

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

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

CHIȘINĂU, 2017

Teza a fost elaborată la Departamentul „Microelectronică și Inginerie Biomedicală” a Universității Tehnice a Moldovei

Conducător Științific:

LUPAN Oleg doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar,
Universitatea Tehnică a Moldovei

Referenți oficiali:

Tronciu Vasile doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

RUSU Emil doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar, Institutul de
Inginerie Electronică și Nanotehnologii "D. Ghițu", AȘM

Membri ai consiliului științific specializat:

DOROGAN Valerian doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, UTM, *președinte*

RAILEAN Serghei doctor în tehnică, conferențiar universitar, UTM, *secretarul științific*

CULIUC Leonid doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar,
academician al Academiei de Științe a Moldovei, *membru al CȘS*

ȚÎULEANU Dumitru doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar,
Universitatea Tehnică a Moldovei, *membru al CȘS*

BUZDUGAN Artur doctor habilitat în tehnică, Universitatea
Tehnică a Moldovei, *membru al CȘS*

URSACHI Veaceslav doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător,
Academia de Științe a Moldovei, *membru al CȘS*.

Susținerea tezei va avea loc la 12 aprilie 2017, orele 15:00 în ședința Consiliului Științific Specializat D 31.134.03-01 din cadrul Universității Tehnice a Moldovei (str. Studenților 9/3, Blocul de studii nr. 3 a UTM, sala 3-414, Chișinău, MD – 2068, Moldova.)

Teza de doctor și autoreferatul științific pot fi consultate la biblioteca științifică a Universității Tehnice a Moldovei (str. Studenților 9/3, Chișinău, MD – 2068, Moldova) și pe pagina Web a C.N.A.A. (<http://cnaa.acad.md/>).

Autoreferatul a fost expediat la „09” martie 2017

Secretar științific
al Consiliului Științific
Specializat D 31.134.03-01,
doctor, conferențiar universitar



RAILEAN Serghei

Conducător științific
doctor habilitat, conferențiar universitar



LUPAN Oleg

Autor



CREȚU Vasilii

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

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 nano-senzorilor caracterizată de o creștere rapidă. Cercetarea științifică privind acești oxizi funcționali avansează prin contribuțiile la reducerea dimensiunilor și îmbunătățirea detecției, fiabilității, selectivității, precum și a sensibilității senzorilor care sunt componente 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 (Cu₂O, CuO, MoO₃ și ZnO) prezintă un interes major ca nanomateriale funcționale, fiind extrem de promițătoare pentru aplicații în nanosenzori, detectori, catalizatori, medii optice de stocare, electrozi pentru baterii, dispozitive fotocromice, piezo-nanogeneratoare, etc. [1-3]. În ultimii ani, nanostructurile și peliculele ultrasubțiri sunt în domeniul de interes deosebit al comunităților de cercetare datorită aplicațiilor promițătoare în dispozitive cu scară nanometrică [4-7].

Structurile quasi-unidimensionale (Q1D), precum nanofirele, structurile bidimensionale (2D) astfel ca nanocurelele oxizilor, demonstrează căi electronice de transport Q1D-2D radial eficiente, precum și o suprafață mare de contact cu mediul. 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 [6, 8, 9]. CuO nanostructurat fiind semiconductor oxidic cu conductibilitate electrică de tip-*p* a atras atenția pentru aplicații în senzori [1]. Proprietățile CuO și Cu₂O, astfel ca reactivitatea majorată la suprafață și cele catalitice de oxidare a compușilor organici volatili (COV), fac ca acestea să devină atractive pentru detectarea selectivă a COV, a etanolului, etc.

Trioxidul de molibden (MoO₃) este unul din cei mai atractivi candidați din familia oxizilor binari datorită proprietăților sale fizice și chimice pentru aplicații nanotehnologice promițătoare [3, 10]. α -MoO₃ are o morfologie unică care este asemănătoare cu o structură de grafen stratificată [10]. Prin virtutea sa de structură stratificată și stabilitate chimică înaltă, α -MoO₃ -ar putea fi folosit ca un material pentru micro- și nanosenzori și microbaterii [11].

Nanostructurile din oxid de zinc (ZnO) sunt cercetate pentru potențialul lor de aplicare la scară nanometrică în detecție, componente optoelectronice, senzori biochimici și de gaze [8]. Nanofire individuale de ZnO au fost cercetate în calitate de senzori selectivi și sensibili de gaze și ca

detectoare de lumină pentru o gamă largă de aplicații [6, 8, 9]. 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 răspunsul la gaze [5, 6], dar și fotoconductibilitatea din cauza raportului suprafață/volum destul de mare pentru nanofire Q1D [1, 2]. Combinarea acestor trei oxizi (ZnO, CuO și MoO₃) 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, Cu₂O, MoO₃ și ZnO cu proprietăți fizico-chimice și electrice importante pentru senzori de gaze (H₂ 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 senzorică. 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/Cu₂O și CuO:Zn/Cu₂O: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 rețelelor 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 sensibile în detectoare de gaze și radiație UV. Elaborarea și cercetarea nanosenzorilor.

- Elaborarea procedurii tehnologice 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 tehnologii elaborate în teza dată.

Metodologia cercetării științifice

În vederea atingerii obiectivelor lucrării au fost utilizate 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 durate de timp 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-au utilizat micro-Raman, difracții 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 oxizilor au fost cercetate cu SEM de rezoluție înaltă și AFM (microscop de forță atomică).

- Reglatoarele pre-calibrate (MFC, Bronkhorst U.K.) au fost utilizate pentru măsurarea și controlul concentrației de gaz țintă.

- Caracterizările electrice și a efectelor senzoriale au fost realizate folosind metoda sondă cu două puncte cu utilizarea Keithley 2400 controlat de calculator prin LabView.

Noutatea științifică a rezultatelor prezentate în lucrare constă în următoarele:

- Tratatamentul termic rapid RTA al peliculelor din oxid de cupru la 525°C în 60 s duce la nanostructurarea lor și la obținerea nano-heterojuncțiunilor (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-heterojuncțiunilor 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 prin oxidare termică cu diametrul de 50 – 100 nm și lungimea de 10 – 15 μm și integrate în senzori pentru detectarea vaporilor de etanol (100 ppm) cu răspunsul de 300 la temperatura 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, respectiv a dispozitivelor în baza lor.
- Au fost stabilite modalitățile tehnologice pentru elaborarea senzorilor din rețele din 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 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 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 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 Cu_xO: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 α -MoO₃ 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 α -MoO₃ permite elaborarea principiului de detecție pentru alte tipuri de gaze reducătoare cu nanostructuri de α -MoO₃, deschizând oportunități pentru studiul fundamental al efectelor fizico-chimice de dimensiune, dopare, funcționalizare și o anumită utilizare în nanodispozitive.
- Tranzițiile electronice indirecte $R_{v1}-Y_{c1}$ care au loc la polarizarea $E||c$ a panglicilor de α -MoO₃ au o energie mai joasă (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.
- Structuri de senzori selectivi la diferite gaze (vapori de etanol și gazul de H₂) 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, α -MoO₃, 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 ≈ 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 ($R_{\text{gaz}}/R_{\text{aer}}$) fiind 10 la aplicarea a 100 ppm etanol).
- Heterojuncțiunile (20 nm - CuO:Zn)/(Cu₂O:Zn - 800 nm) obținute prin tratarea termică rapidă în 60 s la 525°C a peliculelor Cu₂O prin doparea cu Zn în concentrații de până la 3 wt% își modifică proprietățile electro-fizice, chimice care permit confecționarea senzorilor selectivi la gazele H₂ și etanol, dar și pentru analiza fundamentală a proceselor fizice de suprafață.
- Senzorii în bază a 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 etanol la temperatura camerei T=300 K).
- Oxidarea termică rapidă în aer a Mo la temperaturi relativ joase (670 – 800°C) timp de 10 – 20 min permite sinteza nanostructurilor de α-MoO₃ cristaline și cu diferite morfologii.
- Prin controlul parametrilor curelei de α-MoO₃ 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 tetrapozilor de ZnO cu nanopuncte de metale nobile (Au și Pt) se mărește sensibilitatea și selectivitatea la vapori de acetonă (100 ppm) 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.

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, Moldova; International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (edițiile 2013 și 2015), Chișinău, R. Moldova; International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (edițiile 2014 și 2015), Ukraine; 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, 2014, Chișinău, R. Moldova; 5th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” (edițiile 2010 și 2015), Chișinău; The International Semiconductor Conference (CAS edițiile 2013 și 2011), Sinaia, România; Conferința Științifică a Colaboratorilor și Doctoranzilor UTM (edițiile 2013 și 2014) Chișinău; International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology, Kyiv, Ukraine, 2012; Regional Workshop Health Technology Management, edițiile 2014 și 2016, R. Moldova.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale țării:
proiectul Instituțional - 1 (2015-2018); proiecte STCU - 2 (2013-2015; 2015-2017).

Publicații la tema tezei

Rezultatele tezei sunt publicate în 35 lucrări: 2 brevete de invenție; 12 articole cotate ISI și SCOPUS, inclusiv **cu factor de impact 8** (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). Numărul total de publicații științifice este de 45 lucrări științifice, inclusiv 19 cotate ISI și SCOPUS. ***h*-indice = 9** SCI Hirsch index. Citări > 300 (Scopus).

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 241 titluri.

Cuvinte-cheie

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

CONȚINUTUL DE BAZĂ AL LUCRĂRII

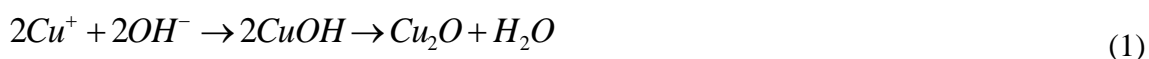
În ***Introducere*** este argumentată actualitatea și importanța temei de cercetare, este dată o analiză a nivelului actual la subiectul temei, deasemenea sunt expuse scopul și obiectivele lucrării, noutatea științifică a rezultatelor obținute, tezele principale înaintate spre susținere, certitudinea 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 (MoO₃), structura cristalografică a MoO₃, 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. Reagenții inițiali pentru formarea soluției complexe fiind tiosulfatul de cupru folosit ca precursor cationic, sulfat de cupru și tiosulfat de sodiu pentahidrat (1 M). Pentru doparea peliculelor a fost folosit sulfatul de zinc pentahidrat 99.9%. Reacțiile implicate pot fi exprimate în termenii de echilibru chimic de complexare [12]. Un ciclu SCS de depunere a peliculelor nanostructurate de Cu₂O poate fi descris prin următorii pași: (1) introducerea substratului de sticlă în soluția de anioni (la 80°C) pentru adsorbția anionilor, a grupelor de hidroxid (*OH*); (2) introducerea succesivă a substratului în soluția complexă 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 [12]:



Doparea peliculelor obținute în acest studiu s-a realizat prin introducerea ionilor de zinc sau argint în soluția complexă. Concentrația se reglează prin cantitatea de sulfat de zinc sau azotat de argint introdusă în apă deionizată. După depunerea chimică a peliculelor pure și dopate se produce clătirea în apă deionizată și uscarea într-un flux de aer la $\approx 150^{\circ}\text{C}$ timp de 1 min. Tratamentele termice 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. Pentru materialul tratat prin metoda RTA la 525°C , morfologia peliculelor este mai uniformă cu diametrul nanocristalelor de 20-40 nm. Depunerile constau din granule cristaline bine împachetate, **figura 1(a)**. Cu creșterea temperaturii de tratare prin metoda RTA de la 525°C la $625^{\circ}\text{C} - 725^{\circ}\text{C}$, se produce fuziunea granulelor-cristalitelor rezultând în creșterea diametrului lor la 100-200 nm cu o morfologie columnară. Diferite concentrații ale dopantului Zn în oxidul de cupru au fost cercetate: 1.9 wt%, 2.7 wt%; 3.0 wt%. Pentru probele CuO:Zn supuse RTA la 525°C , morfologia peliculelor este mai uniformă, iar mărimea particulelor este de 40 – 60 nm, **figura 1(d)**. Peliculele sunt compuse din nanocristalite împachetate compact. Cu creșterea temperaturii tratamentului până la 725°C pentru RTA dimensiunea particulelor – cristalitelor ajunge la 120-200 nm cu o morfologie columnară. **Figura 1(b)** demonstrează rezultatele măsurărilor XRD ale probelor de Cu₂O inițiale depuse (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).

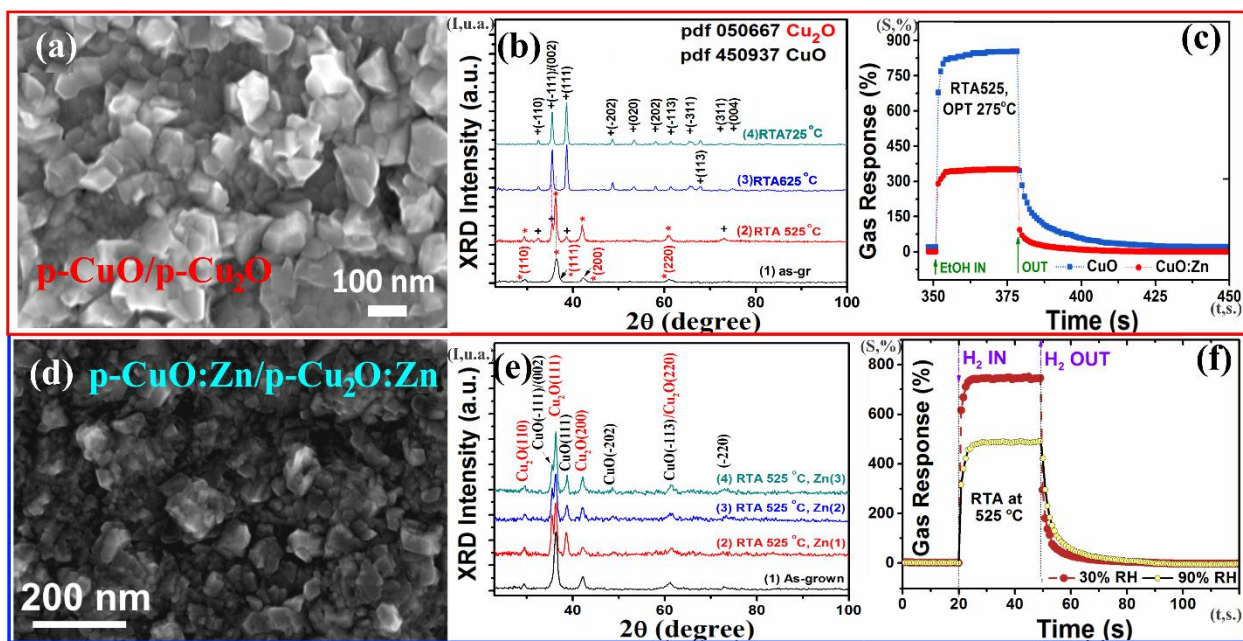


Fig.1. Imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline din oxid de cupru: (a) pur; (d); dopat cu zinc tratate RTA la 525°C timp de 60 s. Difrakția de raze Röntgen XRD ale peliculelor nanocristaline de: (b) oxid de cupru inițiale și tratate RTA la 525°C, 625°C, 725°C, 60 s în aer; și (e) oxid de cupru dopat cu diferite concentrații de zinc #1-1.9 wt%, #2-2.7 wt%, #3- 3.0 wt%, tratate RTA la 525°C timp de 60 s. Răspunsul dinamic la: (c) vaporii de etanol (EtOH, 100 ppm) a peliculelor nanostructurate de CuO și CuO:Zn (RTA la 525°C, 60 s) la temperatura de operare de 275°C; (f) gazul de H₂ (100 ppm) a peliculei nanostructurate de CuO:Zn(#3) (RTA la 525°C, 60 s) la temperatura de operare de 275°C la diferite valori ale umidității relative (RH), 30% RH și 90% RH.

Stratul de oxid este dominat de faza Cu₂O pentru probele inițiale netratate. Rezultatele măsurărilor XRD ale probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s (figura 1b, curba 2) indică prezența simultană a două faze cristaline, anume a Cu₂O și a CuO, însă la 725°C (60 s) faza dominantă devine CuO, precum se poate observa în figura 1(b), curba 4. În figura 1(e) sunt prezentate difractogramele XRD ale probelor de Cu₂O ne-tratate (curba 1) și ale celor tratate (RTA 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 1e, curbele 2-4) și la probele de oxid de Cu dopate cu Zn. Totuși faza majoritară este Cu₂O deoarece formarea de CuO va fi foarte lentă pe suprafața straturilor de cuprit [7]. Compararea intensității vârfurilor respective ale probelor tratate RTA la 525°C ilustrează că cantitatea de Cu₂O este mai mare decât CuO (figura 1e, curbele 2-4) la peliculele dopate cu zinc. În figura 1(c) se observă că peliculele nanocristaline nedopate sunt mai selective la vaporii de etanol (EtOH). Choi ș.a. [13] și Zoolfakar ș.a. [14] au observat că senzorii pe bază de CuO sunt mult mai selectivi la vaporii de

etanol decât la hidrogen. 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 VOC, precum benzen, acetonă și toluen [15]. În figura 1(f) sunt prezentate rezultatele măsurării răspunsului la hidrogen a senzorului în baza oxizilor de cupru dopați cu Zn supuși RTA demonstrând o stabilitate excelentă, recuperare și reproductibilitate, în premieră. Astfel, prin doparea cu Zn-3wt% a oxidului de cupru și RTA la 525°C, 60 s a fost schimbat răspunsul de la EtOH vapori la H₂ gaz. În baza analizei literaturii, un astfel de răspuns înalt și selectivitate înaltă la gazul H₂ a structurilor senzor elaborate în bază de semiconductori oxidici de tip-*p* nu au fost raportate. Măsurările indică repetabilitate și stabilitate pentru ambele cazuri. Rezultatele din lucrarea publicată la tema tezei [16] au demonstrat că în cazul unui strat foarte subțire de CuO (10-20 nm) regiunea HAL (regiunea îmbogățită cu goluri-„HAL”) de la interfață participă la 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(a)) [13]. În acest caz, rezistența acestei regiuni va fi minimală conform datelor experimentale, iar datorită rezistivității electrice mai mici a stratului de CuO:Zn față de stratul de Cu₂O:Zn curentul va curge în principal prin stratul CuO:Zn de la suprafața peliculei nanostructurate. Astfel, pentru a obține un răspuns mai mare a fost modulată rezistivitatea electrică a stratului superficial CuO:Zn prin regimul tehnologic (SCS și RTA). Un răspuns mai mare s-a obținut când grosimea stratului de CuO:Zn este comparabilă cu grosimea stratului HAL (figura 2(a-b)) estimată în lucrarea publicată la tema tezei [16], ceea ce am obținut în cazul probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s, și poate explica răspunsul la gaz mai mare al acestor probe. La expunerea în atmosferă de hidrogen vor avea loc reacțiile la suprafață descrise anterior [13]. Datorită eliberării electronilor, aceștea vor recombina cu golurile din regiunea HAL, grosimea acesteia va scădea și rezistența electrică va crește considerabil. Circuitul electric echivalent al structurii senzor poate fi reprezentat de două rezistențe conectate în paralel, și anume R_{Cu_2O} pentru stratul de Cu₂O și R_{CuO} pentru stratul de CuO (figura 2(c-d)). La expuneri de durată scurtă sau lungă în aer (figura 2c, 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 $R_{t(a)}$, pentru detalii consultați insertul din figura 2(c). Când structura senzor este expusă la hidrogen, va avea loc o reacție, ce va duce la o creștere considerabilă a rezistenței $R_{t(g)}$, consultați insertul din figura 2(d) pentru detalii. Deci, răspunsul la gaz (*S*) este dependent de variația rezistenței stratului CuO:Zn de suprafață la expunerea în aer și gaz. Astfel, elucidarea valorilor optime ale $R_{CuO(a)}$ și R_{Cu_2O} (la expunerea în aer) care vor conduce la un răspuns la gaz maximal al acestui tip de senzor este important. În baza analizei anterioare [16], cel mai mare răspuns la gaz se va obține în condiția când rezistența stratului Cu₂O:Zn este mult mai mare decât a stratului CuO:Zn ($R_{CuO(a)} \ll R_{Cu_2O}$). În acest

context, rezistivitatea electrică a stratului Cu₂O:Zn în comparație cu CuO:Zn (figura 2(c-d)) poate explica răspunsul mărit al probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s.

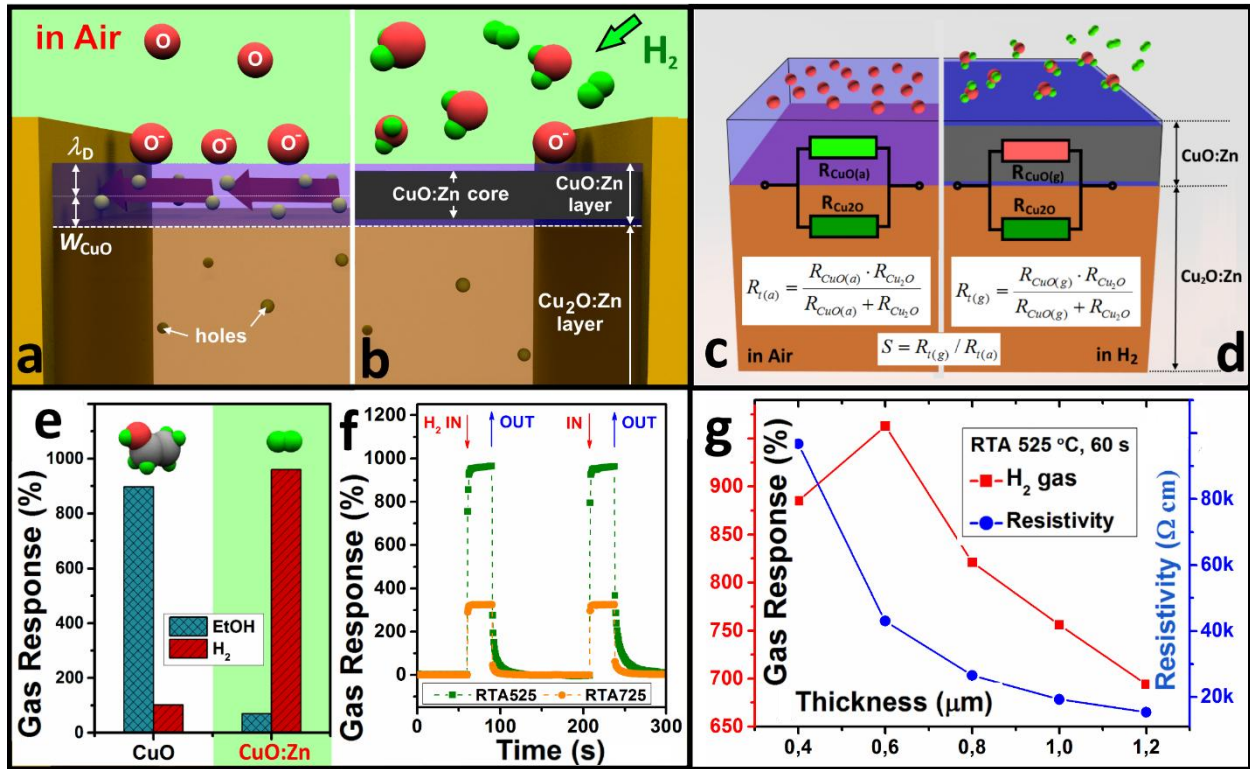


Fig. 2. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a H₂ pentru senzorii cu heterojuncțiuni *p*-CuO:Zn/*p*-Cu₂O:Zn la expunerea în: (a) aer; și (b) gaz de H₂. Curentul va curge prin regiunea îmbogățită cu goluri HAL, iar la expunerea în H₂ regiunea HAL va descrește (b), respectiv curentul va fi mai mic la suprafața CuO:Zn. (c-d) Circuitul electric echivalent al heterojuncțiunii pentru a prezenta expunerea: în aer (c); și la H₂ (d). Ecuația rezistenței totale este prezentată pe desen. Răspunsul comparativ al peliculelor nanostructurate CuO și CuO:Zn: (e) la vapori de etanol-EtOH și H₂; și la 100 ppm H₂ (f). (g) Răspunsurile la 100 ppm gaz de H₂ la 300°C și rezistențele electrice la 300 K ale probelor tratate RTA la 525°C timp de 60 s față de grosimea peliculei, respectiv.

Cea mai eficientă metodă de a modula rezistivitatea electrică a stratului de Cu₂O:Zn este variația grosimii acestuia prin modularea numărului de cicluri în timpul depunerii SCS și RTA. Contactele din aur au fost depuse prin pulverizarea în vid pentru a investiga rezistivitatea electrică și răspunsul la gaz în dependență de grosimea peliculelor nanocristaline. Rezultatele pentru probele tratate RTA la 525°C timp de 60 s sunt prezentate în figura 2(f-g). Datele obținute sunt consistente cu cele raportate în literatură [12]. Lățimea HAL pentru Cu_xO se va calcula conform formulei [16, 17]:

$$\lambda_D = \left(\frac{2\varepsilon_{Cu_xO} q V_s}{q^2 N_{Cu_xO}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

unde : ε_{Cu_xO} - permitivitatea pentru CuO ($x = 1$, $\varepsilon_{CuO} \approx 25$) [18] sau Cu₂O ($x = 2$, $\varepsilon_{CuO} \approx 8.8$) [19], qV_s - înălțimea barierei de potențial datorată adsorbției moleculelor de oxigen, q - sarcina electronului și N_{Cu_xO} - concentrația de goluri pentru CuO ($x = 1$) sau Cu₂O ($x = 2$).

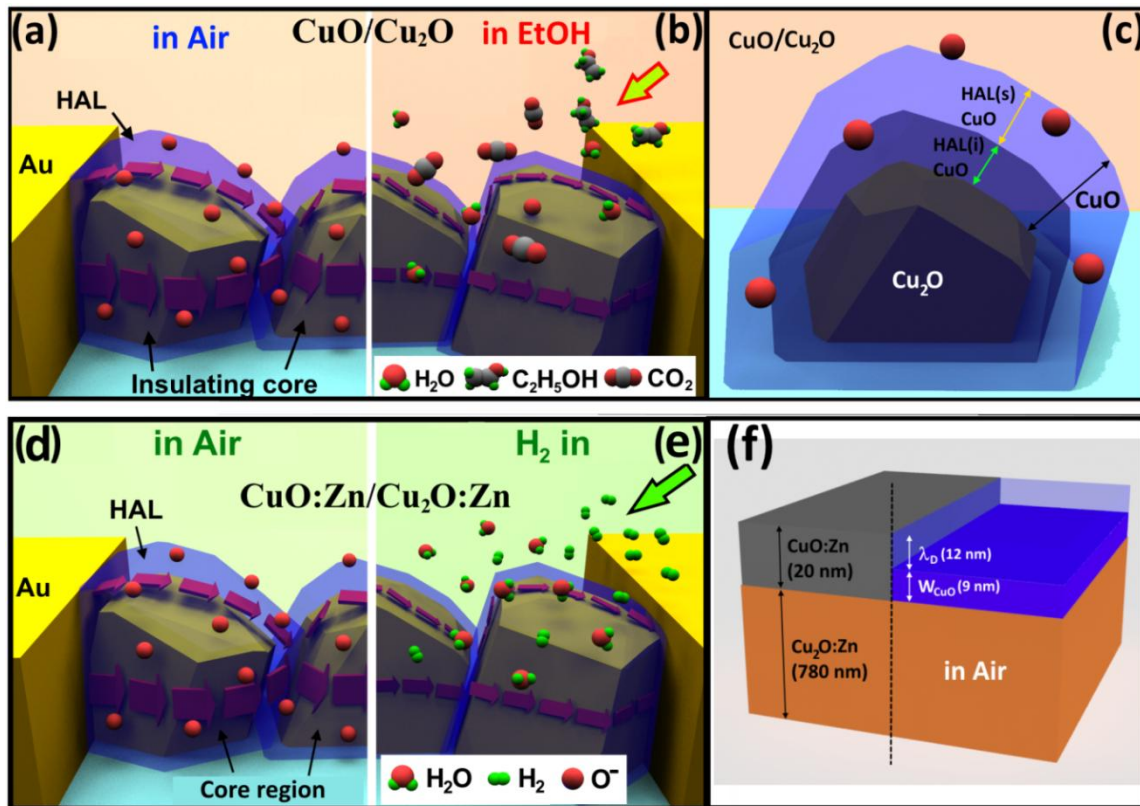


Fig. 3. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a etanolului pentru senzorii în bază de pelicule nanocrystaline de Cu_xO (modelul de ionosorbție). La expunerea în aer atomii de oxigen sunt adsorbiți pe suprafața Cu_xO , iar regiunea HAL este formată (a,d). Curentul va avea curge prin regiunea HAL. La expunerea la etanol (b); sau de H_2 (e) datorită oxidării în CO_2 , H_2O sau a H_2 în H_2O , lățimea regiunii HAL va descrește. (c) În cazul structurii CuO/Cu₂O lățimea regiunii HAL este mai mare datorită golurilor acumulate în la interfață CuO, cauzată de fluxul de goluri din Cu₂O în CuO. Lățimea HAL la suprafață este cauzată de ionosorbția atomilor de oxigen notată ca HAL(s), în timp ce HAL cauzat de transferul golurilor este notată prin HAL(i). (f) Ilustrarea heterojuncțiunii $p-CuO:Zn/p-Cu_2O:Zn$. În partea din stânga sunt regiunile CuO:Zn și Cu₂O:Zn pentru probele tratate RTA la 525°C timp de 60 s. În partea dreaptă este prezentată situația expunerii în aer cu formarea regiunilor HAL la suprafață (λ_D) și la interfață (W_{CuO}), notate cu grosimele estimate.

Concentrația de goluri în peliculele de Cu₂O poate varia într-un domeniu foarte larg, depinzând de metoda de sinteză și tratamentul post-depunere. La temperatura camerei, N_{Cu_2O} poate obține valori de la 10^{15} cm^{-3} pînă la 10^{20} cm^{-3} [20]. Prin calcule mult mai precise și luând în considerare că

temperatura de operare este 300°C se obține $N_{Cu_2O} = 5 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ [20]. În cazul pentru CuO, concentrația de goluri poate varia de la $10^{17} cm^{-3}$ până la $10^{20} cm^{-3}$ [20], și vom asuma că în cazul cercetat avem $N_{CuO} = 10^{19} cm^{-3}$ [16, 17]. Astfel, pentru valori ale V_s de la 0.1 V la 1.0 V, lățimea HAL poate fi estimată de la 4.4 nm până la 14 nm pentru Cu₂O și de la 5.2 nm până la 16.6 nm pentru CuO. Lățimea (W) pentru HAL(i) (din figura 3(c)) s-a calculat folosind formula [16, 17]:

$$W_{CuO} = \left(\frac{2\epsilon_{CuO}\epsilon_{Cu_2O}N_{Cu_2O}V_0}{qN_{CuO}(\epsilon_{CuO}N_{CuO} + \epsilon_{Cu_2O}N_{Cu_2O})} \right)^{1/2} \quad (3)$$

unde : $V_0 = 0.12$ eV [21] - diferența potențialului de contact între Cu₂O și CuO. În rezultat, 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 $qV_s \sim 0.5$ eV). Acestea indică clar importanța elaborării nanoheterojoncțiunilor nonplanare 20 nm-CuO/Cu₂O și 20 nm-CuO:Zn/Cu₂O:Zn pentru senzori de etanol și de H₂.

În **Capitolul 3** Obținerea și cercetarea nanostructurilor de MoO₃ sunt prezentate rezultatele elaborării tehnologiei de sinteză a oxidului de molibden prin oxidare rapidă și cercetării acestuia în calitate de senzor de gaze. Este elaborată o metodă tehnologică nouă care permite obținerea unei cantități mari de micro- și nano-structuri de diferite dimensiuni la temperaturi relativ scăzute și în timpi relativ scurți comparativ cu cele raportate anterior. Pentru obținerea nano-micro curelelor de α -MoO₃ (nedopate) s-a amplasat o tijă de molibden metalic cu o puritate înaltă (99,9%), anterior degresată cu etanol, într-un reactor de cuarț divizat în câteva zone de temperaturi (T1, T2, T3), prin care se trece un flux de vapori de apă. În zona cu temperatura maximală (T2, 700-950°C) are loc reacția între molibdenul metalic și vaporii de apă [10].

Prin intermediul vaporilor oxidul de molibden se transportă în regiunea cu temperatura comparativ scăzută (T1, T3, 450°C) unde are loc depunerea sub formă de nano- și micro-curele de α -MoO₃. Imaginile SEM ale structurilor sintetizate sunt demonstrate în figura 4(a), care arată că MoO₃ obținut prin procesul termic rapid (RTP) are o morfologie de panglici și curele.

Imaginile SEM prezentate 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. Grosimea curelelor variază de la 20 nm la 1 μ m (figura 4(a)) în dependență de regimul tehnologic RTP. Nano- și micro-curelele de α -MoO₃ au o lungime de până la câțiva milimetri și o lățime de ordinul 50–200 nm. 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 α - MoO_3 de la scară nanometrică până la structuri mai mari a fost deja descrisă [22]. Vârful de absorbție al cristalului de volum din α - MoO_3 la temperatura camerei începe cu o creștere ușoară a coeficientului de absorbție pentru ambele polarizări ($E\parallel c$ și $E\perp c$) precum este prezentat în figura 4(b).

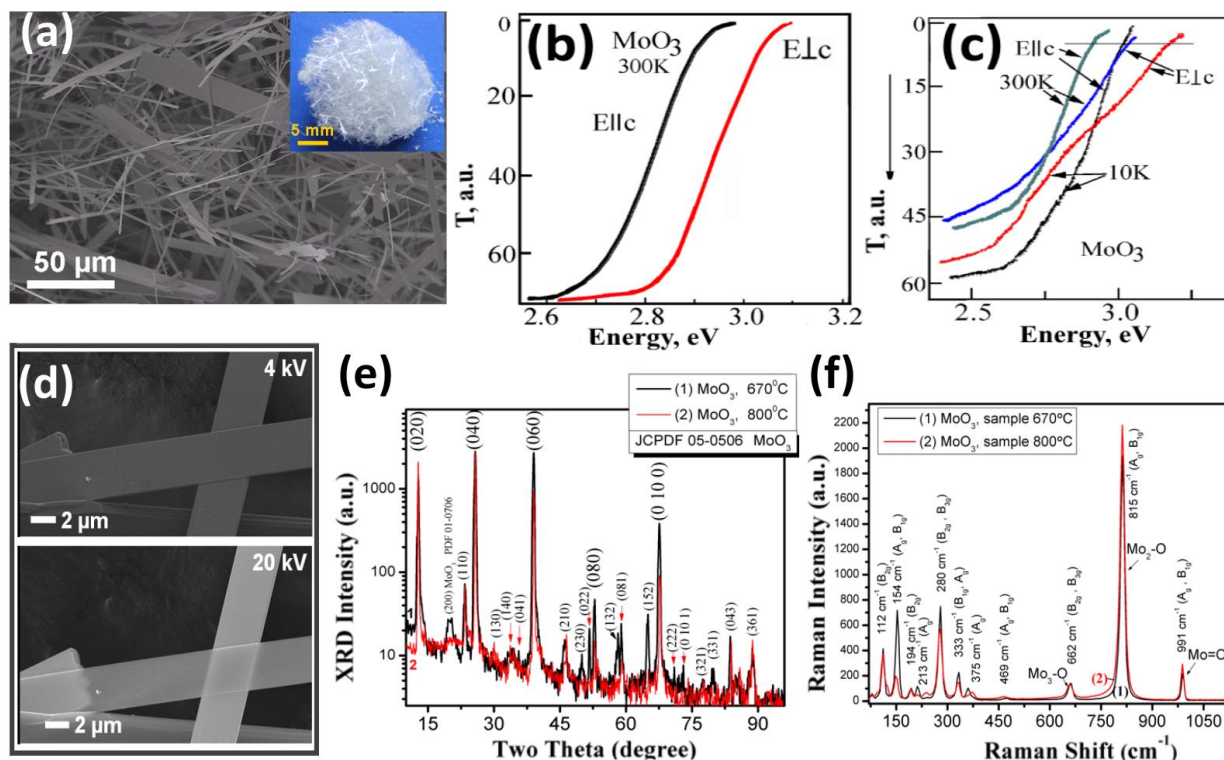


Fig. 4. (a) Imaginile SEM ale α - MoO_3 obținut prin RTP la 670°C. Spectrele de transmisie (T) ale cristalelor de MoO_3 : (b) la 300 K în polarizări $E\parallel c$ și $E\perp c$; (c) cu grosimea 175 μm , la 300 K și la 10 K, respectiv. (d) Aria mărită a curelelor α - MoO_3 la diferite tensiuni de accelerare SEM; (e) Röntgenogramele tipice XRD de la probele de MoO_3 (1-670°C) și (2-800°C). (f) Spectrele micro-Raman ale nano- și micro-curelelor de MoO_3 crescute la 670°C (1) și 800°C (2).

Micșorarea temperaturii duce la deplasarea marginii vârfului de absorbție la lungimi de undă mai scurte, figura 4(c). În intervalul temperaturilor 300-10 K, coeficientul deplasării termice a marginii vârfului de absorbție pentru polarizarea $E\parallel c$ ($\beta=\Delta E/\Delta T$) 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 $E\parallel c$ începe la valori mai mici ale energiei, decât cea pentru $E\perp c$. Despicierea vârfurilor de absorbție la temperatura camerei este de 123 meV, iar la 10 K este de 156 meV. Marginea de absorbție a cristalului de α - MoO_3 în polarizările $E\parallel c$ și $E\perp c$ se intersectează la 300 K și la 10 K. Cristalele de α - MoO_3 aparțin grupei de simetrie D_{2h}^{16} și prin urmare sunt cristale biaxial birefractive, ceea ce și explică intersectarea vârfurilor de absorbție. Conform rezultatelor din figura 4(c) se poate observa

că desplicarea marginii de absorbție este diferită pentru valori relativ mici ale transmisiei ($T \approx 10$ u.a.) în comparație cu valorile coeficientului de transmisie ($T \approx 45$ u.a.) din regiunea mai înaltă. Transparența (figura 4(d)) indusă de tensiunea de accelerare a razei de electroni poate fi lămurită printr-o creștere a volumului de interacțiune a electronilor care se mărește cu creșterea tensiunii de accelerare. Difractogramele de raze-X a probelor (sintetizate la 670°C și 800°C) măsurate la temperatura camerei, prezentate în figura 4(e), demonstrează o coincidență excelentă cu standardele XRD pentru structura ortorombică a $\alpha\text{-MoO}_3$. Difractograma 1 din figura 4(e) (670°C) prezintă faza de $\alpha\text{-MoO}_3$ cu o cantitate mică de $(-203)\text{Mo}_9\text{O}_{26}$, care este o forfecare cristalografică de faze (CS) în acord cu PDF 05-0441. CS este format datorită reducerii termale ale oxidului sau derivată de la MoO_3 total oxidată în timpul RTP la temperaturi joase [10, 23]. Vârful de la $2\theta = 20^\circ$ nu apare la probele sintetizate la 800°C , astfel pot fi detectate doar pentru faze curate de $\alpha\text{-MoO}_3$.

Spectrul micro-Raman al nano- și micro-curelelor de MoO_3 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 4(f) în intervalul $70\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$. În spectru au fost observate 14 vârfuri, iar frecvențele lor, intensitățile relative și gradele de simetrie sunt marcate în grafic și sunt sumarizate în lucrarea [10, 23]. Spectroscopia Raman prevede o informare mai detaliată în ceea ce privește proprietățile vibraționale ale MoO_3 cu modurile Raman după cum urmează [10, 23]:

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

unde A_g , B_{1g} , B_{2g} , și B_{3g} - moduri active, A_u - mod inactiv, iar restul - moduri infraroșu active.

Nano- și micro-curelele de $\alpha\text{-MoO}_3$ pot fi transferate de pe substratul inițial pe substratul de Si acoperit cu SiO_2 , astfel permit să obținem o densitate mai scăzută și o distribuire uniformă a curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$ pe al doilea substrat pentru fabricarea de nanodispozitive (figura 5).

Pentru cercetarea proprietăților senzoriale, senzorul a fost plasat în aparatul de măsurare [6]. Am observat că la temperatura de operare de 180°C , dispozitivul bazat pe o singură nanocurea de MoO_3 demonstrează un răspuns de 10% la vaporii de etanol. Răspunsul este destul de stabil și moderat reversibil la reacția cu vaporii de etanol (figura 5(d)). 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 trebuie luate în considerație [16, 24] morfologia suprafeței stratului de MoO_3 și reacțiile competitive ale speciilor de analit cu stratul de suprafață.

Datorită morfologiei peliculare stratificate pe suprafața $\alpha\text{-MoO}_3$ nu se chemiadsorb specii de oxigen, iar mecanismul de detectare al gazelor are loc în principal prin reacția moleculelor de gaz

cu oxigenul din rețeaua cristalului [16, 24]. Totuși, acest tip de structură joacă un rol important în mecanismul de detectare a gazelor ceea ce facilitează interacțiunea cu moleculele de hidrogen.

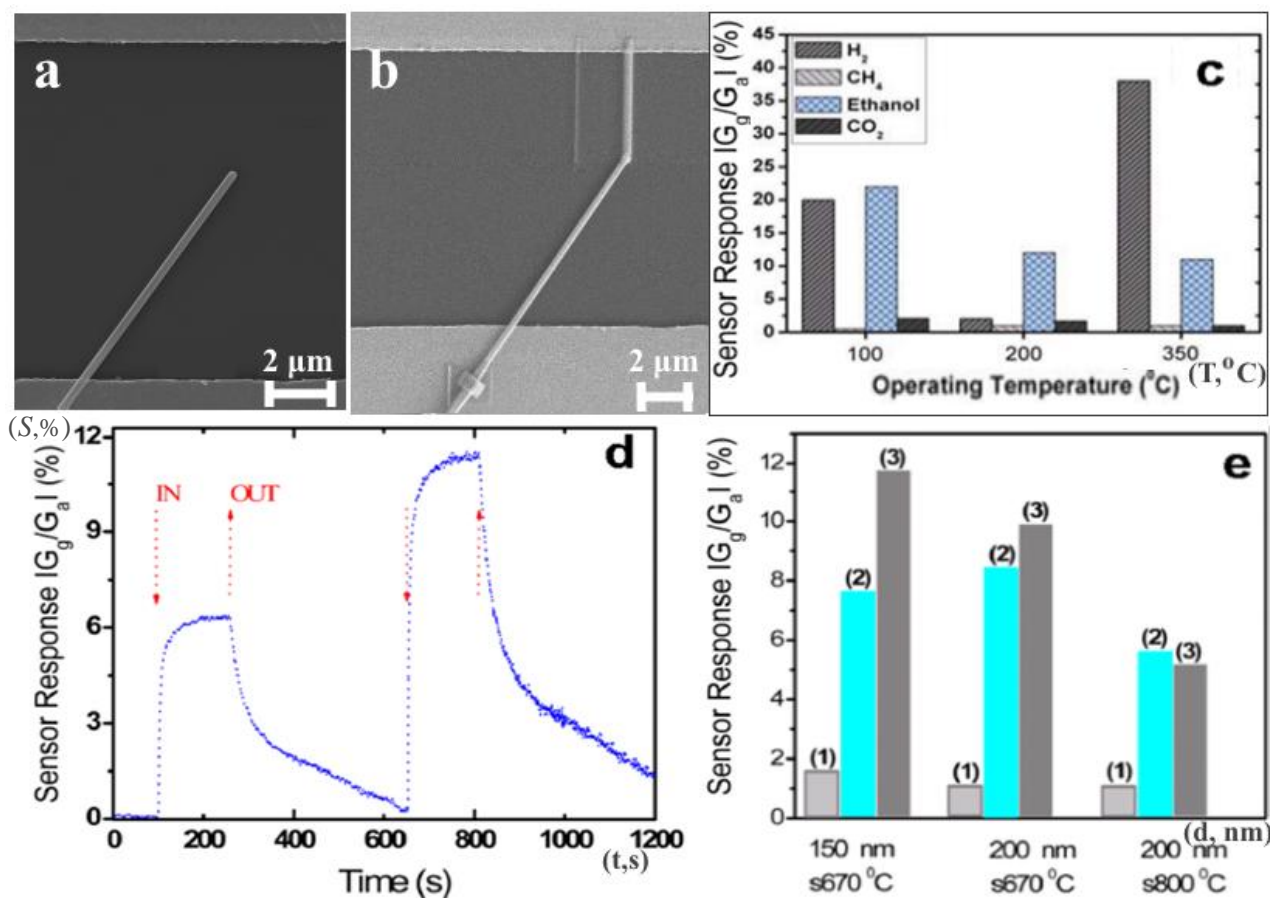


Fig. 5. (a) Imaginea SEM a nanocurelei de MoO₃ pe cipul cu contacte de Au/Cr pe substratul de cuarț pe care a fost fabricat nano-senzorul. (b) O nanocurea de MoO₃ sintetizată la 670°C contactată la ambele capete la contacte externe ca o structură finală de senzor. (c) Răspunsul senzorilor la diferite gaze și diferite temperaturi de operare; (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) Răspunsul la gaz față de: vapori de etanol (3); vapori de metanol (2); și hidrogen (1) la temperatura de operare 180°C al senzorului fabricat pe baza unei singure nanocurele de MoO₃ (crescută la 670°C și la 800°C) cu grosimile indicate pe imagine [3].

De aceea, raportul suprafață la volum poate fi considerat unul din cei mai importanți factori [25]. A fost observat că, prin reducerea la Mo⁵⁺ și Mo⁴⁺ în urma reducerii cu hidrogen, concentrația pe suprafața a Mo⁶⁺ descrește foarte mult [26]. 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 hidrogen molibdenum bronz (H_xMoO₃) și MoO₃ substoechiometric (MoO_{3-x}) [25]. **Figura 6** ilustrează mecanismul fizico-chimic de detectare a hidrogenului în baza generării vacanțelor de oxigen în MoO₃.

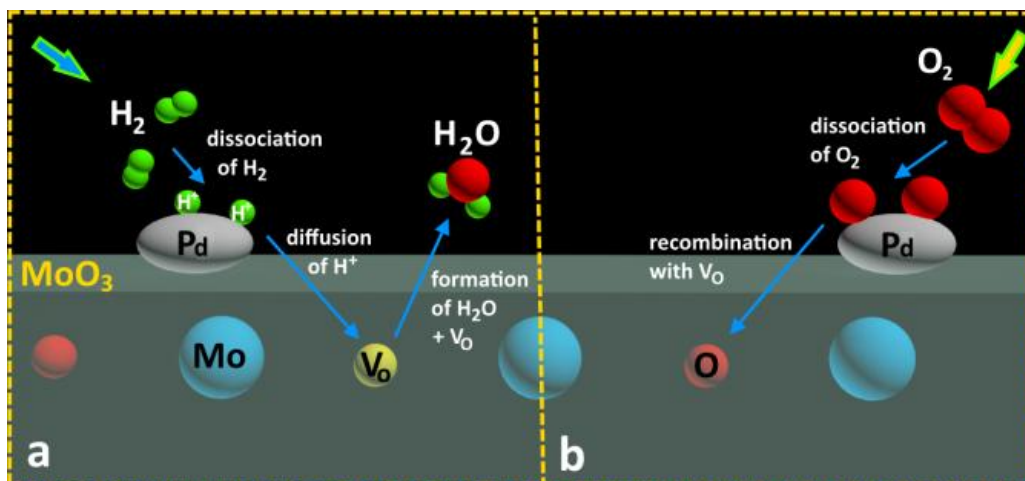


Fig. 6. Ilustrarea mecanismului fizico-chimic de sesizare a H₂ pe baza generării vacanțelor de oxigen: **(a)** în urma expunerii la atmosfera de hidrogen; **(b)** în urma expunerii la aer.

Procesul general de interacțiunea hidrogenului cu α -MoO₃ este descris în teză. Datorită prezenței nanoparticulelor de Pd și a ionilor de H⁺ care interacționează cu atomii de oxigen din rețea are loc formarea grupelor de OH₂ și a structurilor de MoO_{3-x} [25]. Raportul mare al suprafeței/volumului curelelor de α -MoO₃ conduce la mai multe stări catalitice de suprafață create de Pd necesare pentru disocierea moleculelor de H₂ [25]. După cum se poate observa, vacanțele de oxigen (V_O) sunt create în urma formării moleculelor de H₂O, deci prin reacția dată se eliberează electroni liberi, care determină modificarea conductibilității electrice a structurii senzor (figura 6(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 recombinația cu V_O (figura 6(b)) [27]. Recuperarea incompletă a semnalului senzorului a fost observată de mai multe grupuri de cercetare [27]. Acest fenomen se poate atribui acumulării moleculelor de H₂O pe suprafața curelei de α -MoO₃ fapt care duce la scăderea concentrației stărilor existente de suprafață pentru disocierea O₂ [25, 27]. Timpul lent de recuperare poate fi atribuit difuziei mai lente ale atomilor de O în comparație cu ionii de H⁺ [25, 27].

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. Acestea au fost integrate în structuri senzori din un fir cu ajutorul depunerii localizate nelitografice a contactelor din Pt-complex. 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. Incorporarea interstițială a Ag (Ag_i) sau în pozițiile

atomilor de oxigen (Ag_O) nu este eficientă din cauza energiilor mari de formare [28]. Este cunoscut faptul că ionii de Ag acționează ca acceptori în ZnO prin substituția ionilor de Zn^{2+} [6]. În rezultat, concentrația de sarcini donoare (N_D) descrește [6]. Mecanismul de sesizare a iradierii cu UV și prezentarea benzilor energetice ale unui singur nanofir de ZnO și ZnO:Ag sunt ilustrate în Figura 7. 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 [6, 8], care pot acționa ca capcane pentru sarcinile electrice, precum și ca centre de adsorbție [6, 8]. Este cunoscut că reactivitatea de suprafață depinde de defectele de suprafață și de gradul de dopare a ZnO [6, 8, 29]. Deoarece ionii de Ag pot fi ușor oxidați [30] aceștia pot avea rolul de catalizatori pentru ionizarea oxigenului la suprafața nanofirului ZnO [28, 30], 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 7(a,b), prin sfere duble de culoare roșie care captează electronii liberi din nanofir ($\text{O}_{2(g)} + e^- \rightarrow \text{O}_{2(ad)}^-$) în rezultat se creează regiunea sărăcită/epuizată de electroni cu o conductibilitate redusă la suprafață, prezentată prin zonele transparente de culoare albastră în Figura 7, [6, 8]. Lățimile regiunilor sărăcite/epuizate de electroni sunt notate prin L_{ZnO} și $L_{\text{Ag-ZnO}}$ 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 $d_{\text{Ag-ZnO}}$ pentru ZnO:Ag (Figura 7).

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 [8]. De aceea, pentru nanofirele de ZnO:Ag, la suprafață sunt prezente mai multe stări capcane pentru goluri, (Figura 7(b)), iar raportul defectelor de volum și suprafață este mai mic [6, 8, 29], ceea ce conduce la un canal de conducție mult mai îngust.

Precum a fost raportat anterior [6, 29], 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 donatorilor N_D din semiconductorul oxidic prin relația [6, 29]:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon k T}{2\pi q^2 N_D} \right) \quad (5)$$

$$V_S = \frac{2\pi Q_s^2}{\epsilon N_D} \quad (6)$$

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

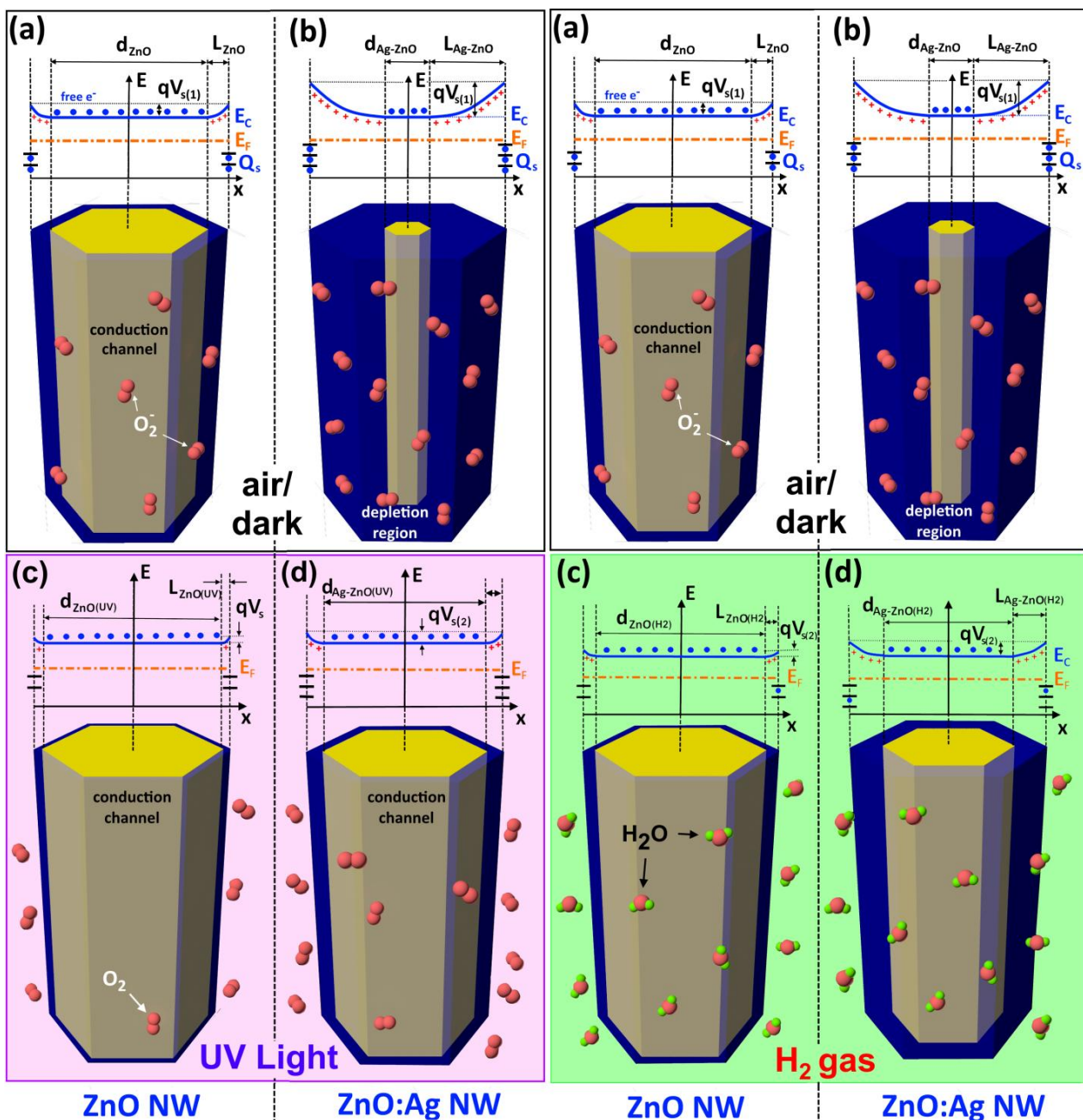


Fig. 7. Ilustrarea mecanismului de sesizare la gaze al unui singur nanofir de ZnO și ZnO:Ag. (a) La expunerea în aer, moleculele de oxigen adsorbite la suprafața nanofirului de ZnO vor duce la formarea regiunii sărăcite de electroni cu lățimea L_{ZnO} . (b) În cazul nanofirului de ZnO:Ag, lățimea regiunii sărăcite 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 eliberarea în nanofir a electronilor în ceea ce va conduce la descreșterea regiunii sărăcite de electroni (c,d).

Datorită formării prin dopare cu Ag a acceptorilor, crește gradul de compensare a concentrației donorilor N_D [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 . În

rezultat, lățimea regiunii sărăcite de electroni L_{Ag-ZnO} s-a mărit ($L_{ZnO} < L_{Ag-ZnO}$), ceea ce duce la un canal de conducție mai îngust pentru firul de ZnO:Ag ($d_{ZnO} > d_{Ag-ZnO}$) (figura 7(b)).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problemele propuse spre cercetare: elaborarea proceselor tehnologice cost-efective de obținere a materialelor oxidice funcționale CuO, α -MoO₃, 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 senzoriale 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 (CuO/Cu₂O cu grosimea straturilor ≈ 20 nm/800 nm) cu un răspuns mai înalt (852%) la vapori de etanol (100 ppm) se recomandă ca după depunerea SCS a peliculelor nanocristaline de Cu₂O să se aplice tratamentul termic rapid RTA în doar 60 s la 525°C. [7, 31]

2. 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 de structuri bi-strat (CuO:Zn/Cu₂O:Zn cu grosimea ≈ 20 nm/600 nm) cu nano-heterojoncțiuni non-planare care fiind integrate în senzori permit detectarea eficientă a gazului de hidrogen (100 ppm) cu o selectivitate înaltă, demonstrând îmbunătățirea răspunsului ($\approx 1000\%$) în cazul straturilor top ultra-subțiri (CuO:Zn de ≈ 20 nm). [32, 33]

3. A fost elaborat procesul tehnologic care permite creșterea localizată a 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 . [34]

4. 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 ~ 0.195 s la temperatura camerei, T=300 K. [34]

5. S-a propus mecanismul fizico-chimic de detecție a H₂ 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. [7, 32, 33]

6. A fost elaborată o tehnologie de sinteză a nano- și micro-curelelor de α -MoO₃ cu o cristalinitate înaltă la temperaturi de 670°C-800°C și rapidă (10-20 min), precum și modificarea

morfologiei structurilor de MoO_3 prin controlul tehnologiei, având lungimea curelelor până la câțiva milimetri, lățimea de 50–5000 nm, iar grosimea de la 20 nm până la 1000 nm în dependență de temperatura procesului cu posibilitatea de transfer pe alte substraturi și manipulare individuală pentru a fabrica micro- și nano-dispozitive. [3, 35]

7. S-a demonstrat posibilitatea obținerii nano- și micro-senzorilor bazați pe structurile individuale 2D de $\alpha\text{-MoO}_3$ (pur și cu Pd-funcționalizat) integrate pe un cip (pastilă). Nanocurele de $\alpha\text{-MoO}_3$ (nanosenzorii) au proprietăți destul de stabile și moderat reversibile la reacția cu vaporii de etanol, iar nano- și micro-curelele de MoO_3 de diferite mărimi demonstrează diferite sensibilități și selectivități la vapori de etanol, vapori de metanol și hidrogen și pot fi controlate prin morfologia lor și temperatura de operare a dispozitivului. [3, 36]

8. Tranzițiile indirecte $R_{v1}\text{-}Y_{c1}$ care au loc la polarizarea $E\parallel c$ sunt mai mici în energie (cu 249 meV) decât energia tranzițiilor $R_{v2}\text{-}Y_{c2}$ care decurg în polarizarea $E\perp c$ a curelelor de $\alpha\text{-MoO}_3$. Alternările în scindarea benzilor pot permite fabricarea micro- și nano-dispozitivelor optoelectronice noi în bază de aceste nano- și micro-panglici de $\alpha\text{-MoO}_3$. [10]

9. S-a demonstrat posibilitatea obținerii nanosenzorilor și microsenzorilor multifuncționali bazați pe structurile individuale de ZnO:Ag care sunt ultra-senzitivi pentru radiația UV și H_2 (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, $T=300$ K). [37]

10. Prin procese tehnologice simple de dispersie, transfer și contactare electrică a fost dezvoltată ruta tehnologică cost-efectivă de integrare a rețelelor din structuri 3D de ZnO în senzori și elaborați senzori pe bază de rețele de tetrapozi din 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). [38]

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* (Cu_2O , CuO , precum și fazelor mixte $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, ≈ 20 nm/800 nm) supuse RTA la 525°C în doar 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, cu conductibilitate de tip-*p*, ($\text{Cu}_2\text{O:Zn}$, CuO:Zn și mixte $\text{CuO:Zn/Cu}_2\text{O:Zn}$, ≈ 20 nm/600 nm) supuse RTA la 525°C timp de 60 s 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 (10 – 100 ppm) la temperatura camerei.

4. Pentru sinteza nanostructurilor de $\alpha\text{-MoO}_3$ se recomandă utilizarea oxidării rapide care permite obținerea unei cantități mari de material la 670°C - 800°C în timp de 10-20 min.

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

6. Pentru fabricarea micro- și nano-dispozitivelor optoelectronice noi în bază de nano- și micro-panglici de α -MoO₃ se recomandă utilizarea alternărilor în scindarea benzilor energetice, care au loc la polarizarea $E||c$ și $E\perp c$.

7. Pentru elaborarea senzorilor de hidrogen capabili să funcționeze la temperatura camerei se recomandă utilizarea firelor (raza de 150 nm) din oxid de zinc dopate cu Ag.

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

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] Ding J., McAvoy T., Cavicchi R., Semancik S. Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, În: Sensors and Actuators B: Chemical, (2001), vol. 77, p. 597-613.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Chai G.Y., Chow L., Lupan O., Rusu E., Stratan G.I., 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.
- [6] Lupan O., Chow L., Pauporté Th., Ono L.K., Cuenya B., Chai G. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor, În: Sensors and Actuators B: Chemical, (2012), vol. 173, p. 772-780.
- [7] Lupan O., **Cretu V.**, Postica V., Ababii N., Polonskyi O., Kaidas V., Schütt F., 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.
- [8] Lupan O. 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Li W., Cheng F., Vapor-transportation preparation and reversible lithium intercalation deintercalation of α -MoO₃ microrods, În: Journal of Physical Chemistry B, (2006), vol. 110, p. 119-124.
- [12] Nair M., Guerrero L., Arenas O., Nair P. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics, În: Applied Surface Science, (1999), vol. 150, p. 143-151.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.

- [16] 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: Chemical*, (2016), vol. 230, p. 832-843.
- [17] Choi S.W., Katoch A., Kim J.H., Kim S. 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.
- [18] Sarkar S., Jana P. K., Chaudhuri B. K., Sakata H. Copper (II) oxide as a giant dielectric material, *În: Applied Physics Letters*, (2006), vol. 89, p. 212905.
- [19] Rakhshani A. E. The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu_2O films, *În: Applied Physics Letters*, (1991), vol. 69, p. 2365-2369.
- [20] Meyer B. K., Polity A., Reppin D., Becker M., Hering P., Klar P. J., Sander Th., Reindl C., Benz J., Eickhoff M., Heiliger C., Bläsing J., Krost A., Shokovets S., Müller C., Ronning C. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices, *În: Phys Status Solidi B*, (2012), vol. 249, p. 1487-1509.
- [21] Huang Q., Xiao X. Highly aligned $Cu_2O/CuO/TiO_2$ core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis, *În: Journal of Materials Chemistry A*, (2013), vol. 1, p. 2418-2425.
- [22] Kalantar-Zadeh K., Tang J., Wang M., Wang K. L., Shailos A., Galatsis K., Kojima R., Strong V., Lech A., Wlodarski W. Synthesis of nanometre-thick MoO_3 sheets, *În: Nanoscale*, (2010), vol. 2, p. 429-433.
- [23] Syrbu N., Stamov I. The superposition of the lattice radiation and reflectivity spectra of MoO_3 and $PbMoO_4$ crystals, *În: Crystal Research and Technology*, (1994), vol. 29, p. 133-148.
- [24] Ilyaskutty N., Kohler H., Trautmann T., Schwotzer M., Pillai V. M. 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.
- [25] Ou J., Campbell J., Yao D., Wlodarski W., Kalantar-Zadeh K. In situ Raman spectroscopy of H_2 gas interaction with layered MoO_3 , *În: Journal of Physical Chemistry C*, (2011), vol. 115, p. 10757-10763.
- [26] Choi J-G, Thompson LT XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides, *În: Applied Surface Science*, (1996), vol. 93, p. 143-149.
- [27] Alsaif M., Balendhran S., Field M., Latham K., Wlodarski W., Ou J. Z., Kalantar-Zadeh K. Two dimensional α - MoO_3 nanoflakes obtained using solvent-assisted grinding and sonication method: Application for H_2 gas sensing, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2014), vol. 192, p. 196-204.
- [28] 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, *În: ACS Applied Materials & Interfaces*, (2015), vol. 7, p. 11871-11880.
- [29] 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: Chemical*, (2010), vol. 144, p. 56-66.
- [30] Zheng Y., Zheng L., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis, *În: Inorganic Chemistry*, (2007), vol. 46, p. 6980-6986.
- [31] **Cretu V.**, Postica V., Mishra A.K., Hoppe M., Tiginyanu I., Mishra Y.K., De Leeuw N. H., Adelung R., Lupan O. 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.
- [32] **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 Nano-crystallite Layers, *În: NAP-2015 Proceedings, Sumy State University*, (2015), vol. 4, nr.2, p. 02NAESP02.
- [33] 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: Chemical*, (2016), vol. 230, p. 832-843.
- [34] 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.
- [35] Brevet de invenție al R. Moldova. nr. 712, (2013) "Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO_3 ", Trofim V., **Cretu V.**, Sontea V., Lupan O.
- [36] Brevet de invenție al R. Moldova. nr. 4347, (2015). Senzor de gaze pe baza de MoO_3 . **Cretu V.**, Trofim V., Sontea V., Lupan O.
- [37] Lupan O., **Cretu V.**, Postica V., Ahmadi M., Cuenya B. R., Chow L., Tiginyanu I., Viana B., Pauporté T., Adelung R. Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response, *În: Sensors and Actuators B: Chemical*, (2016), vol. 223, p. 893-903.

[38] **Cretu V.** Efectele funcționalizării suprafeței nanostructurilor de oxid de zinc asupra performanțelor senzoriale În: Meridian Ingineresc, (2015), vol. 3, p. 76-79.

Lista lucrărilor selecte publicate la tema tezei:

Articole în reviste științifice recenzate:

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 Imp. 8.26)
2. 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 FI: 4.77).
3. 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 FI: 2.772).
4. 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 FI: 4.758)
5. 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)
6. 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.
7. 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, (FI: 4.758)
8. **V. Cretu**, "Efectele funcționalizării suprafeței nanostructurilor de oxid de zinc asupra performanțelor senzoriale" Meridian Ingineresc, categoria C, 2015, 3(58), p. 76-80.
9. **V. Cretu**, "Sinteza nanocristalitelor de CuO:Ag pentru aplicații în senzori de gaze" Akademos, categoria C, 2015, 4(39), p. 33-38.

Participări la foruri științifice internaționale și naționale:

10. **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.
11. **V. Cretu**, 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, NAP-2015. Ukraine. vol. 4, 2015, p. 02NAESP02-1 - 02NAESP02-4.
12. **V. Cretu**, V. Postica, N. Ababii, N. Magariu, V. Sontea, F. Schütt, 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.
13. **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.
14. **V. Cretu**, "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.

Brevete de invenție:

15. Senzor de gaze pe baza de MoO₃, **V. Cretu**, V. Trofim, V. Sontea, O. Lupan. Brevet de invenție al R.Moldova,. Brevet MD nr. 4347, din 2015.04.30.
16. Procedeu de obținere a nanostructurilor de MoO₃, V. Trofim, O. Lupan, **V. Cretu**. Brevet de invenție al R. Moldova. Brevet MD nr. 712, 2013.12.31.

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 senzore. 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 nanoheterojuncțiuni 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-heterojuncțiunilor 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-heterojuncțiunile 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

кандидатской 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 источников. **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 Национальных и 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-мерных 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 чувствительности 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.

CREȚU VASILII

NANOSTRUCTURI DE OXIZI SEMICONDUCTORI CuO, MoO₃

ȘI ZnO PENTRU DETECTAREA GAZELOR

134.03 FIZICA NANOSISTEMELOR ȘI NANOTEHNOLOGII

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

Aprobat spre tipar: 03.03.2017
Hârtie ofset. Tipar RISO
Coli de tipar 2,0.

Formatul hârtiei 60×84 1/16
Tirajul 60 ex.
Comanda nr. 25/7

U.T.M., 2017, MD-2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare, 168.
Editura “Tehnica - UTM”
MD-2068, Chișinău, str. Studenților, 9/9