



Universitatea Tehnică a Moldovei

**Cercetarea senzorilor de compuși volatili în
baza heterojoncțiunilor cu pelicule columnare
din oxid de zinc**

Student: Zadorojneac Tudor

Conducător:

prof.univ., dr. hab. Lupan Oleg

Chișinău - 2020



Ministerul Educației al Republicii Moldova

Universitatea Tehnică a Moldovei

Programul de masterat „Microelectronică și Nanotehnologii”

Admis la susținere

Șef departament MIB:

prof.univ.dr. Șontea Victor

„ ____ ” _____ 2020

Cercetarea senzorilor de compuși volatili în baza heterojoncțiunilor cu pelicule columnare din oxid de zinc.

Teză de master

Masterand:  _____ (Zadorojneac Tudor)

Conducător:  _____ (Lupan Oleg)

Chișinău – 2020

REZUMAT

la teza de master cu tema “Cercetarea senzorilor de compuși volatili în baza heterojoncțiunilor cu pelicule columnare din oxid de zinc”,

Teza cuprinde introducerea, trei capitole, concluzii, bibliografia din 33 titluri, 61 pagini text de bază, inclusiv 34 figuri. Rezultatele obținute nu sunt publicate în lucrări științifice.

Cuvinte cheie: compuși organici volatili, senzori de gaze, heterojoncțiuni, heterostructuri, reacție la gaz, selectivitate, răspuns.

Domeniul de cercetare îl constituie aspectele teoretice și practice ale cercetării proprietăților heterojoncțiunilor în calitate de senzor de gaze.

Scopul lucrării constă în creșterea, cercetarea și testarea structurilor formate pe heterostructuri din oxizi semiconductori și reacția acestora la diferite gaze.

Metodologia cercetării științifice se bazează pe informația publicată în acces liber și cercetările efectuate individual în condiții de laborator la Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori.

Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor obținute constă în: tehnologia simplificată a creșterii heterostructurilor dintre CuO/ZnO:Fe columnar și integrarea acestora în senzori, rezultatele deosebit de bune, impactul tehnologic foarte ridicat și sinecostul scăzut pentru producție.

Semnificația teoretică a lucrării o constituie obținerea rezultatelor experimentale culese de pe senzorii cercetați și formarea unui raport informativ complex și accesibil pentru analiza a fenomenului de detecție selectivă a compușilor volatili.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în elaborarea unor metode de analiză complexă a domeniului de detectare a gazelor pentru o dezvoltare tehnologică în creștere și majorarea nivelului de securizare a vieții umane în condiții industriale unde sunt prezenți compușii organici volatili, protecția mediului și aplicații în medicina modernă.

SUMMARY

to the master thesis with the theme "Research of volatile compounds sensors based on heterojunctions with columnar zinc oxide films".

The thesis includes the introduction, three chapters, conclusions, bibliography of 33 titles, 61 basic text pages, including 34 figures. The obtained results are not published in scientific papers.

Keywords: volatile organic compounds, gas sensors, heterojunctions, heterostructures, gas reaction, selectivity, response.

The research field is constituted by the theoretical and practical aspects on the investigation of the properties of heterojunctions integrated in the gas sensor structures.

The purpose of the work is to research and test the structures formed on semiconductor oxide heterostructures and their reaction to different gases.

The methodology of the scientific research is based on the theory and experimental data published in open access resources and the own research carried out individually in laboratory conditions at the Center for nanotechnology and Nanosensors.

The novelty and scientific originality of the obtained results consist of: the simplified technology of the production of these sensors based on heterostructures, the particularly good experimental results, the very high technological impact and the low cost of production.

The theoretical significance of the work is the obtaining of the results collected from the investigated sensors and the formation of a complex and accessible informative report for the analysis.

The applicative value of the thesis consists in the elaboration of methods of complex analysis of the field of gas detection for an increasing technological development and the increase of the level of security of the human life involved in industry where volatile organic compounds are present, the protection of the environment and applications in modern medicine.

CUPRINS

DECLARAȚIA DE ONESTITATE	3
REZUMAT.....	4
INTRODUCERE.....	7
1.CERCETAREA SENZORILOR DE GAZE ȘI IMPACTUL LOR ASUPRA INDUSTRIEI ACUTALE	8
1.1. Tipurile de Heterojunctiuni pentru senzori de COV.....	8
1.2. Analiza Tehnologii raportate pentru Heterojunctiuni	10
1.3 Proprietatile Morfologice si structural ale acestora.	19
1.4. Prop. Chimice, Optice si electronice ale acestora.....	23
1.5. Caracteristici Sensoriale.....	25
2. ANALIZA TEHNOLOGIILOR	27
2.1. Tehnologia de obtinere a heterojunctiunilor	27
2.2. Partea experimentală.....	29
2.3. Proprietățile morfologice.....	30
2.4. Proprietățile structurale	32
3. TESTAREA ȘI ANALIZA REZULTATELOR OBȚINUTE.....	34
3.1. Prezentarea mostrelor studiate.....	34
3.2. Caracteristicile electrice și senzoriale.....	36
CONCLUZII	58
BIBLIOGRAFIE	60

INTRODUCERE

Lucrarea de față își propune spre justificare proprietatile electrice, chimice și senzoriale ale heterojonctiunilor între oxizii semiconductori care sunt depuși și tratați termic în diferite condiții și circumstanțe.

Începând de la analiza principiilor de funcționare a senzorilor, cercetând structurile și tehnologiile de producție a acestora, până la testarea exemplor concrete în condiții de laborator, colectarea datelor, prelucrarea acestora și prezentarea lor într-o formă grafică care ne permite analiza rezultatelor obținute.

Din motivul că industria modernă avansează pe zi ce trece, gazele, fie ca un combustibil, fie ca un reagent, produs al reacțiilor în medii industriale sau un alt tip de utilizare care i se atribuie, trebuie monitorizate în scopul de a împiedica scurgerile sau cu scopul de a menține un nivel necesar, se solicită un instrument de detectare și monitorizare a acestora continuu cu dispozitive cost-eficiente.

Domeniile de aplicare a acestor senzori sunt foarte multe, cele mai frecvent întâlnite sunt domeniul medical, de exemplu în scopul de a menține un nivel necesar de O_2 la ventilarea pulmonară a persoanelor cu afecțiuni. Domeniul industriei de automobile, unde la momentul de față se înăspresc regulile ce se referă la cantitatea volumului de gaze emantate în atmosferă. În ecologie, unde se utilizează cu scopul de a monitoriza și cerceta sursele de evacuare a diferitor poluanți chimici care se răspîndesc în mediul înconjurător. În securitatea vieții, unde se necesită detectarea scurgerilor de gaze care pot fi toxice sau explozive. Acesta se poate utiliza în locul de muncă, în cadrul oarecăror uzine sau chiar și în locuințele individuale, pentru detectarea scurgerilor de butanol sau propanol care adesea se folosește ca un combustibil pentru încălzirea încăperilor și nu numai.

Deci putem spune că senzorii de gaze au o aplicare extrem de vastă în industria modernă ceea ce îi face un obiect de studiu foarte important și care are o rentabilitate ridicată pentru punerea acestora în producție, fapt care poate aduce venituri imense și o influență pozitivă asupra multor domenii, ca economic, industrial și social.

Iar cel mai important lucru este că senzorii bazați pe heterostructuri se prezintă ca fiind următoarea treaptă a acestei ramuri industriale, datorită calității ridicate, sinecost mic, rezultate calitative și fiabile, durabilitate și posibilitatea de ai include în multe aplicații care necesită acest modul.

BIBLIOGRAFIE

1. Jahangir, I., & Koley, G. (2016). *Dual-channel microcantilever heaters for volatile organic compound detection and mixture analysis*. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep28735
2. *H₂ gas sensing properties of a ZnO/CuO and ZnO/CuO/Cu₂O Heterostructures* N. Ababii, V. Postica, M. Hoppe, R. Adelung, O. Lupan, S. Railean, T. Pauporte, B. Viana Proc. Of SPIE Vol. 10105 101052A-1
3. Lupan, O.; Postica, V.; Ababii, N.; Hoppe, M.; Cretu, V.; Tiginyanu, I.; Sontea, V.; Pauporté, T.; Viana, B.; Adelung, R., *Influence of CuO Nanostructures Morphology on Hydrogen Gas Sensing Performances*. *Microelectronic Engineering*, 164, 63-70 (2016).
4. 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*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 6527-6539 (2016).
5. Lupan, O.; Postica, V.; Cretu, V.; Wolff, N.; Duppel, V.; Kienle, L.; Adelung, R., *Single and Networked CuO Nanowires for Highly Sensitive P-Type Semiconductor Gas Sensor Applications*. *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 10, 260-266 (2016).
6. Shishiyanu, S. T.; Shishiyanu, T. S.; Lupan, O. I., *Sensing Characteristics of Tin-Doped ZnO Thin Films as NO₂ Gas Sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, 379-386 (2005).
7. *H₂ gas sensing properties of a ZnO/CuO and ZnO/CuO/Cu₂O Heterostructures* N. Ababii, V. Postica, M. Hoppe, R. Adelung, O. Lupan, S. Railean, T. Pauporte, B. Viana Proc. Of SPIE Vol. 10105 101052A-1.
8. Pauporte, T.; Pelle, F.; Viana, B.; Aschehoug, P., *Luminescence of Nanostructured Eu³⁺/ZnO Mixed Films Prepared by Electrodeposition*. *J. Phys. Chem. C*, 111, 15427-15432 (2007).

9. Lupan, O.; Pauporte, T.; Viana, B., *Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Arrays on P-Silicon (111) for Visible-Light-Emitting Diode Fabrication*. *J. Phys. Chem. C*, 114, 14781-14785 (2010).
10. Hölken, I.; Neubüser, G.; Postica, V.; Bumke, L.; Lupan, O.; Baum, M.; Mishra, Y. K.; Kienle, L.; Adelung, R., *Sacrificial Template Synthesis and Properties of 3d Hollow-Silicon Nano- and Microstructures*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 20491-20498 (2016).
11. Lupan, O.; Postica, V.; Mecklenburg, M.; Schulte, K.; Mishra, Y. K.; Fiedler, B.; Adelung, R., *Low Powered, Tunable and Ultra-Light Aerographite Sensor for Climate Relevant Gas Monitoring*. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 16723-16730 (2016).
12. Postica, V., Lupan, O., et al., *Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides*. *Advanced Functional Materials*, p. 1604676 <https://doi.org/10.1002/adfm.201604676> (2016).
13. *ELSEVIER (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al heterojunctions for volatile organic compound detection*. Mathias Hoppe, Nicolai Ababii, Vasile Postica, Oleg Lupan, Oleksandr Polonskyi, Fabian Schütt, Sören Kaps, Leonid F. Sukhodub, Victor Sontea, Thoman Strunskus, Franz Faupel, Rainer Adelung. *Sensors and Actuators B: Chemical Volume 255, Part 2*, February 2018, Pages 1362-1375 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.135> D-24143 2017]
14. SHISHIYANU, S. T.; SHISHIYANU, T. S.; LUPAN, O. I., Sensing Characteristics of Tin-Doped ZnO Thin Films as NO₂ Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, 379-386 (2005).
15. *Heterojuncțiuni de (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al pentru detectarea compusului organic volatil*. Mathias Hoppe, Nicolai Ababii, Vasile Postica, Oleg Lupan, Oleksandr Polonskyi, Fabian Schütt, Sören Kaps, Leonid F. Sukhodub, Victor Sontea, Thomas Strunskus, Franz Faupel, Rainer Adelung. 2017.
16. D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris, *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review*, *Sens. Actuators B* 204 (2014) 250–272.
17. Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani, Y. Nakamura, *Selective CO gas sensing mechanism with CuO/ZnO heterocontact*, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 940–943.

18. Y.-B. Zhang, J. Yin, L. Li, L.-X. Zhang, L.-J. Bie, *Enhanced ethanol gas-sensing properties of flower-like p-CuO/n-ZnO heterojunction nanorods*, *Sens. Actuators B* 202 (2014) 500–507.
19. Q. Xu, D. Ju, Z. Zhang, S. Yuan, J. Zhang, H. Xu, B. Cao, *Near room-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode*, *Sens. Actuators B* 225 (2016) 16–23.
20. O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaico, S. Railean, *Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications*, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* 93 (2009) 1417–1422.].
21. S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, W.-F. Hsieh, *Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films*, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 78–84.
22. V. Postica, I. Hölken, V. Schneider, V. Kaidas, O. Polonskyi, V. Cretu, I. Tiginyanu, F. Faupel, R. Adelung, O. Lupan, *Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapour sensing*, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 49 (2016) 20–33.
23. O. Lupan, V. Postica, N. Wolff, O. Polonskyi, V. Duppel, V. Kaidas, E. Lazari, N. Ababii, F. Faupel, L. Kienle, R. Adelung, *Localized synthesis of iron oxide nanowires and fabrication of high performance nanosensors based on a single Fe₂O₃ nanowire*, *Small* 13 (2017) 1602868.
24. K.E. Lee, M. Wang, E.J. Kim, S.H. Hahn, *Structural, electrical and optical properties of sol–gel AZO thin films*, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 683–687.
25. M.H. Yoon, S.H. Lee, H.L. Park, H.K. Kim, M.S. Jang, *Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO*, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 1703–1704.
26. H. Serier, M. Gaudon, M. Ménétrier, *Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties*, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1192–1197.

27. J.-H. Lee, B.-O. Park, *Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment*, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 242–245.
28. P.P. Sahay, R.K. Nath, *Al-doped ZnO thin films as methanol sensors*, *Sens. Actuators B* 134 (2008) 654–659.
29. https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope Informatii generale despre SEM. Accesat la 16.11.2019
30. <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/> Figuri grafice. Accesat la 18.11.2019
31. <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/> Reprezentare grafica. Accesat la 26.11.2019
32. “*Metal oxide -based heterostructures for gas sensors*”- A Review Dario Zappa, Vardan Galstyan, Navpreet Kaur, Hashitha M.M. Munasinghe Arachchige, Orhan Sisman, Elisabetta Comini. Received Date: 31 May 2018
33. POSTICA, V., HÖLKEN, I., SCHNEIDER, V., KAIAS, 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, nr. pp. 20-33. ISSN 1369-8001