

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 685.586:621.315.55:620.3(0.43)

MAGARIU NICOLAE

**PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ȘI MODELELE SENZORILOR ÎN BAZA
SEMICONDUCTORILOR OXIDICI NANOMETRICI**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul științific al tezei de doctor în științe inginerești

CHIȘINĂU, 2023

Teza a fost elaborată în cadrul Departamentului „**Microelectronică și Inginerie Biomedicală**”,
Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori a **Universității Tehnice a Moldovei**.
Școala doctorală a Universității Tehnice a Moldovei

Conducător Științific:

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

Referenți oficiali:

CULIUC Leonid academician al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova.

CARAMAN Mihail doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar
Universitatea de Stat din Moldova.

TROFIM Viorel doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

Membri ai Comisiei de Doctorat (CD):

TRONCIU Vasile, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar,
Universitatea Tehnică a Moldovei, *președintele CD*

RAILEAN Serghei, doctor în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a
Moldovei, *secretarul științific al CD*

SIDORENKO Anatolie academician al Academiei de Științe a Moldovei, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii ”D. Ghițu”, Universitatea Tehnică a Moldovei

Susținerea tezei va avea loc la **28.12.2023**, orele **11:00** în ședința Comisiei de Doctorat din cadrul Școlii doctorale a Universității Tehnice a Moldovei (aprobată prin decizia Consiliului Științific din **27.11.2023**, proces-verbal nr. **11**), str. Studenților 9/7, Blocul de studii nr. 3 a UTM, sala 3-414, Chișinău, MD – 2068, Republica Moldova.

Teza de doctor și rezumatul științific pot fi consultate la Biblioteca Tehnico-Științifică a Universității Tehnice a Moldovei (www.utm.md) și pe pagina web a ANACEC (<http://cnaa.acad.md/>).

Rezumatul a fost expediat la „27” Noiembrie 2023

**Secretar științific
al Comisiei de Doctorat,**

 RAILEAN Serghei

Conducător științific
doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar

 LUPAN Oleg

Autor

 MAGARIU Nicolae

© Magariu Nicolae, 2023

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualiatatea temei abordate. Datorită evoluției continue, nanotehnologiile au fost dezvoltate pentru diferite domenii aplicative și sunt utilizate de la industria ușoară pînă la industria de producție a utilajelor pentru multiplele ramuri ale economiei mondiale, de la științele naturii la biomedicină și la diverse aplicații. Odată cu dezvoltarea tehnologiilor au fost elaborate, aplicate un șir de materiale și instrumente ajungându-se să fie implimentate la cea mai mică scară, scara nanometrică. Datorită nanomaterialelor și structurilor dezvoltate rapid de comunitatea științifică internațională, s-a ajuns la o arie de aplicare importantă a acestora, care este tehnologia senzorilor de gaze. Volumul invențiilor la nivel mondial pentru obținerea senzorilor de gaze este într-o creștere continuă. În ultimii ani bugetul alocat pentru studierea senzorilor înregistrează o creștere de la 1,1 miliarde USD în 2021 la 1,5 miliarde USD pînă în 2026, deoarece astăzi senzorii sunt utilizați în toate domeniile industriei mondiale. Printre factorii importanți care duc la creșterea numărului mare de senzori de gaz, putem nominaliza detectarea, ca de exemplu, a hidrogenului, etanolului și a compușilor organici volatili (COV) care sunt o clasă de substanțe chimice care se pot evapora la temperatura ambiantă (presiune de vapori $\geq 0,01$ kPa la 20°C). COV, numărându-se în mii, sunt omniprezenți în mediu și provin dintr-o varietate de surse naturale și antropice. COV-urile includ în principal alcani, alchene, hidrocarburi aromatice, esteri, eteri, cetone, aldehide etc. Aproximativ 30% dintre COV sunt compuși toxici și mirositori conform lui Chen și colab. (2011) [1]. COV-urile pot irita ochii și sistemul respirator superior, iar expunerea de scurtă durată poate provoca dureri de cap, greață, vărsături și slăbiciune a membrelor; în unele cazuri pot apărea convulsii, comă și pierderea memoriei. Câteva tipuri de COV sunt substanțe chimice sintetice, cu un volum mare de producție și sunt utilizate în produse de uz casnic și industriale, inclusiv vopsele, conservanți pentru lemn, spray-uri cu aerosoli, dezinfectanți, substanțe repulsive pentru molii, construcții, materiale și mobilier, echipamente de birou (de exemplu, copiatoare, imprimante, markere și fluide de corecție), consumabile pentru hobby, materiale de artizanat și în producția de cauciuc sintetic, rășină și polimeri, pesticide pentru care în timpul de producere sunt utilizate diferite hidrocarburi. Datorită faptului ca câteva tipuri de COV sunt mutageni, genotoxici, neurotoxici și cancerigeni, studiile au arătat că expunerea la COV crește riscul de a dezvolta diferite boli periculoase [2]. Fumul de tutun și gazele evacuate de automobile conțin sute de tipuri COV [2–8]. Procesarea termică a alimentelor și arderea biomasei pot emite o serie de COV [4]. La fel este cunoscut că solvenții clorurați pot persista sub pământ în soluri și acvifere de mică adâncime timp de zeci de ani și pot polua apele subterane. COV pot pătrunde în mediile subterane prin diferite căi, ca de exemplu: evacuări de la suprafață (tuburi cu scurgeri și deversări), degajări subterane (rezervoare subterane), conducte de canalizare cu scurgeri. Detectarea COV în mediile subterane se bazează pe o varietate de tehnici, însă toate acestea necesită o atenție specială pentru a limita pierderea de compuși volatili în timpul procesului de colectare.

Un domeniu actual în care se utilizează pe larg senzorii de gaz și de compuși COV este biomedicina. Deși mai multe studii au raportat efecte adverse asupra sănătății cauzate de expunerea la COV, evaluarea sarcinilor interne ale corpului a reprezentat o provocare, din cauza lipsei unor metode analitice adecvate. Metodele tradiționale de evaluare a expunerii la COV includ determinarea acestor substanțe chimice în aer, în special în aerul din interior, și calcularea dozei de expunere prin inhalare. Astfel de metode implică mai multe ipoteze legate de scenariile de expunere și incertitudinile asociate acestora. În ultimii ani, măsurarea dozei interne este recunoscută ca o abordare ideală pentru a evalua expunerea umană la COV. Specimenele umane cum ar fi componentele respiratorii, sângele și urina au fost utilizate pentru cuantificarea dozei interne de expunere, iar urme de COV au fost găsite în respirația expirată imediat după expunere. Cu toate acestea, concentrațiile de COV din respirație scad rapid după expunere, ceea ce poate subestima dozele reale de expunere. Deoarece COV pot fi eliberați în sânge înainte de a ajunge la organe, cum ar fi ficatul, evaluarea concentrațiilor lor în sânge poate oferi informații fiabile despre expuneri. Cu toate acestea, colectarea sângelui este o procedură invazivă. COV-urile au timpi de înjumătățire foarte scurți în sânge (de obicei, de ordinul orelor) și se pot evapora rapid în aer în timpul prelevării. Nivelurile sanguine ale COV pot scădea rapid după încetarea expunerii. Detectarea unor mici cantități de vapori de acetonă din respirație, permite controlul glucozei pentru monitorizarea diabetului zaharat [3].

O altă temă actuală la nivel mondial este problema energetică, care are ca scop de a utiliza resurse alternative de energie sau de a folosi combustibili ecologici. Ca combustibili ecologici poate fi utilizarea hidrogenului și a etanolului. Bateriile pe baza litiu-ion (LIB) prezintă un interes din ce în ce mai mare datorită potențialului ridicat de a asigura stocarea eficientă a energiei și durabilitatea mediului de funcționare. Acest tip de baterii sunt utilizate, nu doar în dispozitive portabile cum ar fi calculatoarele personale, telefoanele mobile și altele, dar sunt componente de bază a mașinilor electrice, care au o popularitate tot mai mare de la o zi la alta. Astăzi piața mondială este dominată de bateriile pe baza litiu-ion care datorită avantajelor lor în comparație cu alte sisteme de baterii, cum ar fi capacitatea și tensiunea specifică ridicată, lipsa memoriei, auto-descărcare mică și interval mare pentru temperaturi de operare. Un rol important pentru utilizarea bateriilor este siguranța, iar pentru evitarea producerilor accidentelor și incendiilor care pot duce la consecințe grave, cum ar fi generarea continuă de căldură și a scurgerilor de gaze, care într-un final pot provoca deteriorarea materialelor și aprinderea materialelor combustibile, de aceea este necesar de a mări nivelul siguranței. Siguranța bateriei este determinată de materialele care sunt folosite în timpul de producere. Astfel, explicarea reacțiilor electrochimice ce se produc în timpul procesului de funcționare a bateriilor, a proprietăților materialelor și a reacțiilor secundare care apar în LIB-uri este fundamentală în evaluarea siguranței bateriei electrice. Cei mai importanți factori care controlează reacțiile din interiorul bateriei sunt tensiunea și temperatura. Astfel, obținerea senzorilor de gaze la scară micro- și nanometrică pentru a

acoperi cererile în creștere de pe piața globală necesită și abordări noi în tehnologia de producere, precum și obținerea acestora cu parametri îmbunătățiți sau chiar noi, iar nanostructurile și nanofirele din oxizi semiconductori sunt candidați excelenți pentru a face față acestor provocări și de a oferi soluții reale.

Unul din gazele care se poate elimina în timpul funcționării bateriilor electrice, în urma reacțiilor chimice ce au loc, este hidrogenul (H_2). Strategiile de dezvoltare pentru formarea de orașe inteligente 100% regenerabile sunt de neatins fără sisteme energetice inteligente în care hidrogenul, cu zero emisii de carbon, joacă un rol crucial în atenuarea variabilității producției de stocare a energiei electrice pe termen lung. Fiind un gaz inflamabil incolor, inodor și fără gust, hidrogenul nu poate fi detectat de simțurile umane și, prin urmare, sunt necesare alte mijloace pentru a detecta prezența acestuia și a cuantifica concentrația. Măsurarea rapidă și precisă a concentrației de hidrogen gazos este esențială pentru a alerta asupra formării de amestecuri potențial explozive cu aerul și pentru a ajuta la prevenirea riscului de explozie. De aceea, apare necesitatea de a avea senzori și dispozitive pe baza nanofirelor care permit detectarea hidrogenului chiar la cele mai mici concentrații și la umiditate relativă înaltă. La fel, hidrogenul se consideră a fi un combustibil ecologic ca fiind unul dintre șase combustibili alternativi pentru vehicule și identificat ca o dezvoltare a pieții resurselor energetice [4], deoarece este un gaz cu emisii zero de dioxid de carbon (CO_2), care face parte din categoria gazelor cu efect de seră (GES). Prin urmare, producția, depozitarea și transportul hidrogenului gazos devine foarte riscantă și devine esențială monitorizarea nivelului concentrației de hidrogen gazos pentru a evita orice situații periculoase. Pe lângă faptul că hidrogenul este considerat unul dintre combustibilii alternativi, hidrogenul are o gamă largă de utilizare ca de exemplu în diferite procese de fabricație, cum ar fi procesarea petrolului și producția de amoniac. De asemenea, aplicațiile în medicină se dezvoltă deoarece posedă caracteristici terapeutice, acționând ca un antioxidant, conform multor cercetări anterioare, în principal, pentru că elimină selectiv radicalii hidroxil și crește enzimele antioxidante din corpul uman sau, producția de dispozitive electronice, iar hidrogenul este o componentă vitală care funcționează fie ca reactant, ca captator de O_2 , fie ca gaz purtător [5]. Astfel, este necesar să se analizeze hidrogenul pentru că structura chimică permite elucidarea reactivității sale în multe procese de fabricație. Legătura unică puternică din molecula H_2 este ușor înlocuită cu legături la fel de puternice ale altor elemente. Acest lucru permite hidrogenului să formeze compuși cu o gamă largă de elemente, rezultând în H_2O , peroxid, hidrură, acid, alcalini, compuși organici și mulți alți compuși. Disponibilitatea diferitelor sarcini (H^+ , H_0 , H^-) și dimensiunii în diverși compuși care conțin H rezultă din adăugarea sau îndepărtarea unui electron. În cele mai multe cazuri, hidrogenul molecular acționează ca agent reducător (de exemplu: reacționează cu nemetale sau participă în procesul de producere a unor metale, cum ar fi molibdenul, wolfram, metalele din grupa platinei, germaniul). Aplicațiile pe scară largă ale hidrogenului în producție necesită, de asemenea, disponibilitatea

varietăților senzorilor de hidrogen, în bază de corp solid și sau polimeri, deoarece senzorii dați au mai multe avantaje față de metodele convenționale de detectare a hidrogenului menționate mai sus, inclusiv costul lor mai mic, dimensiunea mai mică și răspunsul mai rapid. Aceste avantaje le fac mai potrivite pentru detectarea portabilă a hidrogenului și într-o gamă largă de aplicații. Astfel de senzori sunt bine stabiliți pentru utilizare în industrie, unde pot fi calibrați în mod regulat și operați de personal instruit. Cu toate acestea, apariția unei economii de hidrogen oferă impulsul pentru producerea de senzori de hidrogen cu costuri reduse, întreținere redusă, ușor de instalat, ușor de utilizat și de precizie, corespunzători pentru utilizarea de către persoane neinstruite într-o varietate de aplicații.

Elaborarea modelelor senzorilor va permite de a simula proprietățile senzoriale folosind softurile moderne și facilita integrarea lor în circuite și aplicații. Astfel, în urma rezultatelor obținute va apărea posibilitatea de a anticipa răspunsurile față de gaze în condiții de laborator.

Importanța problemei abordate. Nanomaterialele și structurile de oxizi individuali, cum ar fi ZnO, Al₂O₃, CuO, TiO₂ și nanofirele de ZnO, au anumite dezavantaje printre care putem menționa: selectivitatea joasă față de un gaz sau mai mulți compuși, degradarea în timp la fel este un dezavantaj, deoarece are loc distrugerea materialelor utilizate la producerea nanostructurilor și/sau influența umidității relative asupra valorii sensibilității [6,7]. Dezavantajele enumerate mai sus au sporit eforturile de a combina diverse metode de producere a senzorilor utilizând astăzi tehnologiile de ultima generație. Se cunoaște că prin diferite abordări și anume: controlul porozității, morfologiei și a grosimii suprafeței diferitor structuri pe baza semiconductorilor oxidici stratificați se poate de a controla selectivitatea și sensibilitatea față de anumiți compuși organici volatili sau gaze.

Utilizarea metodei de depunere atomară ALD a permis posibilitatea obținerii diferitelor tipuri de heterostructuri și anume p-n, n-n și n-p [8]. Ca urmare, pot fi obținuți diferiți senzori care pot detecta diferite tipuri de gaze, de la hidrogen la compuși organici volatili (2-propanol, n-butanol, acetonă) [8–10]. Prin metoda ALD pot fi depuși diferiți oxizi, de ex. NiO sau de tip diferit (p-n) CuO-TiO₂, CuO-ZnO [11,12], astfel, obținându-se structuri și heterojoncțiuni cu proprietăți senzoriale îmbunătățite sau chiar noi.

O altă metodă care permite de a obține structuri noi care pot detecta diverse gaze este de a dopa cu diferite impurități în timpul producerii oxidului, ca de exemplu Fe și alte metale [11,13] sau pulverizarea cu metale nobile, astfel are loc formarea de structuri noi multistrat. În această abordare prin pulverizare cu diferite metale nobile, în dependență de materialul pulverizat se obțin senzori care pot detecta hidrogenul, cât și compuși organici volatili [14,15].

Utilizarea polimerilor la fel devine o metodă eficientă pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale structurilor pe baza ZnO [13], iar îmbinarea metodelor sintezei din soluții chimice, metodei ALD și folosirea unui strat de polimer depus prin pulverizare permite de a obține senzori care pot detecta compuși organici volatili și sunt imuni la umiditatea relativă [13,16].

Elaborarea nanofirelor de ZnO prin electrodepunere și tratament hidrotermal permite detectarea rapidă a hidrogenului și poate duce ca-n viitorul apropiat să se proiecteze nanodispozitive care se vor putea integra în mașinile electrice, pentru a mări siguranța și a evita accidentele create în urma scurgerilor combustibililor sau electroliților din bateriile electrice. Este cunoscut faptul că un automobil poate să ardă doar câteva minute, iar disponibilitatea de a preveni astfel de accidente este primordială [17].

Scopul și obiectivele lucrării. Teza de doctor are ca scop: obținerea structurilor Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/CuO/Cu₂O și Au/TiO₂/CuO/Cu₂O utilizând metodele și tehnologiile cost-eficiente; identificarea nanofirelor și structurilor oxidice multistrat cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H₂) și compuși organici volatili (COV) (2-propanol și etanol); obținerea structurilor stabile în timp și imune la umiditatea relativă; detectarea compușilor din componența bateriilor electrice; elaborarea unor modele a senzorilor pe baza structurilor semiconductoare oxidice.

Obiective de cercetare propuse:

1. Cercetarea proprietăților senzoriale ale nanomaterialelor oxidice obținute:
 - (I) Au/Al₂O₃/ZnO cu diferite grosimi ale oxidului de aluminiu;
 - (II) Au/TiO₂/CuO/Cu₂O cu diferite grosimi ale oxidului de cupru;
 - (III) PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe prin depunerea polimerului PV;
 - (IV) Nanofirele de ZnO crescute la diferite tratamente post-depunere.
2. Determinarea proprietăților fizico-chimice ale acestor structuri de oxizi.
3. Cercetarea proprietăților senzoriale în timp și la umidități relativ înalte.
4. Explicarea mecanismelor de detecție a gazelor și propunerea modelelor senzorilor elaborați.

Ipoteza de cercetare: menținerea stabilității caracteristicilor fizico-chimice pe o perioadă îndelungată, dirijarea sensibilității și selectivității selective, precum și mărirea răspunsului față de compuși organici volatili (COV), H₂ și compușilor din componența bateriilor electrice a structurilor Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/TiO₂/CuO/Cu₂O, a nanofirelor din ZnO tratate hidrotermal și elaborarea modelelor senzorilor din nanomateriale oxidice.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. Prin metoda chimică SCS și ALD au fost obținute structurile Au/Al₂O₃/ZnO cu diferite grosimi ale stratului oxidului de aluminiu (5-18 nm). Utilizând metoda pulverizării cuprului metallic, tratamentului termic și ALD, au fost obținute structurile Au/CuO/Cu₂O și Au/TiO₂/CuO/Cu₂O. Combinarea metodei chimice SCS și pulverizării cuprului metallic și depunerea unui strat de polimer au permis de a obține structuri noi, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe și PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, iar utilizarea diferitor tratamente post-depunere au permis de obține diferiți nanosenzori de ZnO care sunt mai selectivi la gaz.

Cu ajutorul echipamentelor moderne au fost efectuate cercetările: SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS pentru determinarea calității și diferitor caracteristici ale structurilor și

nanofirelor elaborate. Calculele teoriei funcționale a densității (DFT) a structurilor, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz/COV cu suprafața structurilor și nanofirelor, au fost efectuate pentru modelarea mecanismelor de detectare propuse și de a cunoaște efectele și fenomenele care au loc la suprafața și interfața semiconductorilor oxidici obținuți.

A fost demonstrat că în baza structurilor de Au/Al₂O₃/ZnO se pot obține senzori pentru detectarea COV. În cazul structurilor Au/Al₂O₃/ZnO cu grosimea de 15 nm de Al₂O₃ s-a obținut un sensor selectiv la vaporii de 2-propanol, iar în cazul unei pelicule mai subțiri cu grosimea de 10 nm de Al₂O₃ s-a obținut un sensor selectiv la compușii din componența bateriilor electrice. Datorită peliculei de Al₂O₃ care are proprietăți de stabilizare s-au obținut senzori stabili în timp pentru 2-propanol cu menținerea răspunsului constant mai mult de 2 ani, iar în cazul testării compusului C₃H₆O₂ mai mult de 120 de zile. În cazul structurilor Au/CuO/Cu₂O și Au/TiO₂/CuO/Cu₂O s-a demonstrat că sunt selective la diferiți compuși din componența bateriilor electrice. Structurile Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe și polimer PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe sunt selective la vaporii de etanol și H₂, respectiv. Aceste tipuri de structuri permit detectarea vaporilor de etanol și H₂ chiar și la umidități relative înalte, iar în cazul structurilor de PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, răspunsul față de H₂ la umidități relative înalte nu se modifică. Nanofirele în baza oxidului de zinc studiate care au fost obținute electrochimic și tratate hidrotermal au demonstrat că sunt selective la vaporii de hidrogen chiar și la cele mai mici concentrații și cu cei mai mici timpi de răspuns și recuperare.

Problema științifică de cercetare soluționată, constă în obținerea nanofirelor și structurilor multistrat sensibile și cu selectivitate la gaze: (H₂), compuși organici volatili (COV: 2-propanol și etanol) și compușii din componența bateriilor electrice (C₃H₆O₂, C₄H₁₀O₂ și LiPF₆), stabile în timp și la umiditatea relativă înaltă.

Semnificația teoretică are ca scop de a propune și elabora mecanismele fizico-chimice de detectare a gazelor, a COV și a compușilor din componența bateriilor electrice de către structurile obținute pe bază de Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/TiO₂/CuO/Cu₂O și pe baza nanofirelor de ZnO tratate, precum și exemplificarea aplicațiilor pentru detectarea gazelor și a diferitor vapori de COV (2-propanol și etanol) care sunt stabile în timp și răspund chiar și la umidități înalte. Mecanismele de detectare propuse au fost susținute de calculele teoriei funcționale și simulările DFT, ce permit de a simula procesele de interacțiune a gazelor sau vaporilor COV cu suprafața structurilor oxidice.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice obținute au fost utilizate parțial în procesul educativ, la elaborarea tezelor de licență și masterat la departamentul MIB, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori din cadrul UTM. Apoi în baza rezultatelor științifice realizate a fost obținut un certificat de implimentare a rezultatelor și un brevet de invenție la tema tezei.

Tezele științifice înaintate spre susținere:

1. Obținerea structurilor de Au/Al₂O₃/ZnO cu diferite grosimi ale oxidului de aluminiu permite detectarea sensibilă și selectivă la 2-propanol și C₃H₆O₂ cu stabilitate în timp contralate prin diferite grosimi ale peliculei de Al₂O₃;
2. Depunerea nanostratului de TiO₂ peste structurile de CuO/Cu₂O cu diferite grosimi ale oxidului de cupru permite modificarea selectivității de la compusul LiPF₆ la C₄H₁₀O₂ din componența bateriilor electrice și mărirea răspunsului față de C₄H₁₀O₂.
3. Obținerea structurilor de Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe sensibile la cele mai mici concentrații de etanol și C₃H₆O₂, iar depunerea stratului de polimer PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe permite modificarea selectivității la H₂ gaz cu influență minimă a umidității relative înalte asupra proprietăților senzoriale ale acestora;
4. Tratatamentul în vapori de apă a nanofirelor de ZnO permite mărirea răspunsului și selectivității față de H₂ gaz;
5. Modelele senzorilor elaborați vor permite simularea rezultatelor care pot fi obținute în condiții de laborator și facilitarea integrării acestora în dispozitive.

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultatele de bază ale tezei de doctor au fost prezentate la ședințele și seminarele Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori, ale Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei (2017 – 2022); raportate, discutate, apreciate pozitiv și prezentate la 10 conferințe științifice internaționale și naționale, printre care: International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 2018 (Zatoka), 2019 (Odesa), Ukraine; International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME), 2019, International Conference on Electronics, Communications and Computing (ECCO) 2019, 2021, Chișinău, Moldova.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale Republicii Moldova: Proiectul ”Instituțional 45inst-15.817.02.29A” – 1 (2015-2019); Proiectul ”Tineri Cercetători 17-TC-19.80012.50.04A” – 1 (2019); Proiectul ”NATO Science for Peace and Security Programme (SPS) G5634” – 1 (2019-2022), Proiectul Program de Stat 2020-2023 20.80009.5007.09 „Elaborarea și lansarea seriei de nanosateți cu misiuni de cercetare de pe Stația Spațială Internațională, monitorizarea, postoperarea lor și promovarea tehnologiilor spațiale“.

Publicații la tema tezei. Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 18 lucrări științifice, și anume un brevet de invenție al Republicii Moldova; 6 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS de circulație internațională, inclusiv unul cu factor de impact mai mare ca 19 și unul ca prim-autor; 1 articol în revista JES din Registrul Național al revistelor de profil; precum și 10 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale. h-indice = 8 SCI Hirsch index. Numărul de citări internaționale > 160 (conform SCOPUS), total publicații 35.

Volumul și structura tezei. Teza este constituită din introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia din 421 de titluri și 5 anexe. Conține 118 pagini text de bază, 57 figuri și 4 tabele.

Cuvinte-cheie: oxid de zinc, oxid de aluminiu, oxid de cupru, nanotehnologii, structuri, electroliți, senzori de gaze, baterii, semiconductori.

Conținutul de bază al lucrării.

Introducerea unde se descrie actualitatea și importanța temei de cercetare prezintă o analiză actuală a nivelului despre importanța cercetărilor din domeniu, care se efectuează pentru detectarea compușilor organici volatili (COV), necesitatea elaborării senzorilor pentru sursele alternative de energie și descrierea compușilor care pot fi folosiți ca resurse alternative de energie. Sunt prezentate scopul și obiectivele tezei, tezele principale înaintate spre susținere.

În **Capitolul întâi** sunt expuse diferite metode și tehnici de obținere a structurilor și nanofirelor pe bază de oxizi semiconductori, care sunt materialele utilizate și etapele. Se efectuează o sinteză a domeniilor de aplicare a diferitor structuri și nanofire în calitate de senzori, care pot detecta compușii organici volatili și cei din componența bateriilor electrice. Se prezintă care sunt materialele care pot fi folosite la producerea catodilor și anozilor din bateriile electrice, cât și a compușilor care sunt utilizați în bateriile electrice. Sunt prezentate unele calcule și softuri pentru elaborarea modelelor senzorilor.

În **Capitolul 2** sunt descrise metodele de obținere a oxizilor și dispozitivele utilizate la caracterizarea proprietăților structurilor și nanofirelor în bază de oxizi semiconductori; creșterea peliculelor de TiO_2 și Al_2O_3 prin metoda depunerii straturilor atomice, precum și a $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ prin pulverizare și oxidare; depunerea peliculelor nanostructurate de ZnO utilizând metoda sintezei chimice din soluții SCS prin doparea cu diferite impurități cum ar fi Fe; obținerea nanofirelor prin diferite regimuri de tratamente a soluțiilor.

În **Capitolul 3** sunt prezentate rezultatele obținute în urma studierii tuturor proprietăților fizico-chimice pentru aplicații senzoriale ale structurilor de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ și $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ unde au fost cercetate răspunsurile lor față de compuși organici volatili (COV) și cei din componența bateriilor electrice, apoi se demonstrează obținerea diferitor tipuri de senzori.

Structurile de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ depuse prin SCS, ALD și tratate termic au fost examinate cu elipsometria, TEM și HRTEM pentru a determina grosimea stratului pentru acoperirile amorfe de Al_2O_3 care variază de la 5 până la 18 nm. Probele cu grosimea de 5, 7, 10, 12, 15, 18 nm au fost obținute prin metoda ALD după 50, 70, 100, 120, 150, respectiv 180 cicluri de depunere (Figura 1), iar apoi au fost supuse tratamentului termic la 620 °C timp de 40 minute. Nanostructurile de ZnO prezintă o cristalinitate ridicată, ceea ce permite identificarea distinctă a interfeței dintre componentele amorfe și cristaline ale Al_2O_3 și ZnO , dar și măsurători precise ale grosimii învelișului amorf din Al_2O_3 . Micrografiile TEM și HRTEM de înaltă rezoluție sunt prezentate pentru structuri reprezentative de

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ cu 7 și 18 nm de Al_2O_3 în Figura 1a,b pînă și după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 minute, evidențiind planurile (0001) ale rețelei cristaline a ZnO acoperite cu stratul ultrasubțire de Al_2O_3 .

Analiza chimică printr-o scanare de linii EDXS înregistrată pe o structură de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ este prezentată în Figura 1c. În figura dată este confirmată omogenitatea acoperirii cu oxid de aluminiu din jurul nanostructurii. Analiza HRTEM, precum și experimentele extinse de difracție a electronilor în zona selectată (Figura 1d) indică rezistența la cristalizare a oxidului amorf la temperaturi de pînă la 620 °C, avînd în vedere absența reflexiilor dintr-o a doua fază nanocristalină. Însă, nu s-au observat modificări semnificative în grosimea sau omogenitatea straturilor după tratamentul termic al oxidilor. Pentru a determina fiabilitatea procesului ALD care vizează depunerea straturilor de 5-18 nm de Al_2O_3 , grosimile măsurate ale peliculei sunt evaluate statistic și comparate cu diametrul nanostructurii ZnO (Figura 1e) și cu grosimea vizată din Figura 1f. După cum era de așteptat, diagramele de împrăștiere demonstrează o variație mică a grosimilor peliculelor de Al_2O_3 în comparație cu diametrul ZnO .

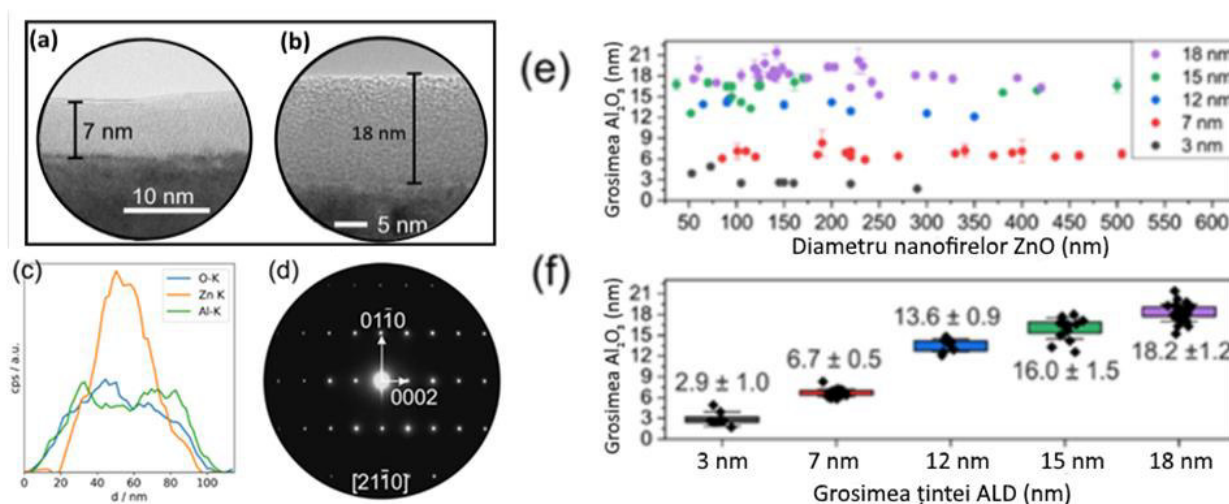


Fig. 1. Imagini TEM ale structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ acoperite cu 7 și 18 nm de oxid de aluminiu. Micrografiile HRTEM prezintă structurile $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ înainte (a) și după (b) tratamentul termic la 620 °C. (c) Analiză chimică prin scanarea liniilor EDXS pe o heterostructură. (d) Modelul de difracție al electronilor al structurii $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ care arată doar reflexii atribuite ZnO . (e) Diagramă de dispersie a grosimii măsurate a acoperirii cu Al_2O_3 față de diametrul ZnO pentru diferite procese ALD și (f) diagrame cu casete care rezumă valorile medii ale grosimii Al_2O_3 față de grosimea vizată.

În figura 2 sunt prezentate imaginile SEM ale structurilor din $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ acoperite cu oxid de aluminiu cu o grosime de 15 nm și ulterior tratate termic la 620 °C timp de 40 minute. Imaginile SEM din Figura 2a prezintă pelicule formate din coloane interconectate care sunt îmbinate pe întreaga suprafață, acestea formează căi favorabile pentru fluxul de current electric prin astfel de probe. Din figurile 2b și 2c, s-a măsurat diametrul mediu (D) al nanocristaliților, care este de aproximativ 300 nm. Abaterrea standard a distribuției diametrului coloanelor a fost raportată în lucrările [18,19]. Măsurătorile SEM afișează forma columnară a nanostructurilor, (Figura 2.c), care se compară bine cu micrografiile în secțiune transversală ale peliculelor columnare raportate anterior [19]. Datorită coloanelor foarte înclinate, care formează o structură de suprafață foarte aspră, fațetele laterale polare sunt expuse în mare măsură, acționând ca centre/site-uri de adsorbție pentru moleculele COV în timpul investigațiilor senzorului. Una dintre aceste fațete active este suprafața nepolară ($10\bar{1}0$), care a fost studiată pe larg pentru aplicațiile de detectare a gazelor [20,21].

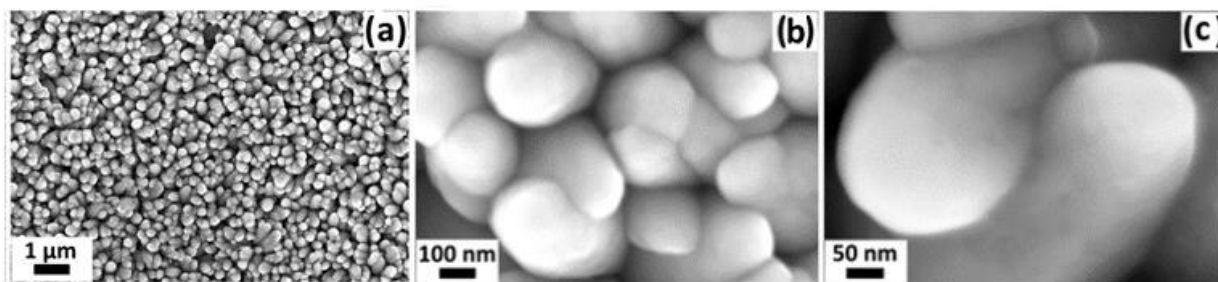


Fig. 2. Imagini SEM la: (a) scară mică; și (b,c) imagini SEM cu mărimi mari ale peliculelor subțiri de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ care conțin un nano-strat de Al_2O_3 cu grosimea de 15 nm supuse tratamentului termic post-depunere la 620 °C timp de 40 de minute.

Evaluarea difracției de raze X (XRD) a fost efectuată pentru a investiga textura structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ crescute prin combinarea abordărilor SCS și ALD. Unghiul 2θ al modelelor XRD variază între 20° și 80° pentru ZnO, pe baza cartelei PDF #36-1451, atât pentru pelicula columnară de ZnO, cât și pentru structura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ cu o grosime a peliculei de Al_2O_3 de 15 nm după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 de minute (Figura 3). Reflexiile hkil semnificative corespund ($10\bar{1}0$), (0002), ($10\bar{1}1$), ($10\bar{1}2$), ($11\bar{2}0$), ($10\bar{1}3$), ($11\bar{2}2$) și ($20\bar{2}1$) planurilor ale ZnO (pdf #36-1452, Zincite syn) la valorile 2θ de 31.7°, 34.3°, 36.2°, 47.5°, 56.6°, 62.65°, 67.9° și 69.1°. În experimentele date nu au fost detectate reflexii asociate cu fazele cristaline de Al_2O_3 . Comparând distribuția intensității reflexiilor ZnO din probele cercetate cu referire la modelele de pulbere XRD de ZnO, am constatat că intensitatea crescută a reflexiilor 0002 indică o anumită textură cristalină a materialului, sugerând că o fracțiune mare de ZnO columnar crește de-a lungul direcției axei paralele cu suprafețele senzorului.

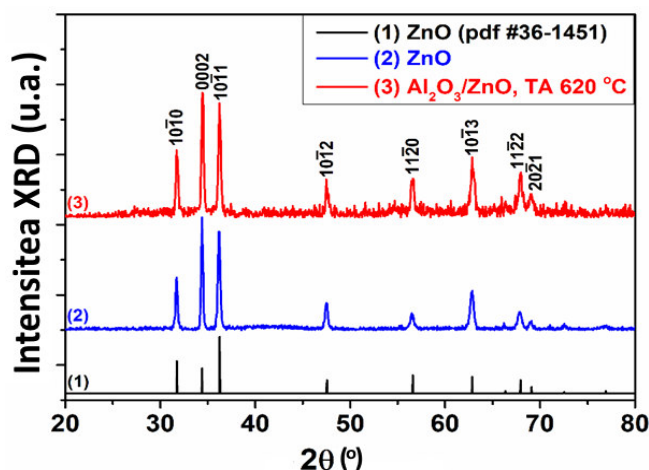


Fig. 3. Difractogramele XRD ale: ZnO pe baza cardului PDF #36-1451 (curba 1); ZnO pur (curba 2); și structuri Al₂O₃/ZnO care conțin un nano-strat de Al₂O₃ cu grosimea de 15 nm după tratamentul termic la 620 °C (curba 3).

Spectrul micro-Raman la temperatura camerei al structurilor Al₂O₃/ZnO cu grosimea peliculei de Al₂O₃ de 15 nm după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 minute este prezentat în Figura 4a. Maximele de intensitate ridicată la 100 și 437 cm⁻¹ pot fi atribuite modurilor E_{2(jos)} și E_{2(înalt)} ale oxidului de zinc [22,23]. Vârfurile suplimentare la 210, 331, 384, 407, 570 și 580 cm⁻¹ pot fi atribuite modului 2E_{2(jos)} de ordinul doi E_{2(jos)}- E_{2(înalt)}, împrăștiere multifon, A₁(TO), E₁(Modurile TO), A₁(LO) și E₁(LO) (suprapunere) ale oxidului de zinc, respectiv [18,23,24].

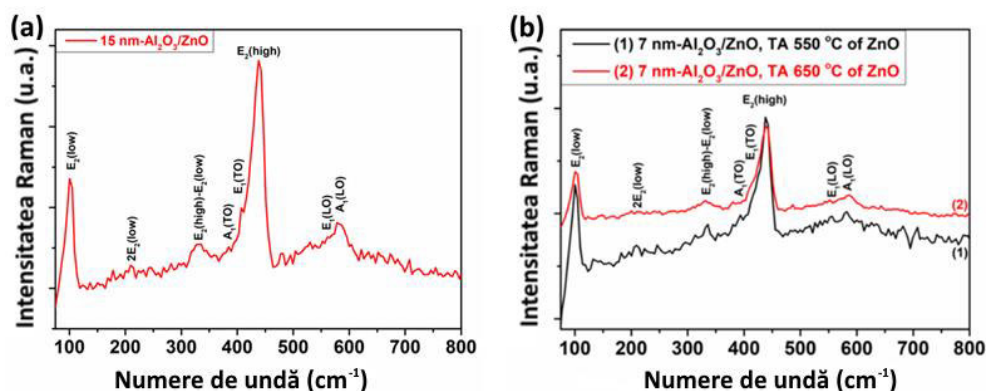


Fig 4. (a) Spectrul micro-Raman la temperatura camerei al structurilor de Al₂O₃/ZnO tratate care conțin un nano-strat de Al₂O₃ cu grosimea de 15 nm. (b) Spectrele Micro-Raman ale structurilor de Al₂O₃/ZnO după tratamentul termic al stratului de bază de ZnO la 550 °C (curba 1) și 650 °C (curba 2), urmată de tratamentul termic la 620 °C timp de 40 de minute după depunerea Al₂O₃ cu grosimea de 7 nm pe suprafață.

Spectrul Raman al structurilor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ după tratamentul termic al peliculelor nanostructurate de ZnO la 550 și 650 °C și acoperirea lor cu un strat ultrasubțire de Al_2O_3 cu grosimea de 7 nm, urmat de tratamentul termic la 620 °C timp de 40 min este prezentat în Figura 4b. Nu au fost detectate vârfuri asociate cu fazele cristaline ale Al_2O_3 , ceea ce indică faptul că nanomaterialul expus este un strat de oxid de aluminiu amorf.

Performanțele la detectarea COV ale structurilor de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ cu diferite grosimi ale stratului de Al_2O_3 variind de la 5-18 nm au fost cercetate pentru mai multe gaze, inclusiv hidrogen, n-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac, la temperatura de operare de 350 °C, așa cum este prezentat în figura 5a. Valorile măsurate indică faptul că grosimile peliculei de Al_2O_3 de 12-15 nm în stratul superior produc cel mai mare răspuns și cea mai mare selectivitate față de vaporii de 2-propanol. Cea mai mică valoare de răspuns la 2-propanol este de 284%, care a fost observată pentru senzorul care conține un strat ultrasubțire de Al_2O_3 cu grosimea de doar 5 nm, în timp ce răspunsul cel mai mare față de 2-propanol, cu valoarea de 2000%, este atins pentru senzorul care conține stratul din oxid de aluminiu cu o grosime de 15 nm.

Pentru a oferi mai multe perspective asupra proprietăților structurii senzorului cu stratul subțire cu grosimea de 15 nm de Al_2O_3 depus uniform peste nanostructurile de ZnO și pentru a compara performanța acestuia cu senzorii din ZnO netratate, am studiat și răspunsul la gazele cu o concentrație de 100 ppm la diverse temperaturi de operare. Figura 5b afișează răspunsul la vaporii de 2-propanol, care are loc la temperaturi de funcționare/operare egale cu și peste 200 °C, unde valoarea răspunsului este cea mai scăzută la aproximativ 20%. Mărirea temperaturii de operare duce la o creștere a răspunsului, care atinge valoarea de aproximativ 2000% la temperatura de operare de 350 °C. Totodată, a fost cercetat efectul umidității relative asupra răspunsului 2-propanol la temperatura de operare de 350 °C pentru senzorii de ZnO și structura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ cu grosimea de 15 nm pentru Al_2O_3 (Figura 6b).

Răspunsul la gaz al senzorului acoperit scade drastic cu un factor de 10 la 40% la umiditatea relativă. În comparație cu ZnO pur, este evident că stratul de Al_2O_3 protejează pelicula de ZnO împotriva influenței umidității, asigurând un răspuns ridicat la gaz. Figura 5b indică, de asemenea, răspunsul la alte gaze, cum ar fi hidrogenul și etanolul, care pot fi detectate la temperatura de operare la 200 °C, în timp ce răspunsul față de vaporii de acetonă apare începând cu temperatura de operare de 250 °C. Figura 5c reprezintă răspunsul dinamic ale senzorului care se recuperează complet la temperatura de operare de 350 °C după oprirea fluxului fiecăruia dintre gazele testate: hidrogen, etanol, 2-propanol, n-butanol, și acetonă, cu o concentrație fiecare de 100 ppm.

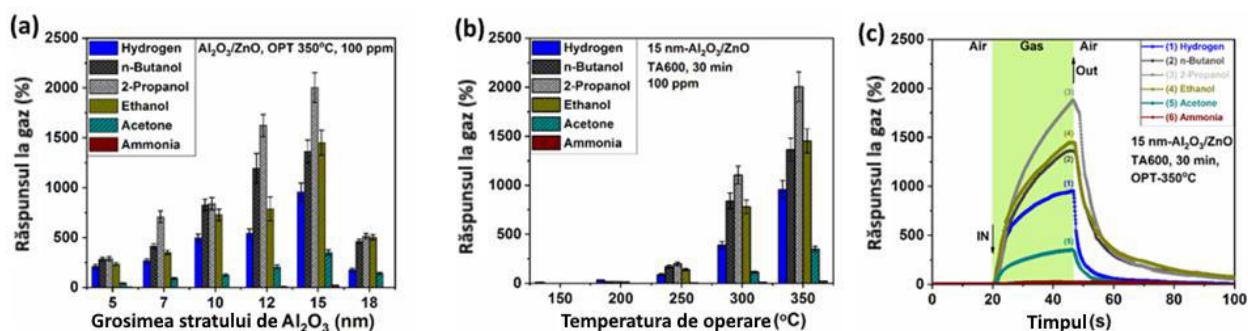


Fig. 5 (a) Răspunsul în funcție de grosimea stratului de Al₂O₃ (5, 7, 10, 12, 15, 18 nm). (b) Răspunsul față de temperaturile de operare, (c) răspunsuri dinamice ale structurilor de Au/Al₂O₃/ZnO care conține un nano-strat de Al₂O₃ cu o grosime de 15 nm.

Răspunsul structurilor Au/Al₂O₃/ZnO cu o grosime de 15 nm a oxidului de aluminiu a fost măsurat pe parcursul a doi ani. Figura 6a indică că răspunsul este în esență același, chiar și după o perioadă atât de lungă de timp, ceea ce este foarte important pentru utilizarea senzorilor de gaz în aplicații de siguranță. Pentru acoperiri mai groase, valorile răspunsului la gaz scad drastic, deoarece 15 nm este grosimea maximă a stratului superior de Al₂O₃, care încă permite stratului inferior de ZnO al heterostructurii să participe la mecanismul de detectare a 2-propanolului [25]. Influența grosimii stratului de Al₂O₃ asupra valorii răspunsului la gaz poate fi explicată prin rezistența electrică inițială a structurii Al₂O₃/ZnO. Figura 6c indică rezistența inițială a structurii Al₂O₃/ZnO, care depinde proporțional de grosimea stratului superior de Al₂O₃. Figura 3.6c indică că pe măsură ce grosimea stratului de Al₂O₃ crește, crește și rezistența electrică inițială a structurii. Cea mai mică valoare a rezistenței a fost obținută pentru structura cu un strat de suprafață cu grosimea de 5 nm, iar cea mai mare rezistență a fost obținută pentru stratul cu grosimea de 18 nm. La aplicarea vaporilor de 2-propanol, au fost observate răspunsuri diferite în funcție de grosimea peliculelor de Al₂O₃ depuse peste peliculele nanostructurate de ZnO. Cel mai mare răspuns la gaz de ~2000 % a fost obținut pentru o grosime optimă de 15 nm. Senzorii cu o grosime mai mică sau una mai mare a stratului de Al₂O₃ au răspunsuri mai mici, pentru grosimea 5 nm Al₂O₃ s-a obținut răspunsul de ~250 %, iar la grosimea de 18 nm a stratului de Al₂O₃ răspunsul este ~500 % față de vaporii de 2-propanol. Reacția gazului cu structura prezintă un comportament semiconductor de tip n, ceea ce înseamnă că rezistența electrică la acțiunea gazului se micșorează și interfața cu ZnO participă la procesul de detectare [26]. La grosimea de 5 nm a stratului superficial, rezistența electrică a heterojuncțiunii din oxid de aluminiu/oxid de zinc este cea mai scăzută, ceea ce înseamnă că senzorul are doar o concentrație mică de electroni disponibili pentru a participa la detectarea vaporilor de 2-propanol [26]. Pe măsură ce grosimea oxidului de aluminiu crește, la fel crește și numărul de electroni implicați în mecanismul de detectare a vaporilor de 2-propanol [25].

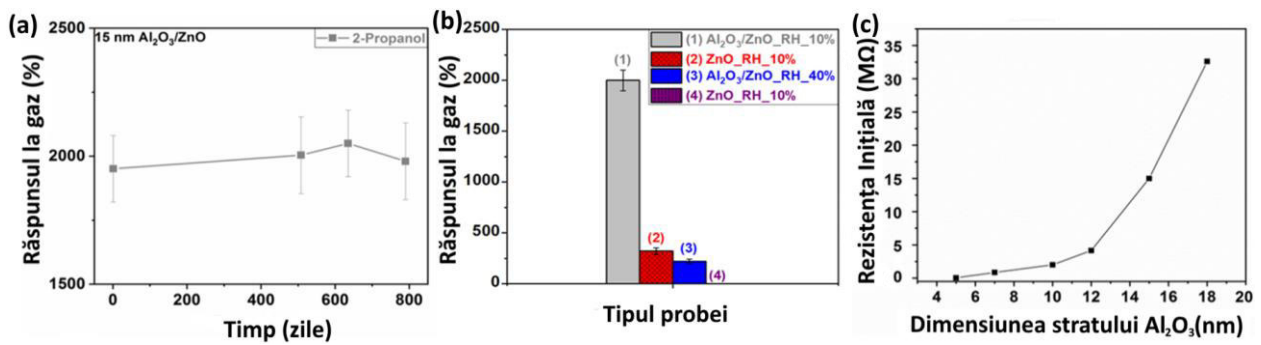


Fig. 6. (a) Variația răspunsului la vaporii de 2-propanol în timp pentru structurile de Au/15 nm- Al₂O₃/ZnO. (b) Influența umidității relative asupra răspunsului la 2-propanol la diferite valori ale umidității relative pentru peliculele nanostructurate de ZnO și structurile Au/Al₂O₃/ZnO. (c) Rezistența electrică inițială a structurii Au/Al₂O₃/ZnO în funcție de grosimea stratului de Al₂O₃.

Mecanismele de detectare a structurilor în baza oxizilor semiconductori are la baza sa efectele fizico-chimice petrecute la suprafața acestora.

Oxidul de aluminiu (Al₂O₃), care este cunoscut pentru proprietățile sale excelente de pasivare a suprafeței [27], cu un număr de lungimi de benzi interzise, în funcție de polimorful metastabil particular, inclusiv γ , η , δ , θ și χ [28]. Zou și colab. [29] au demonstrat că învelișul amorf de oxid de aluminiu alterează conductivitatea structurii compozite Al₂O₃/WO₃, ceea ce duce la o creștere a numărului de reacții catalitice care au loc la suprafață, unde sunt adsorbite speciile de oxigen O²⁻, O₂⁻ și O⁻ [29–31].

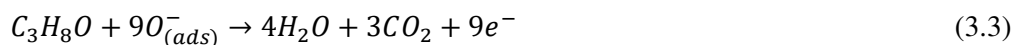
În publicațiile anterioare [32,33] se arată că Al₂O₃ disociază conform următoarei relații:



Structura Au/Al₂O₃/ZnO a fost obținută prin combinarea metodei SCS cu tehnologia ALD. Regiunea de interfață sau joncțiunea formată între acești doi oxizi semiconductori joacă un rol important în mecanismul de detectare a gazului. Adsorbția oxigenului din atmosferă la suprafața heterojoncțiunii duce la un transfer de electroni din banda de conducție către diferitele specii de oxigen (O²⁻, O⁻, O₂⁻) formate la suprafața [34]. Îndepărtarea acestor specii de oxigen duce la instalarea sarcinii spațiale la suprafața structurii. Expunerea structurilor la COV și alte gaze de test declanșează diverse reacții la suprafață, iar în rezultat au loc reacții de dehidrogenare și formare a diferite specii de oxigen. Mecanismul [35] general acceptat pentru detectarea gazelor și a COV folosind dispozitive pe bază de oxid de zinc (ZnO), implică reacții de adsorbție și desorbție care determină adsorbția oxigenului (O²⁻) în urma extragerii unui electron e⁻ din oxidul semiconductor. Acest proces poate fi reprezentat astfel [35]:



Speciile de oxigen $O_{(ads)}$ care se formează pe suprafața oxidului de zinc atunci când senzorul este expus la aer interacționează cu vaporii de 2-propanol (C_3H_8O) de test, aplicați conform relației:



Putem observa din ecuația (3.3) că numărul de electroni crește în stratul de acumulare după ce se formează H_2O și CO_2 , iar ca rezultat, crește curentul electric ce poate fi detectat prin structură [23].

Conform literaturii, Al_2O_3 disociază în Al^{3+} , specii de oxigen și electroni liberi, care catalizează eficient reacțiile de dehidrogenare de pe suprafața structurilor și sunt responsabile pentru răspunsul ridicat la gazul 2-propanol, după cum au menționat Zou și colab.[29].

Structurile $Au/Al_2O_3/ZnO$ au fost testate la detectarea compușilor volatili din componența bateriilor electrice. În figura 7a este prezentat răspunsul la compușii $C_3H_6O_2$, $C_4H_{10}O_2$, E1 și LP30 (100 ppm) ale structurilor $Au/Al_2O_3/ZnO$ pentru diferite grosimi de 5, 7, 10, 12, 15 nm ale peliculelor de Al_2O_3 la temperatura de operare de 350 °C. Se observă o sensibilitate și selectivitate pentru $C_3H_6O_2$ pentru toate grosimile stratului de Al_2O_3 . Structura care conține stratul de 10 nm prezentând în general cel mai mare răspuns de ~25%.

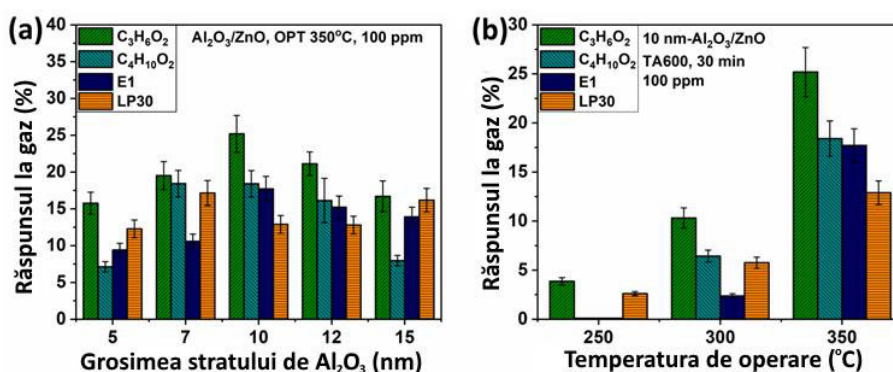


Fig. 7. (a) Răspunsul structurii Au/Al₂O₃/ZnO în funcție de diferite grosimi de 5, 7, 10, 12, 15 nm a stratului de Al₂O₃. (b) Răspunsul față de temperaturile de operare a setului de probe de Au/Al₂O₃/ZnO care conține stratul de 10 nm de Al₂O₃ după tratamentul termic (TA) la 600 °C timp de 30 de minute.

Figura 7b indică faptul că temperatura de operare joacă un rol important asupra valorii răspunsului, care crește pentru 100 ppm de $C_3H_6O_2$, $C_4H_{10}O_2$, E1 și LP30 cu temperatura. La temperatura de operare de 250 °C, există răspuns numai pentru vaporii de $C_3H_6O_2$ și LP30 cu valori de ~4% și de ~3%, respectiv. Cu toate acestea, prin mărirea temperaturii de operare la 300 °C, apare un răspuns pentru toți vaporii cu selectivitate înaltă pentru $C_3H_6O_2$ cu valoarea de ~10% și pentru $C_4H_{10}O_2$ cu valoarea de ~6%. Prin mărirea temperaturii de operare cu 50 °C, până la valoarea de 350 °C, s-a constatat că răspunsul la toți vaporii crește, în timp ce selectivitatea rămâne aceeași pentru vaporii de $C_3H_6O_2$.

Selectivitatea și răspunsul la vaporii de $C_3H_6O_2$ au fost cercetate la o concentrație de 100 ppm, care a prezentat cel mai mare răspuns pentru structurile de Al_2O_3/ZnO cu grosimea de 10 nm a stratului de acoperire din Al_2O_3 . Ulterior, măsurătorile răspunsului la gaz au fost efectuate la diferite concentrații de vapori de $C_3H_6O_2$ (1, 5, 10, 100, 500 și 1000 ppm), care sunt prezentate în Figura 8a. Cel mai mare răspuns de ~58% a fost detectat la concentrația de vapori de doar 5 ppm de $C_3H_6O_2$. Cu mărirea concentrației vaporilor de $C_3H_6O_2$ se observă o micșorare a răspunsului gazului, și ajungând la valoarea de ~24% la cea mai mare concentrație de 1000 ppm. Această scădere este posibilă datorită saturației suprafeței cu specii adsorbite. Figura 8b ilustrează răspunsul dinamic la vaporii de $C_3H_6O_2$ cu diferite concentrații de la care s-au calculat timpii de răspuns și timpii de recuperare. Timpii de răspuns τ_r sunt 21.74, 21.91 și 10.29 s, iar timpii de recuperare τ_d sunt >50.2, >50 și 23.8 s pentru concentrațiile de vapori de 5, 10 și 100 ppm, respectiv. Figura 8b prezintă că la concentrațiile de 5 și 10 ppm are loc o recuperare parțială, dar la concentrația de 100 ppm are loc o recuperare totală după oprirea furnizării vaporilor de test. Figura 8c arată variația răspunsului la 5 ppm de vapori de $C_3H_6O_2$ în timp pentru structura care conține stratul de 10 nm de Al_2O_3 , unde putem observa că răspunsul rămâne aproximativ constant datorită stratului de Al_2O_3 de pe suprafața heterostructurii elaborate și cercetate.

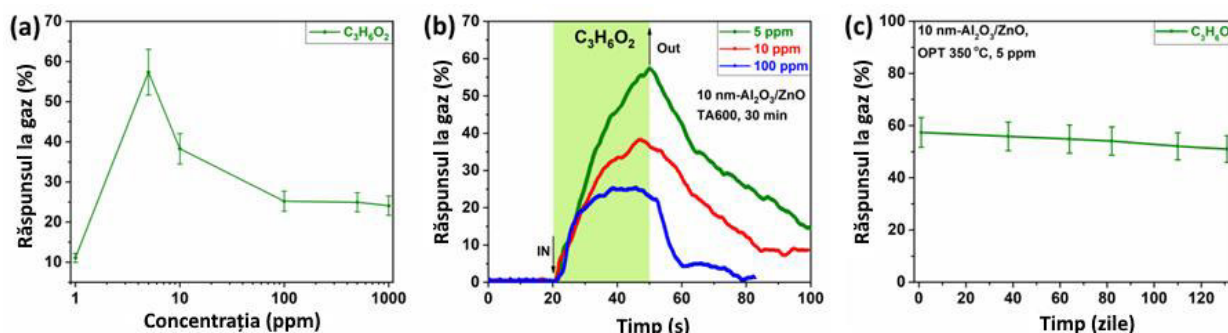
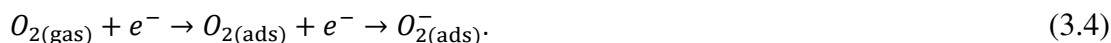


Fig. 8 (a) Răspunsul probelor de $Au/Al_2O_3/ZnO$ la diferite concentrații de $C_3H_6O_2$ (cu o grosime de 10 nm a stratului de Al_2O_3 și tratate termic la 600 °C timp de 30 min). (b) Răspunsuri dinamice la concentrații de 5, 10 și 100 ppm ale probei de $Au/Al_2O_3/ZnO$ cu o grosime de 10 nm a stratului de Al_2O_3 tratate termic (TA) la 600 °C timp de 30 minute. (c) Variația răspunsului la 5 ppm de vapori de $C_3H_6O_2$ în timp pentru proba care are stratul superficial de 10 nm de Al_2O_3 peste peliculele columnare de ZnO nanostructurat.

Mecanismul de detectare pentru compușii volatili din componența bateriilor electrice este propus în continuare.

Heterojuncțiunile bazate pe oxizi metalici pot produce proprietăți noi, cum ar fi o sensibilitate și selectivitate îmbunătățite, așa cum a fost raportat în studiile anterioare [18,36]. Unul dintre

principalele motive pentru acest comportament este interfața sau joncțiunea dintre doi oxizi metalici semiconductori, care joacă un rol important în detectarea gazelor, datorită adsorbției oxigenului atmosferic la suprafața heterojoncțiunii. În cazul structurilor din oxid de zinc (ZnO), aceasta duce la transferul de electroni de la suprafețele oxidului către o anumită specie de oxigen (O^{2-} , O^- , O_2^-) formată la suprafață [36,37], conform reacției:



În cazul oxidului de aluminiu (Al_2O_3), acesta poate duce la disociere [32,33] conform reacției:



La expunerea gazului 1,3-dioxolane, din cauza prezenței speciilor de oxigen la suprafață are loc formarea unei regiuni de epuizare cu conductivitate scăzută la suprafață și în rezultat se îngustează canalele curentului din structura Au/ Al_2O_3 /ZnO. Astfel, moleculele dioxolanului pot interacționa cu ionii de oxigen de la suprafață. Procesul dat poate fi descris utilizând următoarea reacție chimică [38,39]:



Reacția (3.6) arată că o creștere a numărului de electroni duce la o creștere a curentului electric care circulă prin heterostructură, explicând sensibilitatea mare obținută pentru vaporii de $C_3H_6O_2$.

Selectivitatea înaltă față de 1,3-dioxolane a structurii Au/ Al_2O_3 /ZnO cu grosimea oxidului Al_2O_3 de 10 nm poate fi explicată și prin efectul schimbării lungimii Debye pentru ZnO [40–42] care se poate calcula folosind relația de mai jos:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{q^2 n_c}} \quad (3.7)$$

unde ϵ , k , T , q și n_c sunt constanta dielectrică statică, constanta lui Boltzmann, temperatura absolută, sarcina electrică și concentrația purtătorilor de sarcini, respectiv.

Se cunoaște că lungimea Debye pentru semiconductorii de tip n poate fi controlată prin concentrația impurităților donoare din interiorul rețelei cristaline. Printre atomii care pot controla lungimea Debye se enumeră și Al^{3+} [43]. Astfel ionii de Al^{3+} care se obțin în urma ecuației (3.5) permit controlul lungimii Debye pentru ZnO. În acest caz s-a obținut că grosimea de 10 nm a oxidului de aluminiu (Al_2O_3) este egală cu lungimea Debye și s-a format o regiune epuizată de electroni și în rezultat are loc o modificare mare a rezistenței electrice la aplicarea gazului cercetat, rezultând un răspuns înalt. Cu mărirea stratului oxidului de aluminiu mai mare de 10 nm, are loc modificarea lungimii Debye și-n rezultat se obține că regiunea epuizată de electroni este mică, deci în consecință are loc o modificare mică a rezistenței la aplicarea gazului și totodată avem și un răspuns mai mic.

Astfel putem menționa că selectivitatea înaltă pentru 1,3-dioxolane a structurii Au/Al₂O₃/ZnO se poate explica în felul următor:

În cazul structurii Au/Al₂O₃/ZnO care are grosimea de 10 nm a peliculei de Al₂O₃ s-a obținut lungimea Debye egala pentru Al₂O₃, care permite o selectivitate înaltă pentru 1,3-dioxolane datorită formării regiunii de epuizare a electronilor [44].

Figura 9a prezintă imaginea SEM ale probelor de nanocrystalite CuO/Cu₂O cu grosimea de 10 nm [45] și tratate termic la 420 °C timp de 30 min în aer. Peliculele ultra-subțiri au o aderență foarte bună la substraturile de sticlă. Morfologia observată reprezentând un film format din nanocrystalit. Figura 9b prezintă imaginile SEM ale structurilor TiO₂/CuO/Cu₂O din care se poate observa că nanocrystalitele prezentate în Figura 9a sunt acoperite cu un strat de TiO₂, care constă din nanogranule.

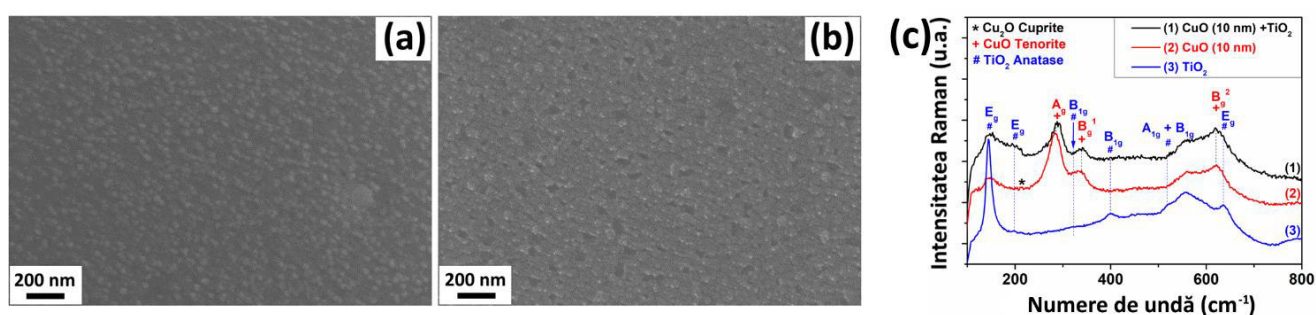


Fig. 9. Imagini SEM ale structurilor de: (a) CuO/Cu₂O; și (b) TiO₂/CuO/Cu₂O cu grosimea CuO/Cu₂O de 10 nm. (c) Spectrele Micro-Raman ale peliculelor nanocrystaline subțiri de structuri TiO₂/CuO/Cu₂O, ale filmelor CuO/Cu₂O și ale stratului de TiO₂.

Spectroscopia Micro-Raman a fost folosită pentru a investiga caracteristicile la scară nanometrică, și anume, dinamica rețelei (interacțiunea electron-fonon) a nanomaterialelor CuO/Cu₂O și TiO₂/CuO/Cu₂O. Spectrele micro-Raman în intervalul 100–1000 cm⁻¹ au fost obținute la temperatura camerei pentru nanomaterialele TiO₂/CuO/Cu₂O, CuO/Cu₂O și TiO₂, așa cum se arată în Figura 9c, unde se poate observa că în probele CuO/Cu₂O (curba 2) există faza Tenorit, precum și faza Cuprite (Cu₂O, marcată cu asterisc „*”), dar în structurile TiO₂/CuO/Cu₂O (curba 1) această fază dispare, datorită faptului că pelicula are o grosime de numai 10 nm, iar după depunerea stratului de TiO₂ și tratamentul structurilor, această fază de Cuprite trece în faza de Tenorit [46].

Cercetarea heterostructurilor ca senzor de compuși ai bateriilor electrice.

Figura 10 prezintă răspunsul la C₃H₆O₂, C₄H₁₀O₂, E1 și LP30 față de temperaturile de operare 200-350 °C pentru: structurile de Au/CuO/Cu₂O (Figura 10 a, b, c) și structurile de Au/TiO₂/CuO/Cu₂O (Figura 10 d, e, f) cu diferite grosimi de 10 nm (Cu10), 30 nm (Cu30) și 50 nm (Cu50) la o concentrație de gaz de 100 ppm. Din figura 10 a,b,c se poate observa că la toate grosimile

probelor de Au/CuO/Cu₂O, răspunsul este la toate gazele, dar probele sunt mai selective la LP30, în special probele de Au/CuO/Cu₂O cu grosimi de 10 nm (Cu10) la temperaturile de operare 250 °C - 300 °C cu răspunsul de ~46% la temperatura de operare de 250 °C și ~45% la temperatura de operare de 300 °C. Pentru probele de Au/TiO₂/CuO/Cu₂O (Figura 10 d, e, f), se poate observa că selectivitatea se modifică la C₄H₁₀O₂ și cele mai mari răspunsuri sunt la temperaturile de operare de 300 °C - 350 °C cu valori la 300 °C de ~67%, ~41% și ~4% și la temperatura de operare de 350 °C, valorile răspunsului sunt ~89%, ~70% and ~22% pentru seturile de eșantioane notate ca Cu10, Cu30 și Cu50, respectiv.

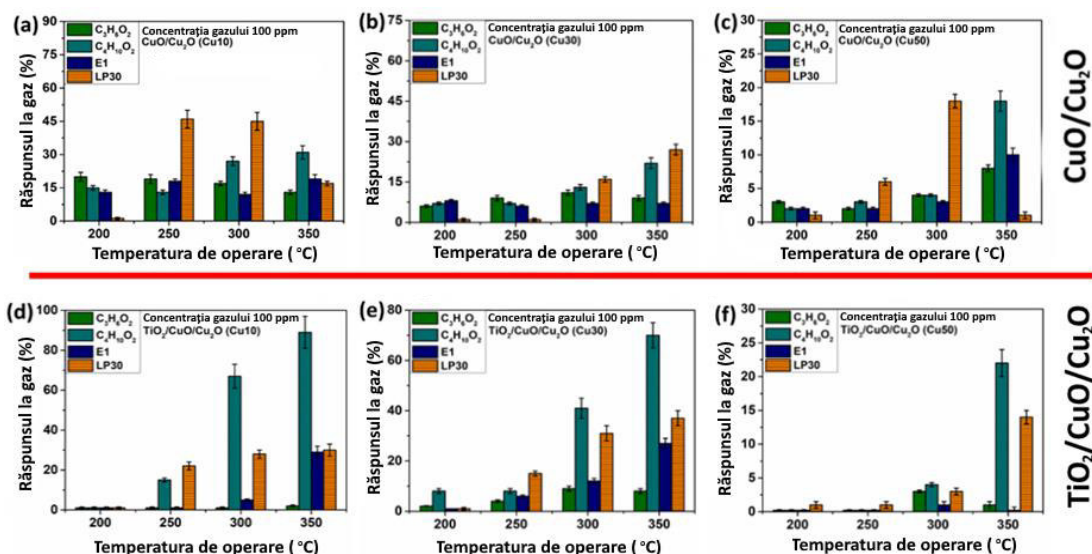


Fig.10. Răspunsul structurilor la (C₃H₆O₂, C₄H₁₀O₂, E1 și LP30) față de temperaturile de operare pentru: (a, b, c) Au/CuO/Cu₂O și (d, e, f) Au/TiO₂/CuO/Cu₂O cu grosimi ale oxidului de cupru de 10 nm (Cu10), 30 nm (Cu30) și 50 nm (Cu50), respectiv.

Capitolul 4 se bazează pe elaborarea și studierea heterostructurilor de PV/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe și nanofirelor de ZnO tratate post-depunere pentru detectarea electroliților din bateriile electrice, etanolului și a hidrogenului la diferite concentrații și umidități relative.

Figura 11a indică faptul că din toate temperaturile de operare cercetate: 200 °C, 250 °C, 300 °C și 350 °C, se identifică o temperatură optimă de operare de 300 °C - 350 °C, deoarece probele sunt selective la vaporii de etanol. Răspunsurile la vaporii de etanol la temperaturile de operare sunt de ~21%, ~232%, ~325% și 325%, respectiv. Răspunsul este de tip *p*, deoarece rezistența structurilor crește în momentul aplicării gazului de test. Figura 11b prezintă răspunsul dinamic la vaporii de etanol cu diferite concentrații la temperatura de operare de 300 °C pentru structurile Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe supuse la tratament RTA la 650 °C. Se poate observa că la concentrații mici de 1 și 5 ppm răspunsul este mai mare cu ~ 30% pentru ambele eșantioane, iar limita de detecție a vaporilor de etanol crește odată cu mărirea concentrației. Răspunsurile la gazele respective la 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm sunt: ~57%, ~204%, ~322%, ~324% și ~355%, respectiv.

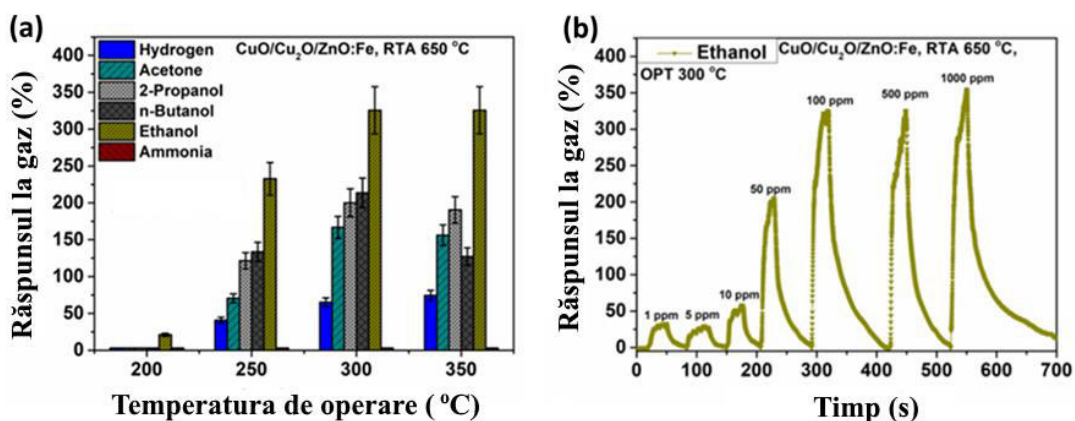


Fig. 11. (a) Dependența răspunsului sensorului la gaze (hidrogen, acetonă, 2-propanol, n-butanol, etanol și amoniac) față de temperatura de operare a structurilor Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe tratate RTA la 650 °C. (b) Răspuns dinamic la vaporii de etanol la diferite concentrații (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) ale structurilor Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe cu RTA la 650 °C.

Figura 12a prezintă că după depunerea stratului de polimer PV peste structurile CuO/Cu₂O/ZnO:Fe s-au obținut senzori selectivi doar la hidrogen la toate temperaturile de operare. Răspunsurile la hidrogen la temperaturile de operare (250 °C, 300 °C și 350 °C) este de ~32%, ~90% și 191%, respectiv. Figura 12b prezintă răspunsul dinamic la hidrogen la temperatura de operare de 350 °C pentru structurile Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV. Din acest grafic, se poate observa că pentru toate tipurile de structuri acoperite cu polimer PV răspunsul la hidrogen este de ≈200%.

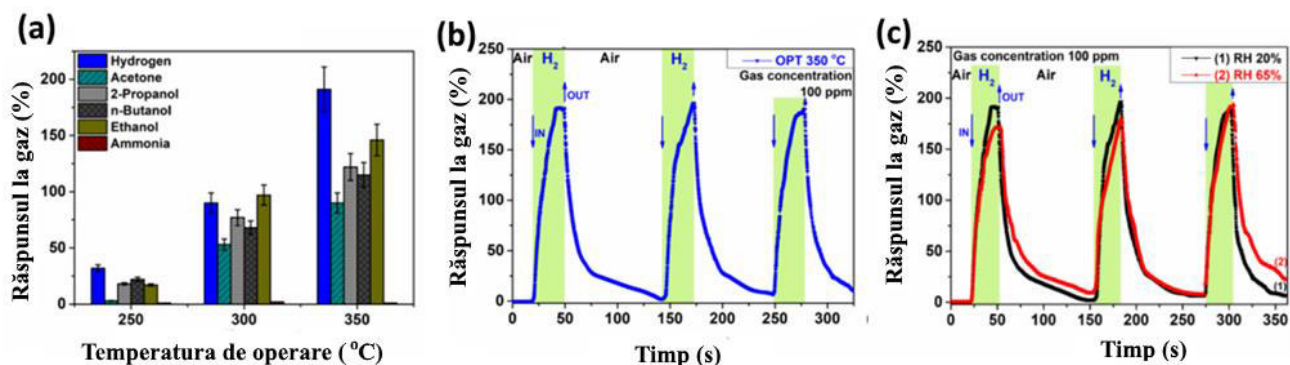


Fig. 12. (a) Dependența răspunsului la gazele de test (hidrogen, acetonă, 2-propanol, n-butanol, etanol și amoniac) față de temperatura de operare a structurilor Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe tratate RTA la 650 °C și acoperite cu polimer PV. (b) Răspunsul dinamic la hidrogen la temperatura de operare de 350 °C al structurilor Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe acoperite cu polimer PV. (c) Răspunsul dinamic la hidrogen cu o concentrație de 100 ppm la diferite concentrații de umiditate relativă a structurilor Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe tratate RTA la 650 °C și acoperite cu polimer PV, la temperatura de operare de 350 °C.

Rezultatele confirmă o repetabilitate destul de bună și restabilirea completă a răspunsului după oprirea gazului de test la fiecare impuls. Figura 12c prezintă răspunsul la hidrogen cu concentrația de 100 ppm la diferite umidități relative, unde observăm că răspunsul rămâne neschimbat.

În Figura 13 este prezentat răspunsul dinamic al nanofirului de ZnO individual, sintetizat la 70 °C și testat la 150 °C la expuneri multiple de H₂ gaz cu 100 ppm. Astfel este demonstrată repetabilitate bună a nanosenzorilor fabricați. Abaterea standard reziduală a răspunsului la gaz pentru toate probele este limitată la valoarea de 10%.

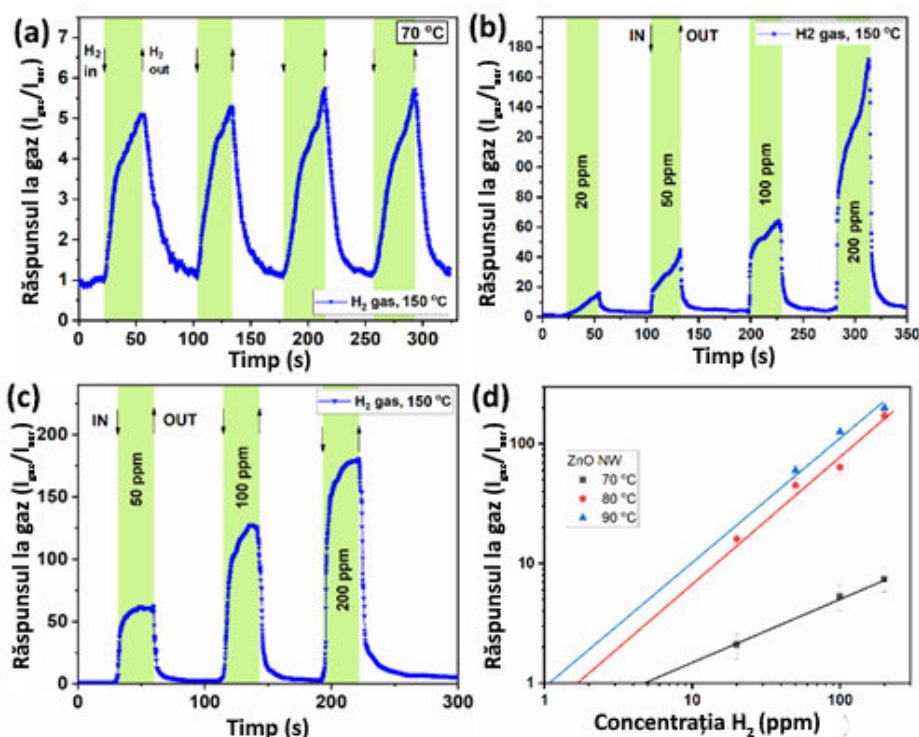


Fig. 13. (a) Răspunsul dinamic al nanofirului de ZnO individual crescut la 70 °C față de H₂ la temperatura de operare de 150 °C, la expuneri multiple de H₂ gaz cu 100 ppm, precum și la diferite concentrații de hidrogen gazos pentru un singur nanofir de ZnO depus electrochimic la: (b) 80 °C și la (c) 90 °C. (d) Dependența răspunsului nanofirelor de ZnO individuale depuse la 70 °C, 80 °C și 90 °C față de concentrația gazului H₂ la 150 °C.

În figurile 13a și 13b este prezentat răspunsul dinamic la H₂ cu diferite concentrații la temperatura de operare de 150 °C pentru senzorul cu nanofir de ZnO individual sintetizat la 80 °C și la 90 °C. Se observă o recuperare completă a semnalului la linia de bază electrică de pornire după evacuarea gazului H₂ din camera de testare. Acest fapt este foarte important pentru aplicarea în timp real în monitorizarea concentrațiilor de hidrogen gazos. Timpul de răspuns și timpii de recuperare pentru detectarea a 100 ppm de H₂ gaz sunt de 26 s și 35 s pentru nanofirul crescut la 70 °C, 21 s și 20 s pentru nanofirul crescut la 80 °C, 17 s și 16 s pentru nanofirul crescut la 90 °C. Prin urmare, (figurile

13a-c) indică faptul că nanofirele crescute electrochimic la temperaturi mai ridicate au o saturație mai rapidă a răspunsului la gaz și o recuperare mai rapidă a semnalului în comparație cu probele depuse electrochimic la temperatură mai scăzută.

Figura 13d prezintă valoarea răspunsului la gaz pentru nanofirele ZnO individuale electrodepuse la 70 °C, 80 °C și 90 °C și tratate hidrotermal în vapori de apă față de concentrația de hidrogen la 150 °C, demonstrând o dependență a legii puterii a răspunsului la gaz de concentrația de hidrogen [47]. Criteriul $I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}} > 1,2$ a fost utilizat pentru a determina limita inferioară de detecție (LDL) a nanosenzorului din un nanofir de ZnO tratat hidrotermal [3]. Pentru nanofirele obținute la 70°C, 80°C și 90°C, valoarea estimată a LDL este de ~5 ppm, ~1,8 ppm și ~1,1 ppm, respectiv. În ansamblu, rezultatele prezentate demonstrează că utilizarea nanofirelor de ZnO electrodepuse la temperaturi mai ridicate, în special la 90°C, este preferabilă pentru fabricarea de nanosenzori de gaz cu performanțe mai mari. Inclusiv, răspunsul la gaz, timpul de răspuns/recuperare și cea mai mică limită de detecție au fost îmbunătățite după tratamentul hidrotermal al acestor probe.

În continuare este prezentată metodologia creării unui model PSpice cât mai real al unui senzor de gaz. Pentru descrierea senzorului de gaz vom folosi modelul analitic care are la baza sa procesele fizice și unele date experimentale care au fost obținute în laborator. Pentru aceasta este necesar ca senzorul pe care dorim să-l modelăm și simulăm să corespundă unor cerințe. Printre acestea putem să enumerăm următoarele cerințe: 1) Rezultatele care se vor obține în urma simulării trebuie să fie cât mai apropiate de cele experimentale; 2) Senzorul să aibă un număr optim de pini (numărul de intrări-ieșiri); 3) Împunerea câtor mai puține restricții de utilizare; 4) Un mod de utilizare simplu. Schema propusă pentru simulare este prezentată mai jos.

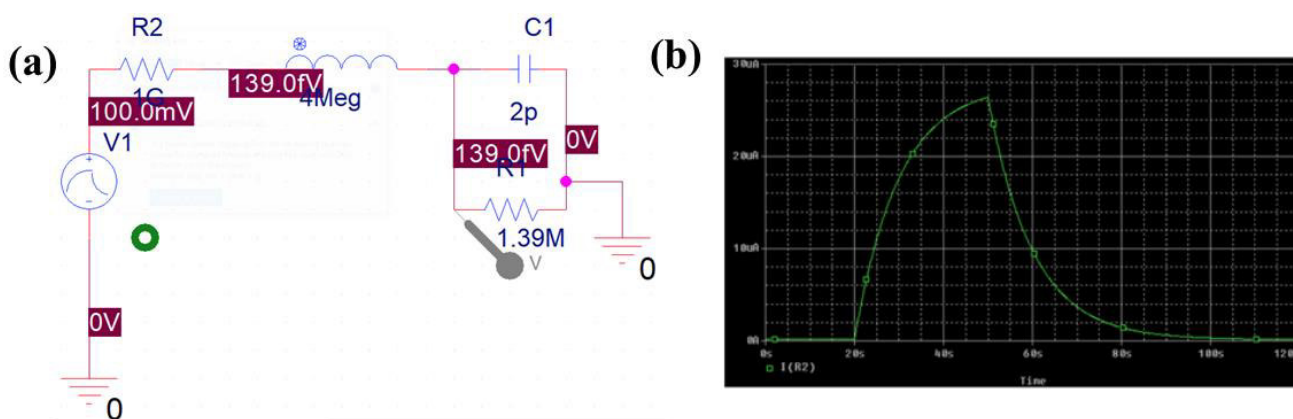


Fig. 14. (a) Schema pentru simularea senzorului. (b) Rezultatele simulării răspunsului față de vaporii de 2-propanol a structurii Au/Al₂O₃/ZnO.

La sfârșitul fiecărui capitol este prezentat rezumatul principalelor rezultate obținute, iar concluziile și recomandările expun valoarea practică și teoretică a cercetărilor efectuate.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În urma efectuării cercetărilor propuse pentru detectarea compușilor organici volatili, vaporilor electroliților din bateriile electrice și H_2 au fost obținute diferite structuri multistrat care pot detecta acești compuși. Astfel în baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii generale:

1. Structurile pe baza $Au/Al_2O_3/ZnO$ obținute prin combinarea metodele SCS și ALD au permis de a obține senzori selectivi față de vaporii de 2-propanol stabili în timp mai mult de 2 ani, unde se demonstrează ca răspunsul față de 2-propanol rămâne neschimbat [25].

2. Structurile $Au/Al_2O_3/ZnO$ obținute prin combinarea metodelor SCS și ALD, însă folosind diferite temperaturi și durate a tratamentului termic a permis de a obține noi senzori stabili în timp care vor permite detectarea componentelor din baterii electrice, de LIB. Astfel s-au obținut senzori selectivi față de vapori $C_3H_6O_2$, cel mai mare răspuns fiind arătat pentru structura cu o grosime a stratului de Al_2O_3 de 10 nm [44].

3. Structurile de CuO/Cu_2O cu grosimea de 10 nm, care au fost obținute utilizând tratamentul termic la $420\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 30 minute peste $ZnO:Fe$, în urma căreia a fost obținute structuri $Au/CuO/Cu_2O/ZnO:Fe$ care sunt selective la vaporii de etanol cu cel mai mare răspuns de 325% la temperaturi de operare de $300\text{ }^\circ\text{C}$ - $350\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

4. Depunerea statului de polimer PV deasupra structurilor $CuO/Cu_2O/ZnO:Fe$ a permis de a obține o schimbare a selectivității de la vapori de etanol la hidrogen gazos, precum și o influență redusă a umidității relative ridicate asupra răspunsului sensorului [13].

5. Structurile obținute prin pulverizarea cuprului metalic și urmate de tratamentul termic în sobă, CuO/Cu_2O pot detecta vaporii $LP(LiPF_6)$ la temperaturi mici de operare, iar prin depunerea unui strat ultrasubțire de TiO_2 , au fost obținute structuri $Au/TiO_2/CuO/Cu_2O$ selective față de compusul $C_4H_{10}O_2$ chiar și la concentrația de 1 ppm [46].

6. A fost demonstrat că tratamentul în vapori de apă/aburi este o metodă eficientă pentru a obține nanofire individuale de ZnO cu performanțe mai bune în detectarea H_2 , chiar și la cele mai mici concentrații cu cei mai mici timpi de răspuns și recuperare [48].

7. Elaborarea modelelor senzorilor vor permite de a aproxima unele măsuratori care pot fi obținute în urma testării la gaz a diferitor structuri din diferiți semiconductori.

În urma analizei rezultatelor obținute pot fi formulate următoarele recomandări:

1. Se recomandă folosirea structurilor $Au/Al_2O_3/ZnO$ cu grosimea stratului de Al_2O_3 de 15 nm pentru detectarea în timp a vaporilor de 2-propanol.

2. Se recomandă folosirea structurilor $Au/Al_2O_3/ZnO$ cu grosimea stratului de Al_2O_3 de 10 nm pentru detectarea vaporilor $C_3H_6O_2$ din componența bateriilor electrice.

3. Pentru detectarea hidrogenului la umidități înalte se recomandă de a folosi structurile CuO/Cu₂O/ZnO acoperite cu un strat subțire de polimer PV de 25 nm.
4. Se recomandă de folosirea structurilor Au/CuO/Cu₂O pentru detectarea vaporilor LiPF₆, iar a structurilor Au/TiO₂/CuO/Cu₂O pentru detectarea celor mai mici concentrații a vaporilor C₄H₁₀O₂ din componența bateriilor electrice.
5. Se recomandă de a folosi nanofirele de ZnO tratate hidrotermal pentru a detecta rapid cele mai mici concentrații de hidrogen.
6. Se recomandă de a utiliza PSpice pentru a elabora unele modele pentru senzorii de gaz.

Bibliografie

1. CHEN, J., LI, G., HE, Z., AN, T. Adsorption and Degradation of Model Volatile Organic Compounds by a Combined Titania–Montmorillonite–Silica Photocatalyst. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 190, pp. 416–423. ISSN 03043894.
2. WANG, D., YU, H., SHAO, X., YU, H., NIE, L. Direct and Potential Risk Assessment of Exposure to Volatile Organic Compounds for Primary Receptor Associated with Solvent Consumption. In: *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*. 2018, vol. 233, pp. 501–509. ISSN 1873-6424 (Electronic).
3. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., POLONSKYI, O., DUPPEL, V., KAIKAS, V., LAZARI, E., ABABII, N., FAUPEL, F., KIENLE, L., ADELUNG, R. Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe₂O₃ Nanowire. In: *Small*. 2017, vol. 13, pp. 1602868. ISSN 16136810.
4. U. S. Department of Energy Alternative Fuels Data Center Available online: <https://afdc.energy.gov/fuels/>.
5. SHIMOUCHE, A., NOSE, K., MIZUKAMI, T., CHE, D.-C., SHIRAI, M. Molecular Hydrogen Consumption in the Human Body During the Inhalation of Hydrogen Gas. In Proceedings of the Oxygen Transport to Tissue XXXV; Van Huffel, S., Naulaers, G., Caicedo, A., Bruley, D.F., Harrison, D.K., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2013; pp. 315–321.
6. MAITY, A., MAJUMDER, S.B. NO₂ Sensing and Selectivity Characteristics of Tungsten Oxide Thin Films. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, vol. 206, pp. 423–429. ISSN 0925-4005.
7. VLACHOS, D.S., SKAFIDAS, P.D., AVARITSIOTIS, J.N. The Effect of Humidity on Tin-Oxide Thick-Film Gas Sensors in the Presence of Reducing and Combustible Gases. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, vol. 25, pp. 491–494. ISSN 0925-4005.
8. MARICHY, C., PINNA, N. Atomic Layer Deposition to Materials for Gas Sensing Applications. In: *Advanced Materials Interfaces*. 2016, vol. 3, pp. 1600335. ISSN 21967350.
9. YUE, Q., SHAO, Z., CHANG, S., LI, J. Adsorption of Gas Molecules on Monolayer MoS₂ and Effect of Applied Electric Field. In: *Nanoscale Research Letters*. 2013, vol. 8, pp. 425. ISSN 1556-276X.
10. BAI, J., ZHAO, C., GONG, H., WANG, Q., HUANG, B., SUN, G., WANG, Y., ZHOU, J., XIE, E., WANG, F. Debye-Length Controlled Gas Sensing Performances in NiO@ZnO p-n Junctional Core–Shell Nanotubes. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2019, vol. 52, pp. 285103. ISSN 0022-3727.
11. HOPPE, M., ABABII, N., POSTICA, V., LUPAN, O., POLONSKYI, O., SCHÜTT, F., KAPS, S., SUKHODUB, L.F., SONTEA, V., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F., ADELUNG, R. (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al Heterojunctions for Volatile Organic Compound Detection. In: *Sensors and*

- Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 255, pp. 1362–1375. ISSN 09254005.
12. ABABII, N., HOPPE, M., SHREE, S., VAHL, A., ULFA, M., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., CRETU, V., MAGARIU, N., POSTICA, V., SONTEA, V., TERASA, M.I., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Effect of Noble Metal Functionalization and Film Thickness on Sensing Properties of Sprayed TiO₂ Ultra-Thin Films. In: *Sensors and Actuators, A: Physical*. 2019, vol. 293, pp. 242–258. ISSN 09244247.
 13. SCHRÖDER, S., ABABII, N., LUPAN, O., DREWES, J., MAGARIU, N., KRÜGER, H., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., HANSEN, S., FAUPEL, F. Sensing Performance of CuO/Cu₂O/ZnO:Fe Heterostructure Coated with Thermally Stable Ultrathin Hydrophobic PV3D3 Polymer Layer for Battery Application. In: *Materials Today Chemistry*. 2022, vol. 23, pp. 100642. ISSN 24685194.
 14. LUPAN, O., ABABII, N., SANTOS-CARBALLAL, D., TERASA, M.I., MAGARIU, N., ZAPPA, D., COMINI, E., PAUपोर्टÉ, T., SIEBERT, L., FAUPEL, F., VAHL, A., HANSEN, S., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Tailoring the Selectivity of Ultralow-Power Heterojunction Gas Sensors by Noble Metal Nanoparticle Functionalization. In: *Nano Energy*. 2021, vol. 88, pp. 106241. ISSN 2211-2855.
 15. LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., MAJÉRUS, O., KIENLE, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R. PdO/PdO₂ Functionalized ZnO: Pd Films for Lower Operating Temperature H₂ Gas Sensing. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10, pp. 14107–14127. ISSN 2040-3364.
 16. SCHRÖDER, S., ABABII, N., BRÎNZĂ, M., MAGARIU, N., ZIMOCH, L., BODDULURI, M.T., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., FAUPEL, F., LUPAN, O. Tuning the Selectivity of Metal Oxide Gas Sensors with Vapor Phase Deposited Ultrathin Polymer Thin Films. In: *Polymers*. 2023, vol. 15, pp. 524. ISSN 2073-4360.
 17. MARTINS, L.S., GUIMARÃES, L.F., BOTELHO JUNIOR, A.B., TENÓRIO, J.A.S., ESPINOSA, D.C.R. Electric Car Battery: An Overview on Global Demand, Recycling and Future Approaches towards Sustainability. In: *Journal of Environmental Management*. 2021, vol. 295, pp. 113091. ISSN 0301-4797.
 18. POSTICA, V., HÖLKEN, I., SCHNEIDER, V., KIDAS, V., POLONSKYI, O., CRETU, V., TIGINYANU, I., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Multifunctional Device Based on ZnO:Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016, vol. 49, pp. 20–33. ISSN 13698001.
 19. LUPAN, C., KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., POSTICA, V., TERASA, M.-I., MAGARIU, N., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., DREWES, J., VAHL, A., FAUPEL, F., ADELUNG, R. Pd-Functionalized ZnO:Eu Columnar Films for Room-Temperature Hydrogen Gas Sensing: A Combined Experimental and Computational Approach. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, vol. 12, pp. 24951–24964. ISSN 1944-8244.
 20. PATOLSKY, F., TIMKO, B.P., ZHENG, G., LIEBER, C.M. Nanowire-Based Nanoelectronic Devices in the Life Sciences. In: *MRS Bulletin*. 2007, vol. 32, pp. 142–149. ISSN 0883-7694.
 21. PAN, Z.W., DAI, Z.R., WANG, Z.L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. In: *Science*. 2001, vol. 291, pp. 1947–1949. ISSN 0036-8075.
 22. DECREMPS, F., PELLICER-PORRES, J., SAIITA, A.M., CHERVIN, J.-C., POLIAN, A. High-Pressure Raman Spectroscopy Study of Wurtzite ZnO. In: *Physical Review B*. 2002, vol. 65, pp. 092101. ISSN 0163-1829.
 23. HOPPE, M., LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. ZnAl₂O₄ -Functionalized Zinc Oxide Microstructures for Highly Selective Hydrogen Gas Sensing Applications. In: *physica status solidi (a)*. 2018, vol. 215, pp. 1700772. ISSN 18626300.
 24. CUSCÓ, R., ALARCÓN-LLADÓ, E., IBÁÑEZ, J., ARTÚS, L., JIMÉNEZ, J., WANG, B., CALLAHAN, M.J. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2007, vol. 75, pp. 165202. ISSN 10980121.
 25. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., MAGARIU, N., MISHRA, A.K., ABABII, N.,

- KRÜGER, H., WOLFF, N., VAHL, A., BODDULURI, M.T., KOHLMANN, N., KIENLE, L., ADELUNG, R., DE LEEUW, N.H., HANSEN, S. Al₂O₃/ZnO Heterostructure-Based Sensors for Volatile Organic Compounds in Safety Applications. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022, vol. 14, pp. 29331–29344. ISSN 1944-8244.
26. KIM, J.-H., MIRZAEI, A., KIM, H.W., KIM, S.S. Variation of Shell Thickness in ZnO-SnO₂ Core-Shell Nanowires for Optimizing Sensing Behaviors to CO, C₆H₆, and C₇H₈ Gases. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020, vol. 302, pp. 127150. ISSN 09254005.
 27. ERNST, M., WALTER, D., FELL, A., LIM, B., WEBER, K. Efficiency Potential of P-Type Al₂O₃/SiN_x Passivated PERC Solar Cells With Locally Laser-Doped Rear Contacts. In: *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2016, vol. 6, pp. 624–631. ISSN 2156-3381.
 28. LEVIN, I., BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. In: *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, vol. 81, pp. 1995–2012.
 29. ZOU, Y., XI, S., BO, T., ZHOU, X., MA, J., YANG, X., DIAO, C., DENG, Y. Mesoporous Amorphous Al₂O₃/Crystalline WO₃ Heterophase Hybrids for Electrocatalysis and Gas Sensing Applications. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, vol. 7, pp. 21874–21883. ISSN 2050-7488.
 30. ZHU, Y., ZHAO, Y., MA, J., CHENG, X., XIE, J., XU, P., LIU, H., LIU, H., ZHANG, H., WU, M., ELZATAHRY, A.A., ALGHAMDI, A., DENG, Y., ZHAO, D. Mesoporous Tungsten Oxides with Crystalline Framework for Highly Sensitive and Selective Detection of Foodborne Pathogens. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2017, vol. 139, pp. 10365–10373. ISSN 0002-7863.
 31. RAZA, M.H., KAUR, N., COMINI, E., PINNA, N. SnO₂-SiO₂ 1D Core-Shell Nanowires Heterostructures for Selective Hydrogen Sensing. In: *Advanced Materials Interfaces*. 2021, vol. 8, pp. 2100939. ISSN 2196-7350.
 32. PATIL, D.R., PATIL, L.A., AMALNERKAR, D.P. Ethanol Gas Sensing Properties of Al₂O₃-Doped ZnO Thick Film Resistors. In: *Bulletin of Materials Science*. 2007, vol. 30, pp. 553–559. ISSN 0250-4707.
 33. KWON, C.H., HONG, H.-K., YUN, D.H., LEE, K., KIM, S.-T., ROH, Y.-H., LEE, B.-H. Thick-Film Zinc-Oxide Gas Sensor for the Control of Lean Air-to-Fuel Ratio in Domestic Combustion Systems. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, vol. 25, pp. 610–613. ISSN 09254005.
 34. MATHEW, M., SHINDE, P. V, SAMAL, R., ROUT, C.S. A Review on Mechanisms and Recent Developments in P-n Heterojunctions of 2D Materials for Gas Sensing Applications. In: *Journal of Materials Science*. 2021, vol. 56, pp. 9575–9604. ISSN 0022-2461.
 35. MISHRA, Y.K., MODI, G., CRETU, V., POSTICA, V., LUPAN, O., REIMER, T., PAULOWICZ, I., HRKAC, V., BENECKE, W., KIENLE, L., ADELUNG, R. Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, pp. 14303–14316. ISSN 1944-8244.
 36. LI, P.G., LEI, M., TANG, W.H. Raman and Photoluminescence Properties of α-Al₂O₃ Microcones with Hierarchical and Repetitive Superstructure. In: *Materials Letters*. 2010, vol. 64, pp. 161–163. ISSN 0167577X.
 37. ZAPPA, D., GALSTYAN, V., KAUR, N., Munasinghe Arachchige, H.M.M., Sisman, O., Comini, E. “Metal Oxide -Based Heterostructures for Gas Sensors”- A Review. In: *Analytica Chimica Acta*. 2018, vol. 1039, pp. 1–23. ISSN 18734324.
 38. CUTLER, A.H., ANTAL, M.J., JONES, M. Kinetics and Mechanism of the Vapor Phase Pyrolysis of 1,3-Dioxolane in Steam. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1987, vol. 12, pp. 223–242. ISSN 0165-2370.
 39. CHEN, Y., KANG, Y., ZHAO, Y., WANG, L., LIU, J., LI, Y., LIANG, Z., HE, X., LI, X., TAVAJOHI, N., LI, B. A Review of Lithium-Ion Battery Safety Concerns: The Issues, Strategies, and Testing Standards. In: *Journal of Energy Chemistry*. 2021, vol. 59, pp. 83–99. ISSN 20954956.

40. KIM, J.-H., KATOCH, A., KIM, S.S. Optimum Shell Thickness and Underlying Sensing Mechanism in p–n CuO–ZnO Core–Shell Nanowires. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 222, pp. 249–256. ISSN 0925-4005.
41. MIRZAEI, A., KIM, J.-H., KIM, H.W., KIM, S.S. How Shell Thickness Can Affect the Gas Sensing Properties of Nanostructured Materials: Survey of Literature. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 258, pp. 270–294. ISSN 0925-4005.
42. LEE, J.-H., KIM, J.-H., KIM, S.S. CuO–TiO₂ p–n Core–Shell Nanowires: Sensing Mechanism and p/n Sensing-Type Transition. In: *Applied Surface Science*. 2018, vol. 448, pp. 489–497. ISSN 01694332.
43. YAMAZOE, N. New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991, vol. 5, pp. 7–19. ISSN 0925-4005.
44. SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., MAGARIU, N., ABABII, N., KRÜGER, H., BODDULURI, M.T., DE LEEUW, N.H., HANSEN, S., ADELUNG, R. Al₂O₃/ZnO Composite-Based Sensors for Battery Safety Applications: An Experimental and Theoretical Investigation. In: *Nano Energy*. 2023, vol. 109, pp. 108301. ISSN 22112855.
45. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., ABABII, N., MAGARIU, N., HANSEN, S., VAHL, A., ZIMOCH, L., HOPPE, M., PAUपोर्टÉ, T., GALSTYAN, V., SONTEA, V., CHOW, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R., DE LEEUW, N.H., COMINI, E. TiO₂/Cu₂O/CuO Multi-Nanolayers as Sensors for H₂ and Volatile Organic Compounds: An Experimental and Theoretical Investigation. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021, vol. 13, pp. 32363–32380. ISSN 1944-8244.
46. LUPAN, O., MAGARIU, N., SANTOS-CARBALLAL, D., ABABII, N., OFFERMANN, J., POOKER, P., HANSEN, S., SIEBERT, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Development of 2-in-1 Sensors for the Safety Assessment of Lithium-Ion Batteries via Early Detection of Vapors Produced by Electrolyte Solvents. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023, vol. 15, pp. 27340–27356. ISSN 1944-8244.
47. CRETU, V., POSTICA, V., MISHRA, A.K., HOPPE, M., TIGINYANU, I., MISHRA, Y.K., CHOW, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R., LUPAN, O. Synthesis, Characterization and DFT Studies of Zinc-Doped Copper Oxide Nanocrystals for Gas Sensing Applications. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2016, vol. 4, pp. 6527–6539. ISSN 20507496.
48. LUPAN, O., MAGARIU, N., KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., HANSEN, S., KRÜGER, H., POSTICA, V., HEINRICH, H., VIANA, B., ONO, L.K., CUENYA, B.R., CHOW, L., ADELUNG, R., PAUपोर्टÉ, T. Comparison of Thermal Annealing versus Hydrothermal Treatment Effects on the Detection Performances of ZnO Nanowires. In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021, vol. 13, pp. 10537–10552. ISSN 19448252.

LISTA LUCRARILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, KRÜGER H., ABABII, N., BODDULURI, M. T., LEEUW N. D., HANSEN, S., ADELUNG R. Al₂O₃/ZnO Composite-Based Sensors for Battery Safety Applications: An Experimental and Theoretical Investigation, *NanoEnergy*, Volume 109, May 2023, 108301 ISSN 22112855, (Factor de Impact: 19.069)
2. LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, SANTOS-CARBALLAL, D., ABABII, N., OFFERMANN, J., POOKER, P., HANSEN, S., SIEBERT, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Development of 2-in-1 Sensors for the Safety Assessment of Lithium-Ion Batteries via Early Detection of Vapors Produced by Electrolyte Solvents. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, pp. 27340–27356, ISSN 1944-8244 Factor de Impact: 10.3).
3. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., **MAGARIU, N.**, MISHRA, A.K., ABABII, N., KRÜGER, H., WOLFF, N., VAHL, A., BODDULURI, M.T., KOHLMANN, N., ADELUNG, R., LEEUW, N. D., HANSEN, S. Al₂O₃/ZnO Heterostructure-Based Sensors for Volatile Organic Compounds in Safety Applications. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, pp. 29331–29344, ISSN 1944-8244. (Factor de Impact: 10.3).
4. SCHRÖDER, S., ABABII, N., LUPAN, O., DREWES, J., **MAGARIU, N.**, KRÜGER, H., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., HANSEN, S., FAUPEL, F. Sensing Performance of CuO/Cu₂O/ZnO:Fe Heterostructure Coated with Thermally Stable Ultrathin Hydrophobic PV3D3 Polymer Layer for Battery Application. In: *Mater. Today Chem.* 2022, 23, pp. 100642, ISSN 24685194.- (Factor de Impact: 7.613).
5. LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, KHALEDIALIDUSTI, R., MISHRA, A.K., HANSEN, S., KRÜGER, H., POSTICA, V., HEINRICH, H., VIANA, B., ONO, L.K., CUENYA, B. R., CHOW, L., ADELUNG, R., PAUPOURTE, T. Comparison of Thermal Annealing versus Hydrothermal Treatment Effects on the Detection Performances of ZnO Nanowires. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, pp. 10537–10552, ISSN 19448252 (Factor de Impact r: 10.3).
6. LUPAN, O., KRÜGER, H., SIEBERT, L., ABABII, N., KOHLMANN, N.S, BUZDUGAN, A., BODDULURI, M. T., **MAGARIU, N.**, TERASA, M.-I., STRUNSKUS, T., KIENLE, L., ADELUNG R., HANSEN S. Additive manufacturing as a means of gas sensor development for battery health monitoring, *Chemosensors* 2021, 9(9), pp.252; ISSN 2227-9040 (Impact Factor: 4.229)

În reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:

7. SCHRÖDER, S., **MAGARIU, N.**, STRUNSKUS, T., ABABII N., LUPAN, O., FAUPEL, F. New Vapor Deposited Dielectric Polymer Thin Films For Electronic Applications, În: *Journal of Engineering Science* Vol. XXIX (3) 2022, pp. 34-44 ISSN 2587-3482;

Articole în lucrările manifestărilor științifice incluse în bazele de date Web of Science și SCOPUS:

8. **MAGARIU, N.** Effects of Heat Treatment on Palladium-Doped Zinc Oxide on Sensory Selectivity. În: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2019 p.259-262 ISBN 978-9975-45-588-6;
9. **MAGARIU, N.**, ABABII, N., ZADOROJNEAC, T., KRÜGER, H., BODDULURI, M. T., PAUPOURTE, T., ADELUNG, R., HANSEN, S., LUPAN O. Semiconducting Oxide-Based Micro- and Nano-Sensors for Environmental and Biomedical Monitoring, În *IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 05-11 September 2021, ISBN 978-1-6654-3907-7, pp.1-4;
10. LUPAN, O., **MAGARIU, N.**, KRÜGER, H., SEREACOV, A., ABABII, N., RAILEAN, S., I ZIMOCHE, L., ADELUNG, R., HANSEN, S. Nano-Heterostructured Materials - Based Sensors for Safety and Biomedical Applications În *IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (IEEE NAP-2022)*, Krakow, Poland, Sep. 11-16, 2022, ISBN 978-1-6654-8982-9, pp.1-4;

Articole în lucrările manifestărilor științifice incluse în alte baze de date acceptate de ANACEC:

11. **MAGARIU, N., PAUPORTÉ, T., LUPAN, O.,** TiO₂/ZnO columnar heterostructures În: *International Conference on Electronics, Communications and Computing*, October 23–26, 2019, Chisinau, Moldova, pp. 66, ISBN 978-9975-108-84-3.

Articole în lucrările manifestațiilor științifice incluse în Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova:

12. **MAGARIU, N., SEREACOV, A., ULFA, M.,** Efectele formării nano-heterojoncțiunilor non-planare a oxizilor de titan și zinc asupra selectivității senzoriale. În: *Conferința Tehnico-științifică A Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor* 26-29 martie 2019 ISBN 978-9975-45-588-6 pp.364-368;
13. **MAGARIU, N., SEREACOV, A., BODDULURI, M. T., GAPEEVA, A.** Al₂O₃/ZnO Non-Planar Heterostructures For UV Radiation Sensor Applications, În: *Conferința Studenților Masteranzilor și Doctoranzilor UTM*, 1-3 aprilie 2020. ISBN 978-9975-45-633-3, pp. 277-280;
14. **ZADOROJNEAC T., ABABII N., MAGARIU N.,** Sensing Studies of Copper Oxide-Zinc Oxide Heterojunctions to Volatile Organic Compounds, În: *Conferința Studenților Masteranzilor și Doctoranzilor UTM*, 1-3 aprilie 2020 ISBN 978-9975-45-633-3, pp. 293-296;
15. **ZADOROJNEAC, T., MAGARIU, N.** Cercetarea structurilor pe bază de oxizi semiconductori pentru monitorizarea mediului În *Conferința tehnico-științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 23-25 martie 2021 ISBN: 978-9975-45-700-2, pp. 315-318
16. **MAGARIU, N., ABABII, N., POSTICA, V., BODDULURI, M.T., LUPAN, O., ADELUNG R., HANSEN S.** Al₂O₃/CuO non-planar heterostructures for VOCs vapors detection În *The 11th International Conference on Electronics, Communications and Computing*, 21-22 octomber 2021, ISBN: 978-9975-45-776-7, pp. 97-100;
17. **SCHRÖDER, S., MAGARIU, N., STRUNSKUS, T., ABABII N., LUPAN, O., FAUPEL, F** New Vapor Deposited Dielectric Polymer Thin Films for Electronic Applications În *The 11th International Conference on Electronics, Communications and Computing*, 21-22 octomber 2021, ISBN: 978-9975-45-776-7, pp. 94-96;

Brevete de invenție și alte obiecte de proprietate intelectuală (OPI):

18. **LUPAN, O., MAGARIU, N., TROFIM, V.** Procedeu de obținere a senzorului de n-Butanol pe baza heterojoncțiunii ZnO-Al₂O₃ **Brevet Nr. 1666** din 31.08.2023

ADNOTARE

MAGARIU Nicolae, „ Proprietățile fizico-chimice și modelele senzorilor în baza semiconductorilor oxidici nanometrici ”, teză de doctor în științe inginerești, Chișinău, 2023

Structura tezei: Teza este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 421 de titluri, 118 pagini text de bază, 57 figuri și 4 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 35 de lucrări științifice dintre care 18 lucrări sunt la tema tezei, inclusiv: 1 brevet de invenție; 6 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS (dintre care unul cu Factor de Impact 19.069 și trei cu Factor de Impact: 10.3); 1 articol în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, JES; 10 lucrări prezentate, recenzate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale.

Cuvinte-cheie: oxid de zinc, oxid de aluminiu, oxid de cupru, nanotehnologii, structuri, electroliți, senzori de gaze, baterii, semiconductori.

Scopul lucrării: constă în obținerea structurilor Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe Au/CuO/Cu₂O și Au/TiO₂/CuO/Cu₂O prin metode și tehnologii cost-eficiente; identificarea structurilor și a nanofirelor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H₂) și compuși organici volatili (COV) (2-propanol și etanol), testați comparativ și la alte gaze din categoria COV; obținerea structurilor senzor stabili la umiditatea relativă; detectarea compușilor din componența bateriilor electrice; elaborarea unor modele a senzorilor pe baza structurilor semiconductoare.

Obiectivele cercetării: cercetarea proprietăților fizico-chimice, inclusiv senzoriale, ale structurilor în bază de: (i) Au/Al₂O₃/ZnO cu diferite grosimi ale oxidului de aluminiu; (ii) Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe și cu depunerea polimerului PV; (iii) Au/TiO₂/CuO/Cu₂O cu diferite grosimi ale oxidului de cupru; (iv) tratamentul în vapori a nanofirelor de ZnO; (v) propunerea unui model de simulare a senzorilor.

Noutatea și originalitatea științifică: asigurarea stabilității caracteristicilor pe termen lung, reglarea sensibilității selective, precum și îmbunătățirea răspunsului față de compușii organici volatili (COV), H₂ și compușii din componența bateriilor electrice a structurilor Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/TiO₂/CuO/Cu₂O și a nanofirelor de ZnO. Cu ajutorul echipamentelor moderne au fost studiate proprietățile morfologice, structurale, vibraționale: XRD, SEM, Raman, HRTEM, TEM, SAED, EDX și XPS pentru demonstrarea calității și caracteristicilor fizico-chimice ale structurilor obținute. Pentru a simula interacțiunea moleculelor de gaz cu suprafața structurilor studiate au fost efectuate calculele teoriei DFT, ce permite de a simula/modela mecanismele de detectare a gazului ce au loc la suprafața structurilor elaborate.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în obținerea structurilor și nanofirelor sensibile și selectivitate la gaze: (H₂), compuși organici volatili (COV: 2-propanol și etanol) și compușii din componența bateriilor electrice (C₃H₆O₂, C₄H₁₀O₂ și LiPF₆) stabile în timp și la umiditatea relativă înaltă.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării are ca scop de a propune și elabora mecanismele fizico-chimice de detectare a gazelor, a COV și a compușilor din componența bateriilor electrice de către structurile obținute pe bază de Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/TiO₂/CuO/Cu₂O și pe baza nanofirelor de ZnO tratate hidrotermal, precum și exemplificarea aplicațiilor pentru detectarea gazelor și a diferitor vapori de COV (2-propanol și etanol) care sunt stabile în timp și imune/stabile la umidități înalte. Mecanismele de detectare propuse au fost susținute de calculele teoriei funcționale și simulările DFT, ce permit de a simula procesele de interacțiune a gazelor sau vaporilor COV la suprafața structurilor elaborate din semiconductori oxidici nanometrici.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice obținute au fost utilizate parțial în procesul educativ, la elaborarea tezelor de licență și masterat la departamentul MIB, din cadrul UTM. Apoi în baza rezultatelor științifice elaborate a fost obținut un act de implementare a cercetărilor inovatoare la Facultatea CIM, UTM, precum și un brevet de invenție.

ABSTRACT

MAGARIU Nicolae, „Physico-chemical properties and models of sensors based on nanoscale oxide semiconductors”, the scientific degree of Doctor in Engineering Sciences, Chisinau, 2023

Structure of the thesis: The thesis is written in Romanian language and consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, a bibliography of 421 titles, 118 pages of basic text, 57 figures and 4 tables. The obtained results were published in 35 scientific papers, 18 of which are on the topic of the thesis, including: 1 invention patent; 6 peer-reviewed articles in ISI and SCOPUS rated journals (one of which with Impact Factor 19.069 and three of which with Impact Factor: 10.3); 1 article in journal from the National Register of professional journals, JES; 10 publications were presented, reviewed and published at National and International Conferences.

Key words: zinc oxide, aluminum oxide, copper oxide, nanotechnologies, structures, electrolytes, gas sensors, batteries, semiconductors.

The aim of the work: consists in obtaining layered structures Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe Au/CuO/Cu₂O and Au/TiO₂/CuO/Cu₂O, through cost-effective methods and technologies; identification of structures and nanowires with sensitivity and selectivity to gases (H₂) and volatile organic compounds (VOCs) (2-propanol and ethanol); obtaining sensor structures stable at relative humidity; detection of compounds in electric batteries.

Research objectives: research on the physico-chemical properties, including sensory, of heterostructures based on: (i) Au/Al₂O₃/ZnO structures with different thicknesses of aluminum oxide; (ii) Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe and with PV polymer deposition; (iii) Au/TiO₂/CuO/Cu₂O with different copper oxide thicknesses; (iv) hydrothermal treatment in water vapor of ZnO nanowires; (v) proposing a sensor simulation model.

Scientific novelty and originality: ensuring the long-term stability of the characteristics and adjusting the selective sensitivity, as well as improving the response to volatile organic compounds (VOCs), H₂ and compounds in the composition of electrical batteries of layered structures Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/TiO₂/CuO/Cu₂O and hydrothermally treated ZnO nanowires. Using the modern equipment were studied the morphological, structural, chemical and vibrational properties: by using XRD, SEM, Raman, HRTEM, TEM, SAED, EDX and XPS to demonstrate the quality and physico-chemical characteristics of the obtained structures oxide semiconductors. In order to simulate the interaction of gas molecules with the surface of the studied structures, the calculations of the DFT theory were chosen, which allows to simulate/model the gas detection mechanisms that take place on the surface of the structures.

The scientific and research problem solved consists in obtaining sensitive oxide semiconductor-based structures and nanowires and selectivity to gases: (H₂), volatile organic compounds (VOC: 2-propanol, and ethanol) and compounds from the composition of electrical batteries (C₃H₆O₂, C₄H₁₀O₂ and LiPF₆) stable over time and at high relative humidity.

The theoretical significance and applied value of the work consist in the proposed physico-chemical characteristics and mechanisms for the detection of gases, VOCs and compounds from the composition of electrical batteries by the structures obtained on Au/Al₂O₃/ZnO, Au/CuO/Cu₂O/ZnO:Fe, Au/TiO₂/CuO/Cu₂O and based on hydrothermally treated ZnO nanowires, as well as exemplifying applications for sensing gases and various VOC vapors (2-propanol and ethanol), that are highly stable over time and to high humidities. The proposed detection mechanisms were supported by functional theory calculations and DFT simulations, which allow simulating the interaction processes of VOC gases or vapors on the surface of the structures made from developed nanometric oxide semiconductors.

The scientific results The obtained scientific results were partially used in the educational process, in the elaboration of bachelor's and master's theses at the MIB department, FCIM within the UTM. Then, based on the scientific results obtained, an invention patent was obtained and an act of implementation of innovative research at the Faculty of CIM, UTM.

АННОТАЦИЯ

МАГАРИУ Николае, „ Физико-химические свойства и модели сенсоров на основе наноразмерных оксидных полупроводников ”, Кандидатская диссертация по техническим наукам, Кишинев, 2023

Структура диссертации: Диссертация написана на румынском языке и состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 421 наименований, 118 страниц, 57 рисунков и 4 таблицы. Результаты опубликованы в 35 научных статьях, из них 18 научных работах по теме диссертации, в том числе: 1 патент на изобретение; 6 статьи в рецензируемых журналах ISI и SCOPUS (один из которых с импакт-фактором 19.069; три из которых с импакт-фактором 10.3); 1 статья в журналах из Национального реестра профильных журналов, JES; 10 докладов представлены, рассмотрены и опубликованы на национальных и международных конференциях.

Ключевые слова: оксид цинка, оксид алюминия, оксид меди, нанотехнологии, структуры, электролиты, газовые сенсоры, аккумуляторы, полупроводники.

Цель работы: заключается в получении структур $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$, $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ с помощью экономичных методов и технологий; идентификация чувствительности и селективности к газам (H_2) и летучим органическим соединениям (ЛОС) (2-пропанол и этанол); получение сенсорных наноструктур, устойчивых к относительной влажности; обнаружение соединений в электрических батареях с помощью полупроводниковых оксидных структур.

Задачи исследования: исследование физико-химических свойств, в том числе сенсорных, структур на основе: (i) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ с различной толщиной оксида алюминия; (ii) $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$ и с осаждением полимера; (iii) $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ с различной толщиной оксида меди; (iv) обработка паром нанонитей ZnO для наносенсора; (v) предложение модели датчика.

Научная новизна и оригинальность: повышение долговременной стабильности за счет улучшения характеристик, регулирование селективной чувствительности, а также улучшение отклика на летучие органические соединения (ЛОС), H_2 и соединениях в составе электрических батарей гетероструктуры $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$, $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и нанонитей ZnO . С помощью современного оборудования были изучены морфологические, структурные и вибрационные свойства: XRD, SEM, Raman, HRTEM, TEM, SAED, EDX и XPS для определения качества и физико-химических характеристик полученных структур. Для моделирования взаимодействия молекул газа с поверхностью исследуемых структур были выбраны расчеты по теории функционала электронной плотности DFT, позволяющей моделировать механизмы обнаружения газа, происходящие на поверхности структур разработанные из нанометрических оксидов полупроводников.

Решаемая научно-исследовательская задача заключается в получении чувствительных структур и нанонитей и их селективности по отношению к газам: (H_2), летучим органическим соединениям (ЛОС: 2-пропанол и этанол) и соединениям из состава электрических батарей ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ и LiPF_6) которые стабильны во времени и при высокой относительной влажности.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы заключаются в том, чтобы предложить и разработать физико-химические механизмы обнаружения газов, ЛОС и соединений из состава электрических батарей с помощью структур, полученными на основе $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}:\text{Fe}$, $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ и на основе гидротермально-обработанных нанонитей ZnO , а также примеры применения для измерения газов и различных паров ЛОС (2-пропанола и этанола), которые стабильны во времени и не чувствительны к высокой влажности. Предложенные механизмы обнаружения были подкреплены расчетами функциональной теории и моделированием DFT, которые позволяют моделировать процессы взаимодействия газов или паров ЛОС на поверхности структур.

Внедрение научных результатов. Полученные научные результаты частично использовались в учебном процессе, при разработке бакалаврских и магистерских диссертаций на департаменте МБИ, в рамках ТУМ. Затем на основе полученных научных результатов был получен патент на изобретение и акт о проведении инновационных исследований на факультете ЦИМ, ТУМ.

MAGARIU NICOLAE

**PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ȘI MODELELE
SENZORILOR ÎN BAZA SEMICONDUCTORILOR OXIDICI
NANOMETRICI**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul științific al tezei de doctor în științe inginerești

Aprobat spre tipar: 27.11.2023
Hârtie ofset. Tipar RISO
Coli de tipar 2,25

Formatul hârtiei 60×84 1/16
Tirajul 60 ex.
Comanda nr. 121

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