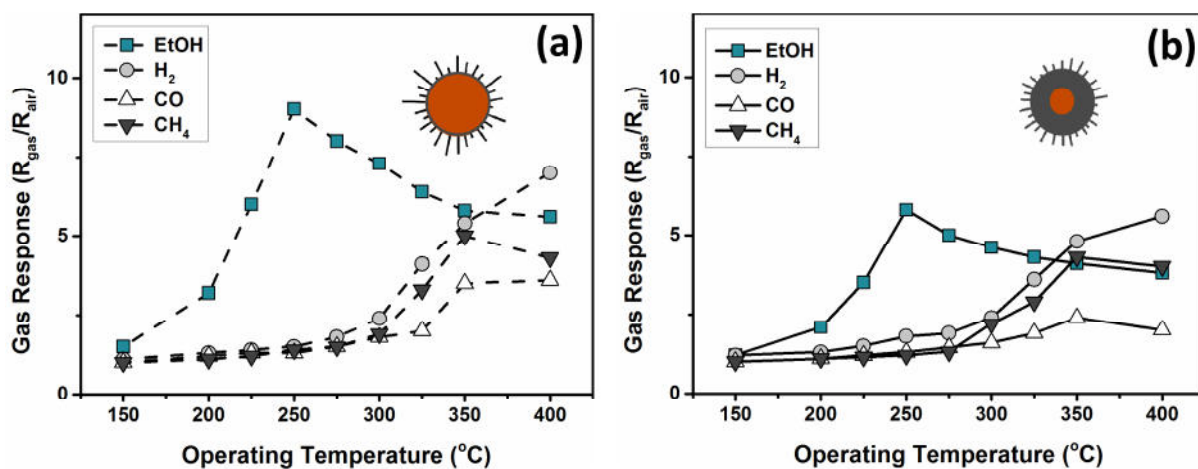


Fig.A.1.11. Răspunsul la gaz față de temperatura de operare pentru probele tratate la: (a) 400°C; și (b) 450°C la 100 ppm de vapori de etanol.

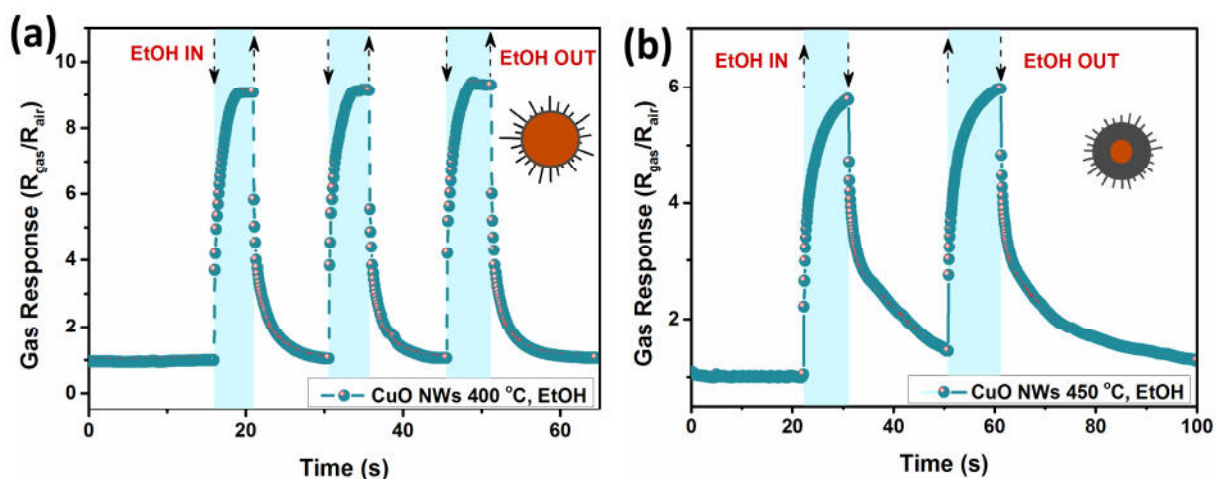


Fig.A.1.12. Răspunsul dinamic la 250°C pentru probele tratate la: (a) 400°C; și (b) 450°C la expunerea mai multor pulsuri de 100 ppm de vapori de etanol.

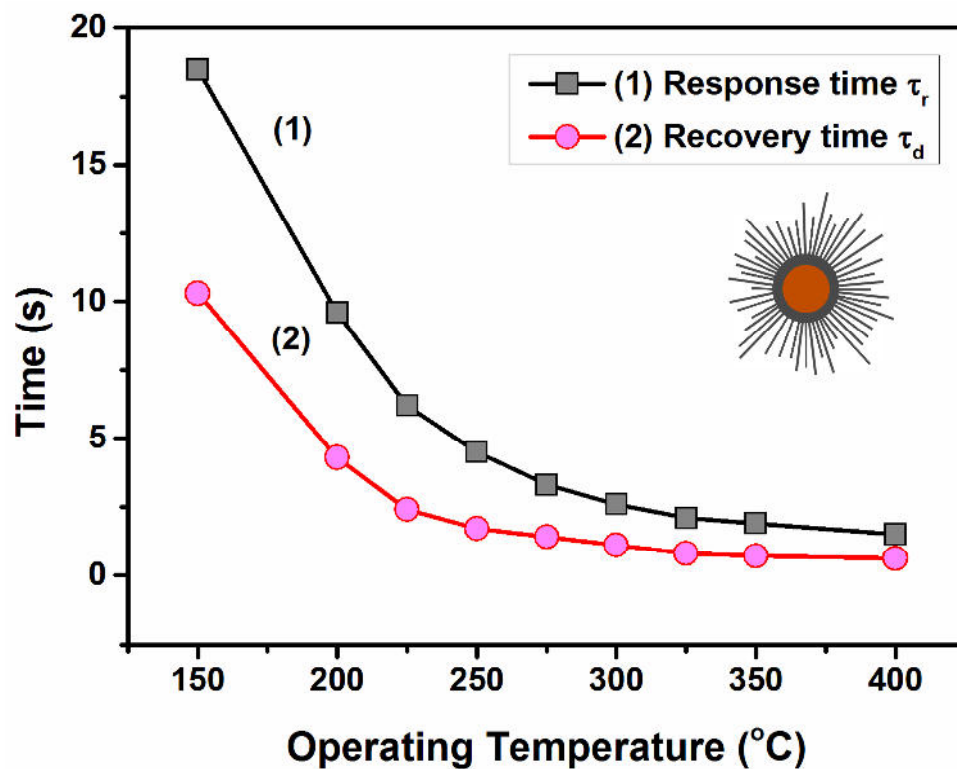


Fig.A.1.13. Timpul de răspuns și recuperare la 100 ppm de vapori de etanol față de temperatura de operare pentru probele tratate la 425°C.

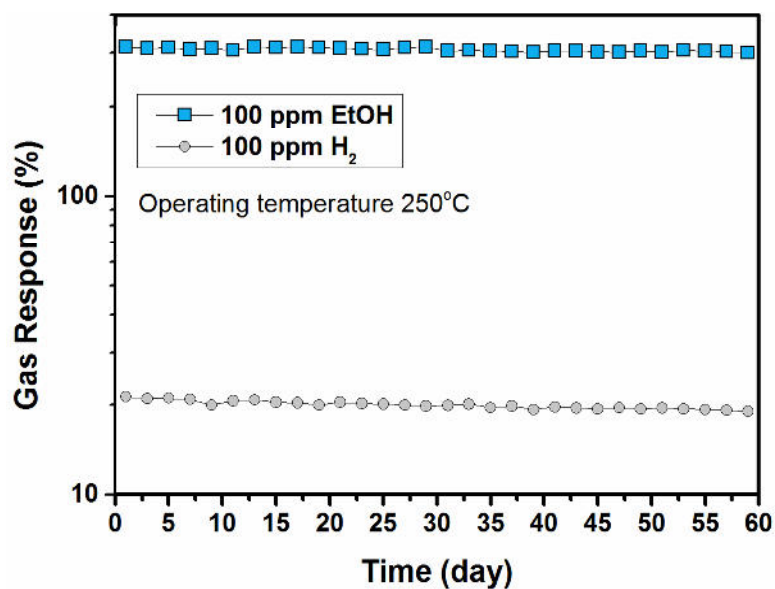


Fig. A.1.14. Stabilitatea de lungă durată pentru senzorii în bază de rețele de nanofire de CuO tratate la 425°C la temperatura de operare 250°C pentru 100 ppm de vapori de etanol și H₂.

Din punct de vedere practic, stabilitatea de lungă durată al unui senzor este unul din cei mai importanți parametri. În cazul nostru stabilitatea a fost măsurată timp de 2 luni. Se poate observa că senzorii demonstrează un răspuns constant, confirmând repetabilitatea excelentă.

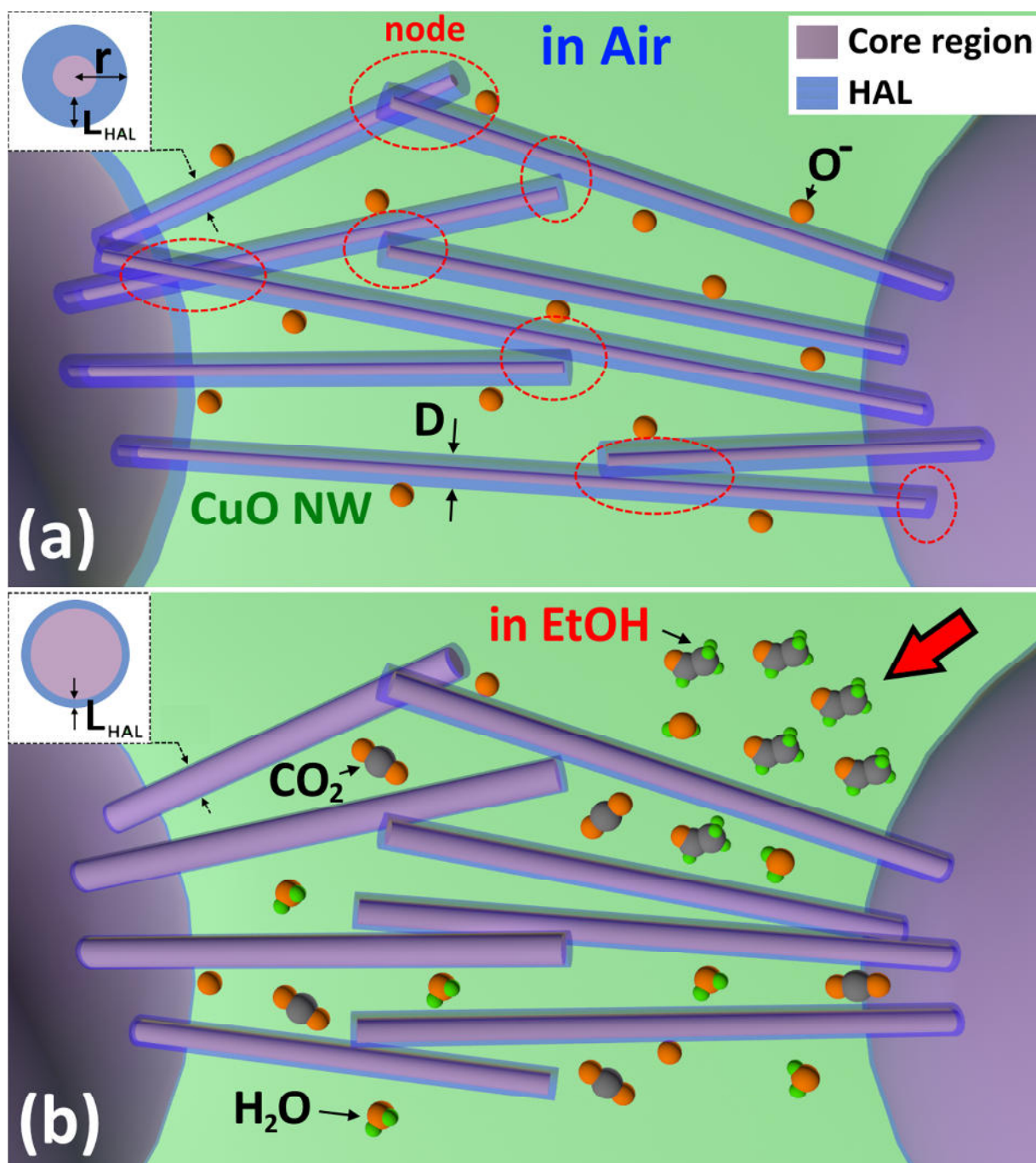


Fig. A.1.15. Ilustrarea schematică al mecanismului fizico-chimic de sesizare a gazului pentru rețelele de nanofire de CuO. **(a)** Expunerea în aer ce conduce la formarea regiunii de acumulare a gurilor pe suprafața nanofirelor (HAL, reprezentată prin regiunea transparentă) datorită ionosorbției oxigenului. Regiunea miezului (regiunea izolatoare) ale nanofirelor este prezentată de regiunea solidă. Punctele de contact între nanofire (vezi “node”) sunt evidențiate de hașurări roșii întrerupte. În acest caz, curentul va curge în majoritate prin regiunea HAL, datorită rezistenței mult mai mici decât al regiunii de miez. **(b)** La expunerea în atmosferă de etanol, moleculele de etanol sunt oxidate până la CO_2 și H_2O cu donarea de electroni la nanofirele de CuO, ceea ce conduce la descreșterea regiunii HAL. În acest caz rezistența rețelei crește.

Tabelul A.1.1. Senzori de vapori de etanol în bază de semiconductori de tip-*p* și tip-*n*

Morfologia și proprietățile materialului senzitiv	Concentrația EtOH (ppm)	Răspunsul la gaz (R_g/R_a) ^{a)} sau (R_a/R_g) ^{b)}	Temper. OPT (°C)	Timp de răspuns (s)	Timp de recuperare (s)	Ref.
peliculă de CuO Mezoporos, $D \approx 30 \pm 10$ nm, $D_{\text{pores}} \approx 10$ nm.	100	7.45	300	-	-	[10]
	250	9.79				
	500	11.96				
peliculă de CuO/Cu ₂ O nano-cristalin, RTA la 525°C timp de 60 s, $D \approx 40$ nm; $h \approx 800$ nm;	10	≈ 2.2	275	≈ 4.1	≈ 10.5	[22]
	25	≈ 4.9				
	50	≈ 7.0				
	100	≈ 9.5				
Microsfere de oxid de cupru goale și mezoporoase, $h \approx 30$ μm;	2	≈ 7.5 ^{c)}	240	3 - 7	4 - 9	[236]
	100	≈ 38 ^{c)}	320			
Co ₃ O ₄ nanofibre, $D = 100 - 200$ nm	100	51.2	301	≈ 16 ^{c)}	≈ 7 ^{c)}	[95]
Fe-NiO Microsfere de oxid goale	100	172	350	120-144	7-12	[237]
SnO ₂ Rețea de nanofire 3D	10	$> 10^2$	RT	4	11	[136]
SnO ₂ Rețea de nanofire, $D = 30 - 100$ nm	100	326.4	240	0.27-0.82	465.8	[238]
ZnO adăugat la straturile de MoO ₃	500	171	300	< 75	< 70	[134]
CuO NF rețele, $d_{\text{NF}} = 50 - 150$ nm	5	≈ 11.4	250	3.8	1.7	Această lucrare
	10	≈ 26.1				
	25	≈ 65.6				
	50	≈ 154.9				
	100	≈ 313				

^{a)}Răspunsul la gaz pentru semiconductori de tip-*p*;

^{b)}Răspunsul la gaz pentru semiconductori de tip-*n*;

^{c)}Arată o valoare aproximată din grafic;

Tabelul A.1.2. Parametrii pentru oxizii de cupru folosiți în lucrarea dată

Parametru, unități	Valorile	
	<i>p</i> -Cu ₂ O (1)	<i>p</i> -CuO (2)
Banda interzisă (E_g), eV	2.1 <i>a,b,c</i>	1.35 <i>d,e</i>
Afinitatea electronică (χ), eV	3.2 <i>c,d,e</i>	4.07 <i>a,b</i>
Lucrul de ieșire (ϕ_s), eV	4.84 <i>c,d,e</i>	5.31 <i>a,b</i>

^{a)} Referința[156]; ^{b)} Referința[172]; ^{c)} Referința[173]; ^{d)} Referința[174]; ^{e)} Referința[175];

ANEXA 2 PROPRIETĂȚI MORFOLOGICE ȘI STRUCTURALE ALE NANOCURELOR DE MoO₃

În Figura A.2.1(a)-(b) sunt prezentate imaginile SEM ale materialului voluminos și nano-micropanglicelor de MoO₃ sintetizate prin metoda oxidării RTO la 1000°C timp de 20 min. Se poate observa că micro- și nanopanglicile au o grosime 50-1000 nm și o lățime de 1-1000 μm. Analiza compozițională ale nano- și micropanglicilor de MoO₃ indică creșterea materialului stoichiometric care conține numai Mo și O.

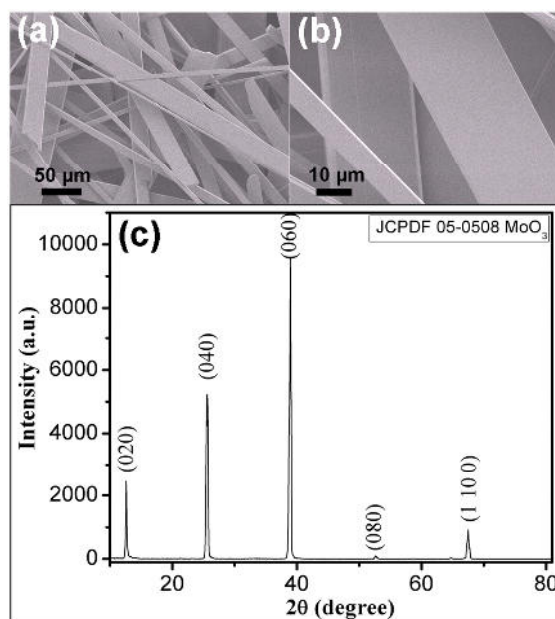


Fig. A.2.1. Imaginile SEM ale nano- și micro-panglicilor de MoO₃ sintetizate prin metoda RTO din plăci metalice de molibden timp de 20 min la temperatura de 1000°C: (a) diapazon larg și (b) mărire mai mare pe un diapazon îngust. (c) Modelul tipic XRD al nano-micropanglicilor de MoO₃.

Figura A.2.1(c) prezintă modelul tipic XRD ale probelor investigate. Modelele XRD ale probelor sintetizate la 1000°C demonstrează vârfuri de difracție caracteristice pentru α-MoO₃ (sistemul ortorombic, grupa spațială P_{bnm} , JCPDS cartela No. 05-0508. Din modelele XRD, se poate clar observa că nano-micropanglicile sintetizate prin metoda RTO la o temperatură de 1000°C au o structură α-MoO₃. Intensitatea vârfurilor reflectate care corespund valorilor pentru (020), (040) și (060) sunt foarte evidențiate, ceea ce relevă că α-MoO₃ apare cu o orientare preferențială [001] (Figura A.2.1(c)), și dimensiunea cristalografică normală al α-MoO₃ este distribuită în acord cu secvențele: [001]>[100]>[010] [239]. Modelele de difracție pe pulberi ale α-MoO₃ demonstrează vârfuri de difracție diferite de cele ale datelor JCPDS (Figura A.2.1c) care sunt datorate orientăției preferențiale ale nano- și micro-panglicilor de α-MoO₃ pe suportul plat folosit la investigațiile XRD [63].

Spectrul Micro-Raman al nano- și micro-panglicilor de MoO₃ sintetizate prin metoda RTP au fost măsurate sub excitarea a 532 nm și sunt prezentate în [Figura A.2.2](#) în intervalul a 70-1110 cm⁻¹. Trioxidul de molibden (VI) posedă o structură cristalografică ortorombică care constă din două straturi duble ale octaedrelor dezordonate de MoO₆ ținute împreună de forțele covalente de-a lungul axei *c* și *a*, iar pe axa *b* sunt menținute de forțele van der Waals [188]. Într-o celulă unitară sunt 16 atomi, din care 4 sunt de molibden iar restul de oxigen. În rezultat pot fi prezente 48 de moduri vibraționale proprii în centrul zonei Brillouin (q=0) [2, 188].

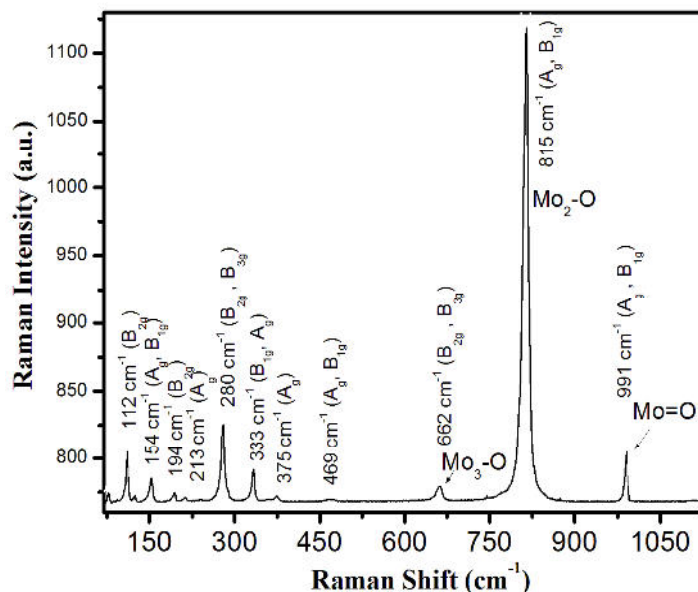


Fig. A.2.2. Spectrul Raman (excitarea 532 nm) al nano- și micropanglicilor de MoO₃ sintetizate prin metoda RTP.

Câteva spectre au fost colectate și plasate de la diferite panglici, totuși, nu s-a observat nici o diferență esențială, prin urmare, aici este prezentată numai spectrul care corespunde unei arii a nano- și micro-panglicii de MoO₃. [Figura A.2.2](#) prezintă Spectrul Raman pentru diferite panglici de α -MoO₃. La valoarea ce corespunde 154 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) banda provine de la translația lanțurilor rigide, la 285 cm⁻¹ (B_{2g}, B_{3g}) banda este un dublet care cuprinde modul wagging al atomilor terminali de oxigen, la 662 cm⁻¹ (B_{2g}, B_{3g}) este o întindere asimetrică al punții Mo–O–Mo de-a lungul axei *c*, la 820 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) este o întindere simetrică al atomilor terminali de oxigen, iar la 995 cm⁻¹ (A_g, B_{1g}) corespunde întinderii asimetrice al atomilor terminali de oxigen [2, 61, 240, 241].

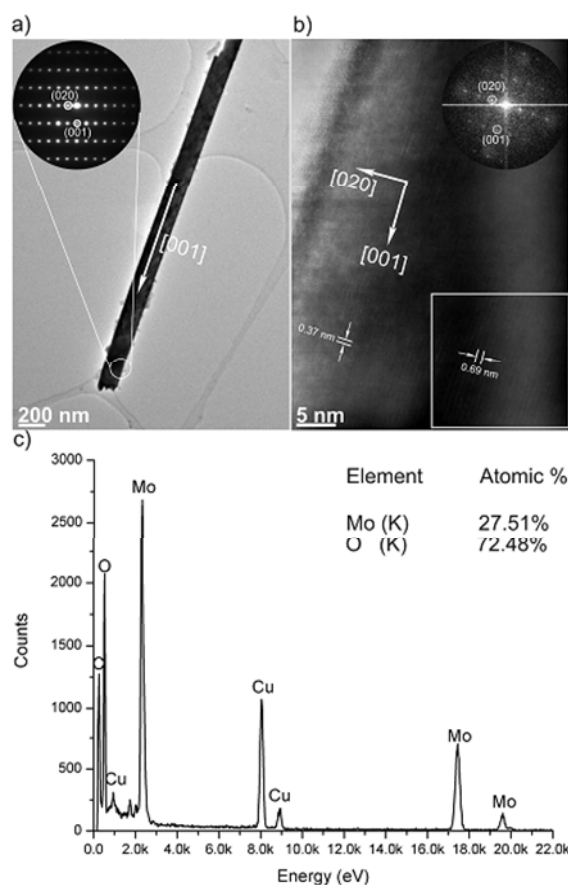


Fig. A.2.3. Imaginele TEM al unei nanocurele de α - MoO_3 sintetizată la 670°C : **(a)** Imaginea cu câmp luminos al nanocurelei cu o inserție care demonstrează paternul SAED; **(b)** Imaginea HRTEM înregistrată în aceeași zonă (a) și în inserție FFT-ul corespunzător calculat din partea indicată din pătrat care indică direcția de creștere. **(c)** Spectrul EDX care demonstrează compoziția chimică și rata atomică al α - MoO_3 . [20]

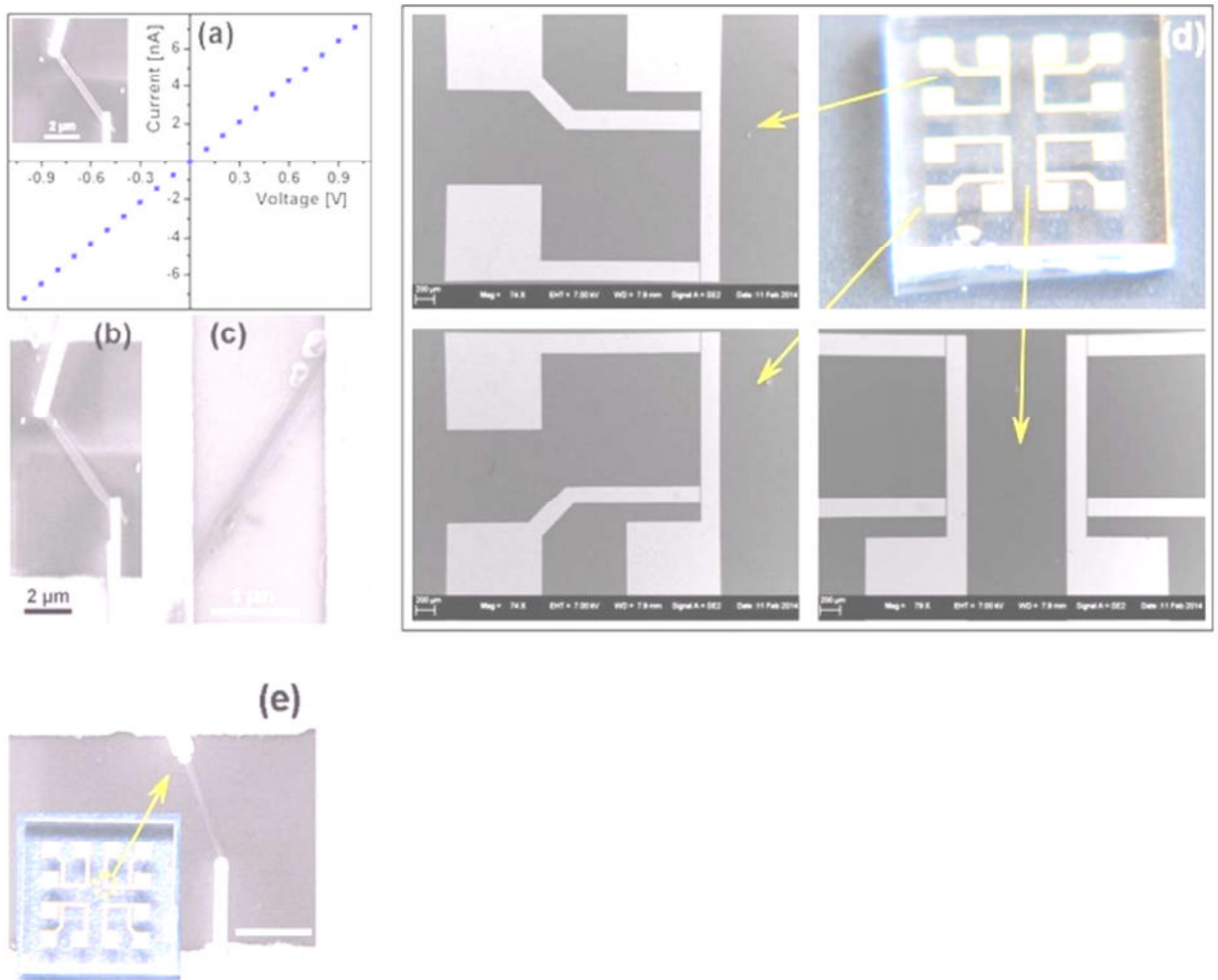


Fig. A.2.4. Fabricarea nano-dispozitivului în baza nanocurelelor de MoO_3 **(a)** Caracteristica curent-tensiune ale unei singure nanocurele de MoO_3 . Inserția: Imaginea SEM care demonstrează fabricarea nanodispozitivului dintr-o singură NR de MoO_3 folosind sistema FIB-SEM. **(b)** Imaginea SEM mărită care demonstrează fabricarea nanodispozitivului în sistema FIB-SEM pe baza unei singure NR de MoO_3 sudată la ambele capete la electrozii externi de Au de pe cip ca o structură finală de senzor. Cipul cu contactele de Cr/Au deasupra substratului de cuarț a fost folosit ca șablon pentru fabricarea nanodispozitivului. **(c)** Senzor bazat pe o singură nanocurea de MoO_3 fabricat folosind evaporarea contactelor de Au pentru a forma contacte electrice. **(d)** Cipul pre-modelat folosit pentru fabricarea senzorului bazat pe o nanocurea de MoO_3 și imaginea SEM care demonstrează distribuția contactelor de Au pe cip. **(e)** Imaginea SEM care demonstrează fabricarea nanodispozitivului pe cip. O nanocurea de MoO_3 sintetizată la 670°C contactată la ambele capete ca o structură finală de senzor. Inserția prezintă imaginea digitală al cipului cu contacte de Cr/Au pe un substrat de cuarț folosit ca șablon pentru fabricarea nanosenzorilor. Scara este de $2\ \mu\text{m}$. [20]

Tabela A.2.1. Energia și tipul tranzițiilor electronice în cristalul voluminos și nano-microcristalele de MoO₃

Notarea	Tipul tranziției	Tranziția	Energia Tranziției eV			Polarizarea
			<i>K</i>	<i>R</i>	d^2R/dE^2	
B1	Ind.	$R(V_1) \rightarrow \Gamma(C_1)$		2.900	2.908	$E c$
A1	Ind.	$R(V_2) \rightarrow \Gamma(C_2)$		3.055	3.058	$E\perp c$
B2	Ind.	$R(V_1) \rightarrow X(C_1)$	3.542	3.540	3.557	$E c$
A2	Ind.	$R(V_2) \rightarrow X(C_2)$	3.610	3.608	3.610	$E\perp c$
B3	Ind.	$R(V_1) \rightarrow Y(C_1)$	3.870	3.830	3.832	$E c$
A3	Ind.	$R(V_2) \rightarrow Y(C_2)$	4.072	4.060	4.081	$E\perp c$
B4	dir.	$R(V_1) \rightarrow R(C_1)$	4.613	4.588	4.587	$E c$
A4	dir.	$R(V_2) \rightarrow R(C_1),$ (C ₂)	4.930	4.685	4.671	$E\perp c$
B5	dir.	$R(V_3) \rightarrow R(C_1)$	5.045	5.033	5.035	$E c$
A5	dir.	$R(V_4) \rightarrow R(C_1),$ (C ₂)	5.310	5.632	5.640	$E\perp c$
B6	dir.	$R(V_5) \rightarrow R(C_1)$		5.930	5.930	$E c$
A6	dir.	$R(V_6) \rightarrow R(C_1),$ (C ₂)		6.057	6.110	$E\perp c$

ANEXA 3 OBTINEREA ȘI CERCETAREA PROPRIETAȚILOR LA GAZE A
NANOSTRUCTURILOR DE ZnO

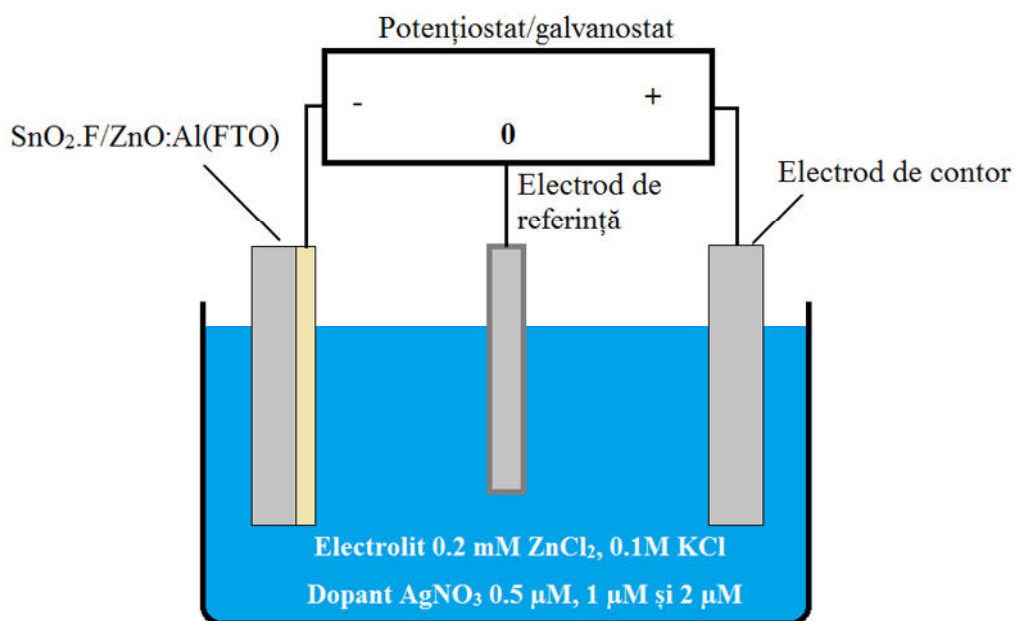


Fig. A.3.1. Schema simplificată de obținere a nanofirelor prin metoda electrochimică

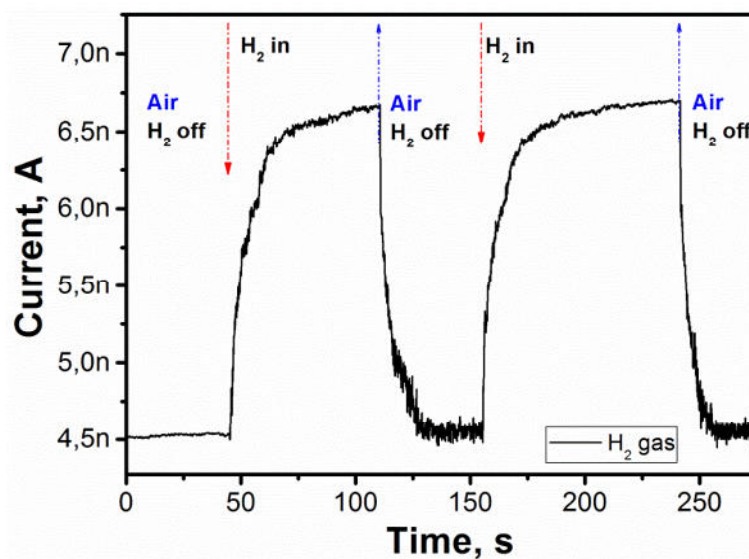


Fig. A.3.2. Curbele de răspuns la expunerea nanodispozitivului în bază de un singur nanofir de ZnO:Ag la hidrogen 100 ppm la temperatura camerei (300K).

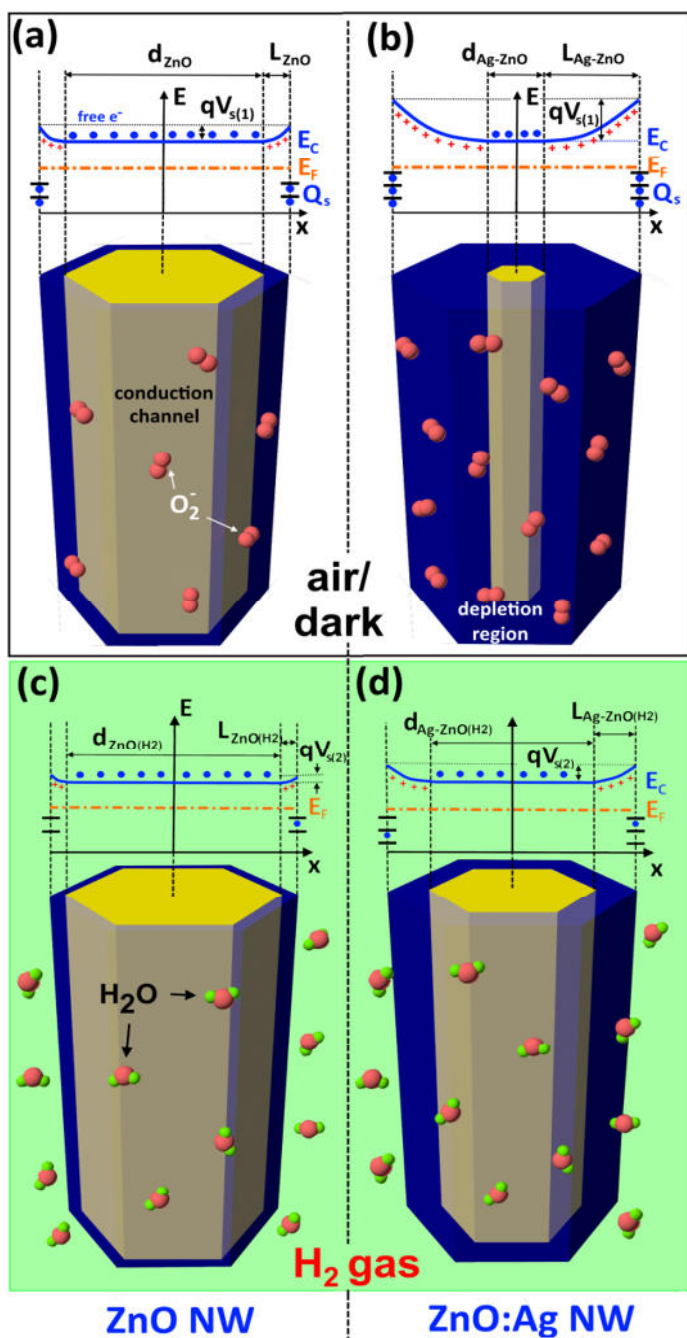


Fig. A.3.3. Ilustrarea mecanismului de sesizare la gaze al unui singur nanofir de ZnO și ZnO:Ag. **(a)** La expunerea în aer, moleculele de oxigen adsorbite la suprafața nanofirului de ZnO vor duce la formarea regiunii înșărăcite de electroni (regiunea albastră și transparentă) cu lățimea L_{ZnO} . Canalul de conducție este prezentat prin regiunea galbenă. **(b)** În cazul nanofirului de ZnO:Ag, lățimea regiunii înșărăcite de electroni va fi mai lată ($L_{\text{Ag-ZnO}}$) datorită densității de donori mai mică și a efectului catalitic al Ag. La expunerea la H_2 , moleculele de H_2 se vor oxida în molecule de H_2O prin reacția cu moleculele de O_2 adsorbite și se va produce injecția de electroni în nanofir ceea ce va conduce la descreșterea regiunii înșărăcite de electroni **(c, d)**.

ANEXA 4. IMPLIMENTAREA REZULTATELOR ȘTIINȚIFICE



MD 4347 B1 2015.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4347** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *G01N 27/14* (2006.01)
G01N 27/16 (2006.01)
C01G 39/02 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2014 0071 (22) Data depozit: 2014.07.15	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.04.30, BOPI nr. 4/2015
(71) Solicitant: TROFIM Viorel, MD (72) Inventatori: CREȚU Vasilii, MD; TROFIM Viorel, MD; ȘONTEA Victor, MD; LUPAN Oleg, MD (73) Titular: TROFIM Viorel, MD	

MD 4347 B1 2015.04.30

(54) Senzor de gaze pe bază de MoO₃

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnica semiconductorilor oxizi, în particular la senzori de gaze pe bază de oxid de molibden.

Senzorul de gaze pe bază de MoO₃ include un substrat dielectric, pe una din suprafețele căruia este amplasat un strat senzitiv din MoO₃, cu contacte ohmice depuse pe acesta, formand zona senzitivă, iar pe suprafața opusă

2
a substratului este depus un element de încălzire. Stratul senzitiv este executat în formă de o bandă nanocristalină cu grosimea de 150 nm și lățimea zonei senzitive de 150 μm.

Revendicări: 1
Figuri: 4



REPUBLICA MOLDOVA

AGPI AGENȚIA DE STAT
PENTRU
PROPRIETATEA
INTELECTUALĂ

BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. 712

ÎN TEMEIUL LEGII PRIVIND PROTECȚIA INVENȚIILOR, AGENȚIA DE STAT PENTRU
PROPRIETATEA INTELECTUALĂ ELIBEREAZĂ PREZENTUL BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO₃

Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI,
MD

Data depozit: 2013.03.26

DESCRIEREA INVENȚIEI, REVENDICĂRILE ȘI DESENELE CONSTITUIE PARTE
INTEGRANTĂ A PREZENTULUI BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

CONFIRM PRIN SEMNARE ȘI APLICAREA SIGILIULUI

DIRECTOR GENERAL



CHIȘINĂU



MD 712 Y 2013.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **712** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *B82Y 40/00* (2011.01)
C01G 39/00 (2011.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2013 0058 (22) Data depozit: 2013.03.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2013.12.31, BOPI nr. 12/2013
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: TROFIM Viorel, MD; LUPAN Oleg, MD; CREȚU Vasilii, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO₃**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnologia de producere a materialelor nanostructurate, în particular la un procedeu de obținere a nanostructurilor de oxid de molibden.

Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO₃ include degresarea unei tije de molibden, introducerea ei într-un reactor de cuarț, închis dintr-o parte și încălzit preventiv până la o temperatură de 670...950°C, introducerea în reactor printr-un tub de cuarț a

2
vaporilor de apă distilată. Nanostructurile încep a se depune pe suprafața interioară a reactorului, la ieșirea lui, după 10...15 min de menținere în această zonă a temperaturii de 420°C.

Revendicări: 1

Figuri: 4

15

MD 712 Y 2013.12.31

APROB

Rector al Universității Tehnice a Moldovei

Doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar

Dl. **Viorel BOSTAN**



Bostan

09

2016

de implementare a rezultatelor cercetărilor științifice ale dlui lector superior, magistru **Vasilii CREȚU** cu tema „**Sinteza și studiul nanostructurilor de oxizi semiconductori MoO₃, CuO și ZnO pentru senzori de gaze**” în procesul didactic

Comisia în componența: ȘONTEA Victor șeful catedrei M.I.B., dr. șt. fiz.-mat., prof. univ.; BUZDUGAN Artur dr. hab. șt. tehn, prof. univ.; MIRONOV Bettin dr. șt. tehn., conf. univ.; RAILEAN Serghei dr. șt. tehn., conf. univ. au alcătuit prezentul act referitor la implementarea rezultatelor științifice ale Dlui lector superior, magistru CREȚU Vasilii în procesul didactic la facultatea C.I.M., care constau în următoarele:

- Metode de obținere a oxizilor semiconductori de molibden, precum și a structurilor senzor în baza lor în cadrul lucrărilor de laborator.
- Tehnologia de funcționalizare și nanostructurare a oxizilor semiconductori de molibden și zinc pentru elaborarea micro- și nano-dispozitivelor electronice- senzori de gaze și compuși organici volatili care au fost utilizate în cadrul Practicii de licență (anii 2014-2016) și de Masterat, precum și la instruirea studenților pe parcursul Practicii (studenții anilor II și IV) la facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, Catedra MIB.

Rezultatele cercetărilor - tehnologiile și procedeele elaborate au fost aplicate extensiv în 2014-2016 la îndeplinirea lucrărilor de licență și de masterat la catedra „Microelectronica și Ingineria Biomedicala”, Facultatea C.I.M. a UTM.

Rezultatele cercetărilor permit economie în materiale, energie și timp în comparație cu alte metode existente și sunt utile în procesul de studiu a studenților și masteranzilor la UTM.

Prezentul Act nu are teme de remunerare.

Șef catedră M.I.B.

Sonrea

ȘONTEA Victor dr. șt. fiz.-mat, prof. univ.

Membrii comisiei:

Buzdugan
Mironov
Railean

BUZDUGAN Artur dr. hab. șt.tehn., prof.univ.

MIRONOV Bettin dr. șt. tehn, conf. univ.

RAILEAN Serghei dr. șt. tehn., conf. univ.

MINISTERUL EDUCAȚIEI
AL REPUBLICII MOLDOVA



UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

DIPLOMĂ



Se decernează d-lui

CRETU Vasilii

lector superior

FCIM, Catedra MIB

Laureat al anului 2015

în domeniul creativității tehnice



Viorel Bostan
Rector, doctor habilitat

Chișinău 2015



Agencia de Stat pentru Proprietate Intelectuală a Republicii Moldova



Ediția a XIII-a

Expoziția Internațională Specializată

INFOINVENT

DIPLOMĂ

se acordă

Trofim Viorel, Lupan Oleg, Crețu Vasilii

pentru

PROCEDEU DE OBTINERE RAPIDĂ A NANOSTRUCTURILOR MoO_3

MEDALIE DE BRONZ

PREȘEDINTELE JURIULUI INTERNAȚIONAL

19-22 noiembrie, Chișinău, Republica Moldova

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Crețu Vasiliu

Semnătura

Data

INFORMAȚII PERSONALE



Crețu Vasilii

Str. Ioan Botezătorul 23, Chișinău, Republica Moldova
 022-50-99-10 068243636
vasilii.cretu@mib.utm.md

Căsătorit, tată a 1 copil.

Sexul M | Data nașterii 29/05/1985 | Naționalitatea Moldovean

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

Scrieți datele (de la - până la) 02.02.2007-01.09.2010 inginer, Categoria 1, Catedra MIB, UTM
 01.09.2007- curent Sef laborator, Catedra MIB, UTM
 17.09.2009-02.09.2012 lector asistent, Catedra MIB, UTM
 03.09.2012-22.12.2013 lector universitar, Catedra MIB, UTM
 23.12.2013-curent Lector superior, Catedra MIB, UTM

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

Scrieți datele (de la - până la)

Scrieți calificarea obținută

1991 – 2000 Studii gimnaziale, sat. Rudi, Raionul Soroca, Republica Moldova
 2000 – 2003 Studii liceale, profil real, "Colegiul Agricol s. Țaul", s. Țaul. Raionul Dondușeni
 2003 – 2007 Studii superioare (licență), Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea
 Calculatoare, Informatică și Microelectronică, specialitatea Microelectronică
 2007- 2008 – Studii masterat, UTM, FCIM, specialitatea Microelectronică și Nanotehnologii
 Membru al AO "Societatea de Inginerie Biomedicală din Moldova"
 2010 – Studii de Doctorat specialitatea "Fizica nanosistemelor și nanotehnologii"

Limba(i) maternă(e)

Română

Alte limbi străine cunoscute

Limba engleză

Limba rusă

	INTELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Limba engleză	A1	A1	A1	A1	A1
Limba rusă	C1	C1	C1	C1	C1

Competență digitală

AUTOEVALUARE				
Procesarea informației	Comunicare	Creare de conținut	Securitate	Rezolvarea de probleme
Utilizator experimentat	Utilizator experimentat	Utilizator independent	Utilizator independent	Utilizator experimentat

Calificarea / diplome obținute în timpul studiilor

- Diplomă de studii gimnaziale
- Diplomă de bacalaureat AB0074167
- Diplomă de licență, specialitatea Electronica AL0125506
- Diplomă de master, specialitatea Microelectronica și Nanotehnologii AM000002837

Publicații

- Au fost publicate 45 lucrări științifice, dintre care:
- 19 articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS, inclusiv în Journal of Materials Chemistry A (Factor de Impact 8.26) ca prim-autor, ACS Applied Materials and Interface (Factor de Impact 7.2), Sensors and Actuators B (Factor de Impact 4.7), Physica Status Solidi RRL (Factor de Impact 2.354); 2 coperte ale revistelor științifice internaționale
 - 17 articole în culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale;
 - 8 articole în culegeri de lucrări ale conferințelor naționale;
 - 4 articole monoautor, dintre care 2 în reviste recenzate.
 - **V. Cretu**, V. Postica, A. K. Mishra, M. Hoppe, I. Tiginyanu, Y. K. Mishra, L. Chow, N. Henriette de Leeuw, Rainer Adelung, O. Lupan "Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications", Journal of Materials Chemistry A, 2016, Factor de Impact 8.26;
 - Y. K. Mishra, G. Modi, **Vasilii Cretu**, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, V. Hrkac, W. Benecke, L. Kienle, R. Adelung "Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing" ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 14303–14316 DOI: 10.1021/acsami.5b02816. Factor de Impact 7.15
 - O. Lupan, **Vasilii Cretu**, M. Deng, D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, Y. K. Mishra, O. Polonskyi, C. Zamponi, Lorenz Kienle, V. Trofim, I. Tiginyanu, R. Adelung, "Versatile Growth of Freestanding Orthorhombic α -Molybdenum Trioxide Nano- and Microstructures by Rapid Thermal Processing for Gas Nanosensors", J. Phys. Chem. C 2014, 118, 15068–15078. Factor de Impact 4.77
 - Oleg Lupan, **Vasilii Cretu**, Vasile Postica, Mahdi Ahmadi, Beatriz Roldan Cuenya, Lee Chow, Ion Tiginyanu, Bruno Viana, Thierry Pauporté, Rainer Adelung, "Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response", Sensors and Actuators B 223C, 2016, p. 893-903, DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.002. Factor de Impact 4.7
 - Oleg Lupan, **Vasilii Cretu**, Vasile Postica, Nicolai Ababii, Oleksandr Polonskyi, Victor Kaidas, Fabian Schütt, Yogendra Mishra, Eduard Monaco, Ion Tiginyanu, Victor Sontea, Thomas Strunskus, Franz Faupel, Rainer Adelung, "Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases", Sensors and Actuators B 224, 2016, p. 434-448, DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.042. Factor de Impact 4.7

Brevete de invenție

- **Cretu V.**, Trofim V., Sontea V., Lupan O. Brevet de invenție al R.Moldova, Sensor de gaze pe baza de MoO₃. Brevet de invenție MD nr. 4347, 2015.04.30.
- Trofim V., Lupan O., **Cretu V.** Brevet de invenție de scurtă durată al R. Moldova Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO₃. Brevet MD nr. 712, 2013.12.31.

Concursuri Naționale și Internaționale

- Laureat al anului 2015 gradul I în domeniul creativității tehnice acordat de către Senatul Universității Tehnice a Moldovei
- Laureat al anului 2013 gradul III în domeniul creativității tehnice acordat de către Senatul Universității Tehnice a Moldovei
- Infoinvent, Expoziția Internațională Specializată 2013, Medalia de Bronz.

Proiecte științifice internaționale

- Proiectul Instituțional UTM-AȘM nr. 11.817.05.20A, 2011 - 2013.
- Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU-ASM 5833, 2013 - 2015.
- Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU-ASM 5989, 2015 - 2017.
- Proiectul Instituțional UTM-AȘM nr. 45inst-15.817.02.29A, 2015 - 2018.

Conferințe

- Participare și contribuție la a 2 ediție "International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering", April 18-20, 2013;
- Participare și contribuție la a 2 ediție "Regional Workshop Health Technology Management", April 10-11, 2014;
- Participare și contribuție la a VIII ediție al "International Conference on Microelectronics and Computer Science", Octombrie 22-25, 2014;
- Participare și contribuție la a 7 ediție al "International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics", 16-19 Septembrie 2014;
- Participare și contribuție la a 3 ediție "International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering", September 23-26, 2015.
- Participare și contribuție la 5th International Conference "Telecommunications, Electronics and Informatics" ICTEI-2015,, May 20-23, 2015.
- Participare și contribuție la International Semiconductor Conference (CAS 2013), October 14-16, 2013, Sinaia, Romania,

Cursuri avansate absolvite

- Cursul de Nano-Bioinginerie medicală 2012–2013 organizat de MOLD-ERA, în perioada de 12.09.2012 – 30.04.2013;
- Cursul de Recalificare la specialitatea Psihopedagogie organizate de Universitatea Tehnică a Moldovei în perioada 26.11.2012-15.05.2013

Diplome obținute în timpul studiilor

- Medalie de bronz la expoziția Infoinvent 2013 Brevete: de scurtă durată: MD 937 : Procedeu de obținere rapidă a nanostructurilor MoO₃

Participare la expoziții

- Expoziția Infoinvent 2013 Brevete: de scurtă durată: MD 937 : Procedeu de obținere rapidă a nanostructurilor MoO₃

LISTA LUCRĂRILOR

ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE, DIDACTICE

ale dlui CREȚU Vasiliu

(numele, prenumele)

MSc magistru, lector superior, Departamentul MIB, Universitatea Tehnică a Moldovei

(gradul științific, funcția, instituția în care activează)

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE la Tema Tezei de Doctor

1. Articole în diferite reviste științifice

1.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

- 1) **V. Cretu**, V. Postica, A. K. Mishra, M. Hoppe, I. Tiginyanu, Y. K. Mishra, L. Chow, N. H. de Leeuw, R. Adelung, O. Lupan “*Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications*” În: Journal of Materials Chemistry A. 2016, 4, 6527–6539. **(Factor de Impact 8.26)**
- 2) Y.K. Mishra, G. Modi, **V. Cretu**, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, V. Hrkac, W. Benecke, L. Kienle, R. Adelung “*Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing*”. În: ACS Applied Materials and Interfaces. 2015, 7, 14303–14316. **(Factor de Impact 7.145)**
- 3) O. Lupan, **V. Cretu**, M. Deng, D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, Y.K. Mishra, O. Polonskyi, C. Zamponi, L. Kienle, V. Trofim, I. Tiginyanu, R. Adelung “*Versatile Growth of Freestanding Orthorhombic α -Molybdenum Trioxide Nano- and Microstructures by Rapid Thermal Processing For Gas Nanosensors*”. În: Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118(27), 15068–15078. **(Factor de Impact 4.77)**.
- 4) O. Lupan, **V. Cretu**, V. Postica, M. Ahmadi, B. Roldan Cuenya, L. Chow, I. Tiginyanu, B. Viana, Th. Pauporté, R. Adelung, “*Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response*”, În: Sensors and Actuators B 2016, 223, 893-903, **(Factor de Impact 4.758)**
- 5) O. Lupan, **V. Cretu**, V. Postica, N. Ababii, O. Polonskyi, V. Kaidas, F. Schütt, 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*”. În: Sensors and Actuators B 2016, 224, 434-448. **(Factor de Impact 4.758)**
- 6) O. Lupan, **V. Cretu**, V. Postica, O. Polonskyi, N. Ababii, F. Schütt, V. Kaidas, F. Faupel, R. Adelung, “*Non-Planar Nanoscale p-p Heterojunctions Formation in $Zn_xCu_{1-x}O_y$ Nanocrystals by Mixed Phases for Enhanced Sensors*”. În: Sensors and Actuators B 2016, 230, 832-843. **(Factor de Impact 4.758)**
- 7) O. Lupan, V. Trofim, **V. Cretu**, I. Stamov, N.N. Syrbu, I. Tiginyanu, Y.K. Mishra, R. Adelung “*Investigation of Optical Properties and Electronic Transitions in Bulk and Nano-Microribbons of Molybdenum Trioxide*”. În: Journal of Physics D: Applied Physics. 2014, 47, 085302. **(Factor de Impact : 2.77)**.
- 8) O. Lupan, V. Postica, **V. Cretu**, N. Wolff, L. Kienle, R. Adelung “*Single and Networked CuO Nanowires for highly sensitive p-type gas sensor applications*”, În: Physica Status Solidi RRL 2016, 10, 260-266. **(Factor de Impact 2.354)**

- 9) O. Lupan, V. Postica, **V. Cretu**, N. Wolff, L. Kienle, R. Adelung “*Single and Networked CuO Nanowires for highly sensitive p-type gas sensor applications*”, În: Physica Status Solidi RRL 2016, 10, Coperta. (**Factor de Impact 2.354**)
- 10) I. Paulowicz, V. Hrkac, S. Kaps, **V. Cretu**, O. Lupan, T. Braniste, V. Duppel, I. Tiginyanu, L. Kienle, R. Adelung, Y.K. Mishra “*Three-Dimensional SnO₂ Nanowire Networks for Multifunctional Applications: From High-Temperature Stretchable Ceramics to Ultraresponsive Sensors*”. În: Advanced Electronic Materials. 2015, 1, p. 1500081.
- 11) I. Paulowicz, V. Hrkac, S. Kaps, **V. Cretu**, O. Lupan, T. Braniste, V. Duppel, I. Tiginyanu, L. Kienle, R. Adelung, Y.K. Mishra “*Nanowire Networks: Three-Dimensional SnO₂ Nanowire Networks for Multifunctional Applications: From High-Temperature Stretchable Ceramics to Ultraresponsive Sensors*”. În: Advanced Electronic Materials. 2015, 1, Coperta. art. no. AELM201570029.
- 12) O. Lupan, B. Viana, **V. Cretu**, V. Postica, R. Adelung, T. Pauporte, “*Low temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays for sensor and light-emitting diode application*”. În: SPIE - The International Society for Optical Engineering 9749, Vol. 8987, Oxide-based Materials and Devices VII, art. 97490U (February 27, 2016).

2.3. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

- 13) **V. Cretu**, “*Efectele funcționalizării suprafeței nanostructurilor de oxid de zinc asupra performanțelor senzoriale*” Meridian Ingineresc, categoria C, 2015, 3(58), p. 76-80.
- 14) **V. Cretu**, “*Sinteza nanocristalitelor de CuO:Ag pentru aplicații în senzori de gaze*” Akademos, categoria C, 2015, 4(39), p. 33-38.

3. Articole în culegeri științifice

3.2. culegeri de lucrări ale conferințelor internaționale

- 15) **V. Cretu**, V. Postica, N. Ababii, N. Magariu, V. Sontea, F. Schutt, R. Adelung, O. Lupan “*Effect of Dopant on Selectivity of CuO Nanostructured Films – Based Sensors*”. În: IFMBE Proceedings, Chisinau, Moldova, September 23-25, vol. 55, 2015, p. 349-352.
- 16) **V. Cretu**, V. Postica, D. Stoianov, V. Sontea, V. Trofim, O. Lupan “*Hydrogen Gas Sensor Based on nanograined Pd/ α -MoO₃ belts*”. În: IFMBE Proceedings, Chisinau, Moldova, September 23-25, vol. 55, 2015 p. 361-364.
- 17) N. Ababii, V. Postica, **V. Cretu**, S. Railean, V. Șontea, E. Monaico, O. Lupan „*Doparea oxidului de cupru pentru aplicații senzoriale*”. Proceedings of the 5th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” (ICTEI-2015), May 20-23, Chisinau, Republic of Moldova, 2015, p. 234-235.
- 18) V. Postica, **V. Cretu**, O. Lupan. „*PSpice Model of Hydrogen Nanosensors and Ultraviolet Photodetectors*”. În: Proceedings of the 2 International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2013), Chisinau, Moldova, April 18-19, 2013, p. 163-167.
- 19) **V. Cretu**, V. Postica, N. Ababii, V. Trofim, V. Sontea, O. Lupan. “*Cercetarea Proprietăților Senzoriale ale Peliculelor Nanocristaline de Cu_{1-x}Zn_xO_y*”, 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chișinău, Republic of Moldova, October 22-25, 2014. p. 106 – 109
- 20) **V. Cretu**, V. Postica, S. Railean, O. Lupan, “*Cercetarea proprietăților oxidului de staniu obținut prin oxidarea termică*”, 8th International Conference on

Microelectronics and Computer Science, Chişinău, Republic of Moldova, October 22-25, 2014. p. 110 – 111.

21) **V. Creţu**, V. Postica, N. Ababii, V. Sontea, O. Lupan. „*Hydrogen Gas Response of $Zn_{1-x}Ag_xO_y$ and $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ Nanostructured Films*” În: Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Ukraine, vol. 3, 2014, p. 01NTF14-1 - 01NTF14-3.

22) **V. Creţu**, V. Postica, N. Ababii, F. Schütt, M. Hoppe, D. Smazna, V. Trofim, V. Sontea, R. Adelung, O. Lupan, “*Ethanol Sensing Performances of Zinc-doped Copper Oxide Nano-crystallite Layer*”. În: Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. Ukraine. vol. 4, 2015, p. 02NAESP02-1 - 02NAESP02-4.

23) O. Lupan, **V. Creţu**, V. Trofim, V. Sontea, T. Pauporté, L. Chow 2013, “*Enhancement of $Zn_{1-x}Cd_xO$ Nanowires Sensor Performance through Cd-Doping*”, Proceedings of the 2 International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Moldova, April 18-19, vol. 1, 2013, p. 349-353.

24) V. Trofim, **V. Creţu**, O. Lupan, I. Stamov, N. Syrbu, V. Zalamai, L. Chow 2013, “*Properties of MoO Nanostructures Grown Via Thermal Oxidation*”. În: Proceedings of the 2 International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2013), Chisinau, Moldova, April 18-19, vol. 1, 2013, p. 266-270.

25) O. Lupan, **V. Creţu**, S. Railean, 2013, “*Facile Synthesis and Properties of Single-Crystal SnO_2 Nanostructures*”. Proceedings of the 2 International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2013), Chisinau, Moldova, April 18-19, vol. 1, 2013, p. 311-313.

26) O. Lupan, L. Chow, Y. Rudzevich, Y. Lin, S. Park, A. Schulte, E. Monaico, L. Ghimpu, V. Sontea, V. Trofim, S. Railean, **V. Creţu**, I. Pocaznoi “*Rapid hydrothermal synthesis of zinc oxide nanorods on single crystal sapphire substrate*”. În Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS, vol. 2, 2011, art. no. 6095781, pp. 241-244.

27) V. Trofim, **V. Creţu**, O. Lupan, M. Enachi, E. Monaico, N. Syrbu, I. Tiginyanu, L. Chow „*Rapid Synthesis and Characterization of Micro and Nanostructures of Molybdenum Trioxide*”, Proceedings of the 2013 International Semiconductor Conference (CAS 2013), October 14-16, Sinaia, Romania, vol. 1. 2013, p. 145-148.

28) O. Lupan, V. Şontea, **V. Creţu**, S. Railean, V. Trofim “*Zinc Oxide Nanostructures – Current Status*”, XXXII International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology. Kyiv, Ukraine, 10-12 April 2012, p.8.

29) O. Lupan, L. Čerović, V. Şontea, **V. Creţu**, S. Railean, V. Trofim, I. Pocaznoi “*Nanostructured zinc oxide films grown by chemical bath deposition for sensing applications*”. Proceedings of the 3rd International Conference Telecommunications, Electronics & Informatics ICTEI-2010. Chisinau, Moldova, May 22-23, vol.1, 2010, p. 274-277. Lucrare invitată.

3.4. culegeri de lucrări ale conferinţelor naţionale

30) **V. Creţu**, “*Proprietăţile senzoriale ale peliculelor nanocristaline de $CuO:Ag$ sintetizate prin metoda chimică*”, Conferinţa Jubiliară Tehnico-Ştiinţifică a

Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată celei de-a 50-a Aniversare a UTM, Chisinau, Moldova, Octombrie 20-21, 2014, p. 148-149.

31) V. Postica, **V. Crețu**, N. Ababii „*Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method*”, Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM ediția 2013, p. 112-115.

32) **V. Crețu**, N. Ababii, V. Postica, V. Sontea, V. Trofim, S. Railean, I. Pocaznoi, O. Lupan. „*Properties of Nanocrystallite $Cu_{1-x}Zn_xO$ Films Grown By Chemical Deposition For Biosensors And Antimicrobial Applications*”, II-Th Regional Workshop Health Technology Management 10-11 April 2014 Chisinau, Moldova, April 10-11, 2014, p.72.

33) **V. Crețu**, “*Effect of rapid thermal annealing in furnace of Nanocrystallite $Cu_{1-x}Zn_xO_y$ Films on hydrogen gas response*”, 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, September 16-19, 2014, Chisinau, Moldova, p.237. SSNN 17P.

7. Brevete de invenții, patente, certificate de înregistrare, materiale la saloanele de invenții

34) *Senzor de gaze pe baza de MoO_3* , **V. Crețu**, V. Trofim, V. Sontea, O. Lupan. Brevet de invenție al R.Moldova,. Brevet MD nr. 4347, din 2015.04.30.

35) *Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO_3* , V. Trofim, O. Lupan, **V. Crețu**. Brevet de invenție de scurtă durată al R. Moldova. Brevet MD nr. 712, 2013.12.31.