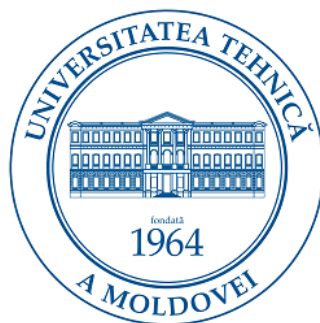


UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlu de manuscris
C.Z.U.:620.3 : 621.38 (043.2)

POSTICA VASILE

**PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR HIBRIDE
ÎN BAZĂ DE OXIZI METALICI ȘI A REȚELELOR LOR**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul științific al tezei de doctor în tehnică

CHIȘINĂU, 2020

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

Conducător științific:

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

Referenți oficiali:

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”.

RUSU Emil doctor habilitat în științe tehnice, conferențiar universitar, Institutul de
Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”.

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

Membri ai Comisiei de Doctorat (CD):

BUZDUGAN Artur doctor habilitat în tehnică, profesor universitar,
Universitatea Tehnică a Moldovei, *președintele CD*

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

ȚIULEANU Dumitru membru corespondent al Academiei de Științe a Moldovei,
doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar,
Universitatea Tehnică a Moldovei, *membru al CD*

Susținerea tezei va avea loc la **24 iunie 2020, ora 15:00** în ședința Comisiei de Doctorat
ad-hoc din cadrul Școlii doctorale ”Știința Calculatoarelor, Electronică și Energetică” a
Universității Tehnice a Moldovei (aprobată prin decizia Consiliului Științific din 16.04.2020,
proces-verbal nr. 7), str. Studenților 9/7, blocul de studii nr. 3 al 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 și pe pagina web a ANACEC (<http://cnaa.md/>).

Rezumatul a fost expediat la „21” mai 2020

Secretar științific
al Comisiei de Doctorat,
doctor în tehnică, conferențiar universitar


RAILEAN Serghei

Conducător științific,
doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar


LUPAN Oleg

Autor


POSTICA Vasile

© Postica Vasile, 2020

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei abordate. La momentul actual, progresul tehnologiilor de fabricare a senzorilor de gaze este în continuă creștere, iar aria de aplicare a acestora se extinde în diverse domenii: medicină și aplicații biomedicale (compuși organici volatili (COV), O₂, CO₂ etc.), industria petrolieră (hidrocarburi, CH₄ etc.), industria alimentară (COV, NH₃), industria chimică (COV), minerit (CO, CH₄ etc.), industria automobilelor (NO_x, O₂ etc.) și altele [1-3]. Faptul dat contribuie la înlăturarea unor cerințe concrete față de sistemele de detecție inteligente, precum portabilitate, interfață fără fir ("wireless"), consum redus de energie, simplitate în utilizare, cost scăzut, durată lungă de lucru și altele [4]. Cercetările științifice intense au demonstrat că dispozitivele pe baza structurilor din oxizi metalici constituie o alternativă pertinentă pentru elaborarea senzorilor de gaze performanți care ar putea face față cerințelor complexe impuse de tehnologiile moderne [4]. Avantajul principal îl prezintă consumul redus de energie, sensibilitatea înaltă și posibilitatea de integrare simplă în dispozitivele electronice, oferindu-i o complexitate redusă și fiind compatibile cu tehnologiile microelectronice standarde [1-4].

Importanța problemei abordate. Este cunoscut faptul că dezavantajul principal al micro- și nanostructurilor de oxizi metalici constă în selectivitatea joasă [2, 5]. Acest dezavantaj apare deoarece parametrii senzorilor sunt influențați în același timp de mai multe gaze aflate în atmosferă și nu este posibil de stabilit exact efectul fiecăruia, dar și de compoziția mediului [2, 5]. Pentru soluționarea acestor probleme, este important de elaborat metode tehnologice eficiente de fabricare a senzorilor de gaze pe bază de ZnO și SnO₂ cu o selectivitate și sensibilitate mai înaltă prin controlul morfologiei, dopării și funcționalizării suprafeței acestora. Pentru a îmbunătăți proprietățile senzoriale ale oxizilor metalici, au fost studiate mai multe metode și abordări [6]. Una din aceste metode este funcționalizarea suprafeței cu metale nobile, cu polimeri sau cu alți oxizi metalici, formând structuri de tip miez-înveliș, joncțiuni Schottky sau heterojoncțiuni [2, 6]. În prezent există numeroase aplicații noi din domeniul științei materialelor avansate care sunt elaborate pe bază de structuri hibride cu proprietăți unice, precum ar fi selectivitatea și sensibilitatea mai înaltă [7]. Rețelele de nanostructuri hibride pe bază de oxizi metalici au demonstrat, de asemenea, proprietăți senzoriale excepționale cu o detecție sensibilă și rapidă a gazelor ușor inflamabile și nocive [8, 9]. Totuși, multitudinea tipurilor de materiale (organice și anorganice) cu o varietate largă de proprietăți, datorită naturii diferite a interacțiunii între aceste materiale îngreunează combinarea acestora, având ca scop obținerea în mod raționalizat a performanțelor dorite ale dispozitivelor în baza lor [7]. În cazul senzorilor de gaze pe bază de materiale hibride, aceste performanțe sunt selectivitatea și sensibilitatea. Deocamdată încă nu sunt determinate toate

principiile de combinare a oxizilor metalici pentru a obține în mod controlat și dorit materiale hibride sensibile, de înaltă performanță, pentru anumite tipuri de gaze sau COV.

Scopul și obiectivele lucrării. Teza de doctor are ca scop: (i) identificarea procedeelelor tehnologice pentru peliculele columnare de ZnO:Fe și ZnO:Pd la elaborarea materialelor hibride selective pentru gazele reducătoare precum etanolul și hidrogenul; (ii) identificarea structurilor hibride optime în baza ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale (sensibilitatea și selectivitatea la C₂H₅OH, H₂, CH₄, CO, NH₃); (iii) elaborarea mecanismelor senzorilor și fizicii nanosistemelor funcționale pentru pelicule columnare, rețele 3-D hibride, precum și pentru structuri hibride individuale.

Obiective de cercetare propuse:

- Studiul proprietăților senzoriale ale materialelor sensibile în baza: (i) peliculelor columnare de ZnO:Fe și ZnO:Pd depuse prin metode chimice din soluții și funcționalizate cu metale nobile; (ii) structurilor 3-D hibride de ZnO-CuO, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Bi₂O₃, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Zn₂SnO₄, ZnO-CNT (nanotuburi de carbon); (iii) structurilor individuale de ZnO cu diferite morfologii; (iv) structurilor individuale hibride de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO.

- Analiza fizico-chimică cu tehnici SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS a rețelelor 3-D hibride pe bază de tetrapozi de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) și pelicule columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd) și funcționalizate (PdO₂/PdO sau AgO/Ag).

- Cercetarea influenței temperaturii de operare și a modului de polarizare asupra selectivității, sensibilității și rapidității la gaze în cazul senzorilor cu joncțiune Schottky.

- Propunerea și dezvoltarea mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor, COV și a radiației UV de către: rețelele hibride pe bază de ZnO, ZnO-CuO, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Bi₂O₃, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Zn₂SnO₄, ZnO-CNT; peliculele columnare de ZnO dopate și funcționalizate; structurile individuale hibride (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO) și a senzorilor cu joncțiune de tip Schottky, în baza mecanismelor deja existente.

Metodologia cercetării științifice. În vederea atingerii obiectivelor lucrării au fost utilizate următoarele metode tehnologice și de cercetare științifică:

- pentru depunerea peliculelor columnare nanostructurate din ZnO:Fe(Pd) - metoda sintezei chimice din soluții (SCS) urmată de un tratament termic convențional (TA) sau rapid (RTA) în aer;
- funcționalizarea ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ din soluția apoasă de PdCl₂;
- funcționalizarea ZnO:Fe cu nanoparticule de AgO/Ag prin depunerea în vid la pulverizarea sursei de Ag urmată de un tratament termic în aer;

- sinteza prin transport în flacără pentru creșterea rețelelor de tetrapozi de ZnO;
- procesul cu un tratament termic în aer la 1150 °C timp de 5 ore pentru creșterea rețelelor 3-D hibride ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) - amestecul tetrapozilor de ZnO cu microparticulele de metale (Fe, Cu, Al, Bi sau Sn), în diferite rapoarte ale greutateților;
- microscopia electronică cu scanare (SEM) și cu transmisie de electroni accelerați (TEM), precum și cu o rezoluție înaltă (HRTEM) pentru analiza proprietăților morfologice;
- spectroscopia Raman, difracția razelor X (XRD), dispersia energiei razelor X (EDX), difracția de electroni pe o arie selectată (SAED) și cu precizie (PED), precum și spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS) pentru analiza fizico-chimică avansată a structurilor cristaline;
- regulatoare pre-calibrate Bronkhorst din seria MASS-VIEW pentru controlul concentrației de gaz țintă;
- unitatea sursă-măsurator Keithley 2400 programabil controlat de calculator prin intermediul unei interfețe grafice realizate în LabView pentru măsurările proprietăților electrice și senzoriale.

Metodele date sunt utilizate pe larg de către comunitatea științifică și permit obținerea informației fiabile despre proprietățile morfologice, structurale, vibraționale, fizico-chimice și senzoriale ale materialelor studiate în teză.

Noutatea științifică a rezultatelor cercetărilor constă în:

- Evidențierea eficienței mai înalte a funcționalizării suprafeței peliculelor columnare de ZnO:Pd și ZnO:Fe cu nanoparticule ale metalelor nobile (PdO/PdO₂ sau AgO/Ag) în comparație cu doparea (cu Pd sau Fe), în scopul obținerii performanței înalte la detectarea selectivă a gazelor reducătoare și COV.
- Formarea structurilor cristaline de Me_xO_y și Zn_xMe_yO_z în rețelele 3-D de ZnO care permit identificarea pe cale rațională a unor strategii noi de elaborare a materialelor hibride de înaltă performanță. Aceste materiale hibride, cu proprietăți unice, pot fi utilizate ulterior cu succes la așa aplicații precum: senzori de gaze selectivi, ”nasul” electronic și fotodetectori.
- Optimizarea geometriilor de echilibru a stărilor fundamentale cu cea mai joasă energie în cazul sistemelor AgO/ZnO:Fe, Me_xO_y-ZnO și Zn_xMe_yO_z-ZnO (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) prin metoda funcționalei de densitate (DFT), în scopul modelării reacțiilor de suprafață.
- Cuplarea metodelor teoretice de modelare computațională (DFT) cu analiza datelor experimentale privind caracteristicile senzoriale la gaze, în cazul materialelor cercetate (AgO/ZnO:Fe, CuO/ZnO, Fe₂O₃/ZnO, Bi₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și Zn₂SnO₄/ZnO), a contribuit esențial la elucidarea contribuției proceselor de suprafață la nivel molecular.

Rezultatele teoretice obținute susțin datele experimentale și mecanismele de detecție propuse. A fost demonstrat că prezența interfețelor între nanoparticulele de AgO și suprafața ZnO:Fe este esențială pentru dehidrogenarea moleculelor de etanol, ceea ce rezultă într-o sensibilitate înaltă la vaporii de etanol.

- În premieră, peliculele columnare de ZnO dopate cu Pd au fost funcționalizate cu nanoparticule de oxizi micști ai paladiului (PdO/PdO₂), în scopul realizării senzorilor înalt-selectivi de hidrogen cu detecție și la temperatura camerei. Este propus mecanismul fizico-chimic pe baza efectului de sensibilizare chimică și electrică.

- Pentru prima dată au fost fabricate dispozitive de tip nanosenzor de înaltă performanță pe bază de structuri hibride individuale (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄ și CNT/ZnO). S-a observat posibilitatea modificării selectivității la gazele cercetate în dependență de combinația formată a materialelor hibride. Aceste rezultate demonstrează relația strânsă dintre performanța dispozitivelor și efectele sinergice ale materialelor, printre care proprietățile catalitice și fenomenele de la interfață.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în identificarea materialelor hibride din oxizi metalici sensibile și selective la gazele reducătoare (H₂, C₂H₅OH, CH₄ și NH₃) în cazurile:

- funcționalizării peliculelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ pentru detectarea selectivă a gazului de H₂, iar în cazul funcționalizării peliculelor columnare de ZnO:Fe cu nanoparticule de AgO/Ag pentru detectarea selectivă a vaporilor de etanol;

- rețelelor hibride de ZnO-CNT pentru detectarea selectivă a vaporilor de NH₃, rețelelor hibride de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) sub formă de micro-/nanoparticule sau structuri de tip miez-înveliș pentru detectarea mai selectivă a H₂, C₂H₅OH, CO și CH₄;

- structurilor individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO, CNT/ZnO integrate în micro- sau nano-senzori, pentru detectarea selectivă a C₂H₅OH, H₂ și NH₃, respectiv.

Semnificația teoretică rezidă în aprofundarea elaborării mecanismelor fizico-chimice de sesizare multifuncțională a gazelor și a radiației UV în cazul peliculelor columnare, rețelelor 3-D hibride și a structurilor individuale hibride în baza mecanismelor existente. S-a constatat că proprietățile catalitice și fenomenele de la interfața materialelor hibride cercetate au un rol determinant în îmbunătățirea performanței senzorilor. Datele experimentale au fost susținute de către calculele computaționale de tip DFT, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz țintă cu suprafața materialelor modelate. Modelele mecanismelor senzoriale și fizicii nanosistemelor multifuncționale elaborate, în combinație cu calculele computaționale de tip DFT, contribuie esențial la înțelegerea mai profundă a fenomenelor de la suprafața materialelor hibride.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- Doparea peliculelor columnare de ZnO cu 0,24 at% Fe și funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de AgO/Ag (diametrul de 2 – 10 nm și o densitate de $\sim 0,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) permite monitorizarea rapidă și ultra-sensibilă în timp real a vaporilor de etanol cu o concentrație de la 1 ppm până la 1000 ppm.

- Funcționalizarea peliculelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (diametrul de 5 – 15 nm și o densitate de $\sim 1,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) permite monitorizarea înalt-selectivă a hidrogenului gazos la temperatura camerei, ceea ce elimină necesitatea utilizării micro-încălzitoarelor oferind o putere de consum redusă esențial.

- Detectarea selectivă a:

- vaporilor de etanol în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃ (raportul de masă ZnO:Fe de 20:1) și ZnO-CuO (raportul ZnO:Cu de 30:1);
- gazului de CO în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (raportul ZnO:Sn de 30:1);
- gazului de CH₄ în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (raportul ZnO:Al de 10:1);

ceea ce permite fabricarea unei matrici de senzori înalt selectivi la diferite gaze pentru aplicarea în dispozitive de tip ”nas electronic” pe baza corpului solid.

- Propunerea de micro- și nano-senzori pe bază de structuri hibride individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO cu operarea la temperatura camerei cu aplicații portabile de monitorizare a gazelor cu efect de seră (NH₃) în mediul ambiant sau de detectare rapidă a scurgerilor de gaze foarte inflamabile (H₂), cu consum redus de energie în regiunea de nW.

Tezele științifice principale înaintate spre susținere:

1. Funcționalizarea suprafeței ZnO:Fe (0,24 at% Fe) cu nanoparticule de AgO/Ag (diametrul de 2 – 10 nm, densitatea de $\sim 0,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) permite detectarea ultra-sensibilă și selectivă a vaporilor de etanol ($\sim 4,92 \text{ \%/ppm}$) la temperatura de operare $200 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$ datorită intensificării activității de oxidare catalitică a moleculelor de etanol prin dehidrogenare.

2. Funcționalizarea suprafeței peliculelor columnare de ZnO:Pd (0,13 at% Pd) cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (diametrul de 5 – 15 nm) permite obținerea unei selectivități ultra-înalte la gazul de H₂ în intervalul temperaturilor de operare de $25 \text{ }^\circ\text{C} - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, precum și elucidarea proceselor fizice de suprafață în dependență de temperatura de operare.

3. Modificarea selectivității structurilor de ZnO de la hidrogen gazos prin formarea rețelelor 3-D hibride pe bază de: (i) heterojoncțiuni cu nanoparticule de Fe₂O₃ și stratul

subțire de CuO pe suprafața ZnO la vaporii de etanol; (ii) heterojoncțiuni cu particule de Zn₂SnO₄ la gazul de CO; (iii) heterojoncțiuni cu nanoparticule de ZnAl₂O₄ la gazul de CH₄; (iv) infiltrare a nanotuburilor de carbon (CNT, 2,0 wt%) în rețeaua de structuri 3-D de ZnO la NH₃.

4. Hibridizarea structurilor individuale de ZnO cu particule de Fe₂O₃ are un rol decisiv în îmbunătățirea cu un ordin a răspunsului față de vaporii de etanol și cu două ordine față de radiația UV datorită formării heterojoncțiunilor la scară micro- și nano-metrică cu proprietăți catalitice excepționale de dehidrogenare a moleculelor de etanol și eficientizarea separării sarcinilor electrice fotogenerate.

5. Funcționalizarea suprafeței structurilor individuale de ZnO cu nanoparticule de ZnAl₂O₄ (cu diametrul de 10 – 50 nm), utilizabile pentru fabricarea senzorilor de H₂ cu o sensibilitate înaltă datorită transferului mărit de sarcină electrică la interacțiunea cu moleculele de H₂, cu dependența de relația morfologie/dimensiuni. Sensorii elaborați pe baza ZnAl₂O₄/ZnO sunt funcționabili în intervalul temperaturilor de operare de 25 °C – 150 °C.

6. Ajustarea selectivității sensorului cu joncțiuni de tip Schottky pe bază de un tetrapod individual de CNT/ZnO de la NH₃ la H₂ prin modificarea temperaturii de operare, ceea ce permite utilizarea unui singur dispozitiv pentru monitorizarea eficientă a două tipuri de gaze.

Rezultatele științifice au fost implementate în procesul instructiv-educativ, inclusiv la elaborarea tezelor de licență ale studenților din cadrul departamentului MIB, specialitatea Microelectronică și Nanotehnologii. Ulterior, pe bază de rezultate științifice a fost posibilă obținerea unui act de implementare parțială a cercetărilor inovaționale la UTM.

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultatele de bază ale tezei de doctor au fost expuse la ședințele și seminarele Departamentului MIB, UTM (2016 – 2020); seminarul științific interdepartamental la Departamentul MIB a UTM (17.04.2019); seminarele științifice ale Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori; raportate, discutate, apreciate pozitiv și publicate în materialele a 10 conferințe științifice internaționale și naționale printre care: SPIE, Oxide-based Materials and Devices IX, (2018, California, S.U.A.); International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2016 și 2017, Ucraina și Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents, 2018, Sozopol, Bulgaria.

Publicații care au tangență cu subiectul tezei. Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 41 lucrări științifice, inclusiv și un 1 brevet de invenție, dintre care 16 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS de circulație internațională, inclusiv 6 ca prim-autor; 5 publicații monoautor, dintre care 1 articol în revistă națională recenzată; precum și 21 lucrări prezentate, aprobate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale (Lista publicațiilor și brevetelor este

anexată la sfârșitul tezei și a rezumatului). Numărul total de publicații este de 92 lucrări științifice, inclusiv 55 cotate ISI și SCOPUS, iar rezultatele științifice au fost menționate și pe copertele a 4 reviste de specialitate. *h-index* = 21 SCI Hirsh index. Numărul de citări internaționale în SCOPUS de aproximativ 1540.

Volumul și structura tezei. Teza constă din introducere, cinci capitole, concluzii și bibliografie. Conține 116 pagini text de bază, 49 figuri, 1 tabel și bibliografie cu 291 de titluri.

Cuvinte-cheie: ZnO, oxizi metalici, nanotehnologii, nanosenzori, senzori de gaze, structuri hibride.

CONȚINUTUL TEZEI

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

În **Capitolul 1** sunt prezentate abordările teoretice și practice generale privind conceptele de îmbunătățire a proprietăților senzoriale a nano- și microstructurilor de oxizi metalici la gaze și radiația UV. Este expusă o sinteză a mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor expuse în literatură. Prin urmare se face o analiză a rezultatelor obținute până în prezent în domeniile senzorilor de gaze și a fotodetectorilor de radiație UV de performanță înaltă pe bază de oxizi metalici hibridi, precum și a nanosenzorilor pe bază de structuri individuale.

În **Capitolul 2** sunt descrise condițiile experimentale și metodele: (i) de creștere a peliculelor columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd); (ii) de funcționalizare cu nanoparticule de PdO/PdO₂ sau AgO/Ag; (iii) de creștere a tetrapozilor de ZnO, ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (unde Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn). Sunt descrise condițiile experimentale și metodele de măsurare utilizate pentru cercetarea proprietăților materialelor incluse în teză.

În **Capitolul 3** sunt prezentate rezultatele cercetării proprietăților peliculelor columnare de ZnO dopate cu Fe sau Pd, precum și a celor funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag sau PdO/PdO₂, în calitate de materiale înalt selective la vapori de etanol sau hidrogen gazos. În [figura 1 \(a\)](#) este prezentată imaginea SEM a peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag, care sunt bine dispersate pe suprafața policristalelor de ZnO:Fe (vezi [figura 1 \(b\)](#)), având o densitate de $\sim 0,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Rezultatele cercetării difracției electronilor pe o arie selectă (SAED) ale probelor de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag sunt prezentate în [figura 1 \(c\)](#) și demonstrează reflecții de la planele (-1 1 1), (-2 0 2) și (0 2 0) ale AgO,

iar spațiile dintre plane sunt de 2,76 Å, 2,21 Å și 1,72 Å. Aceste valori sunt caracteristice pentru AgO și nu corespund altor faze cristaline ale oxidilor de argint.

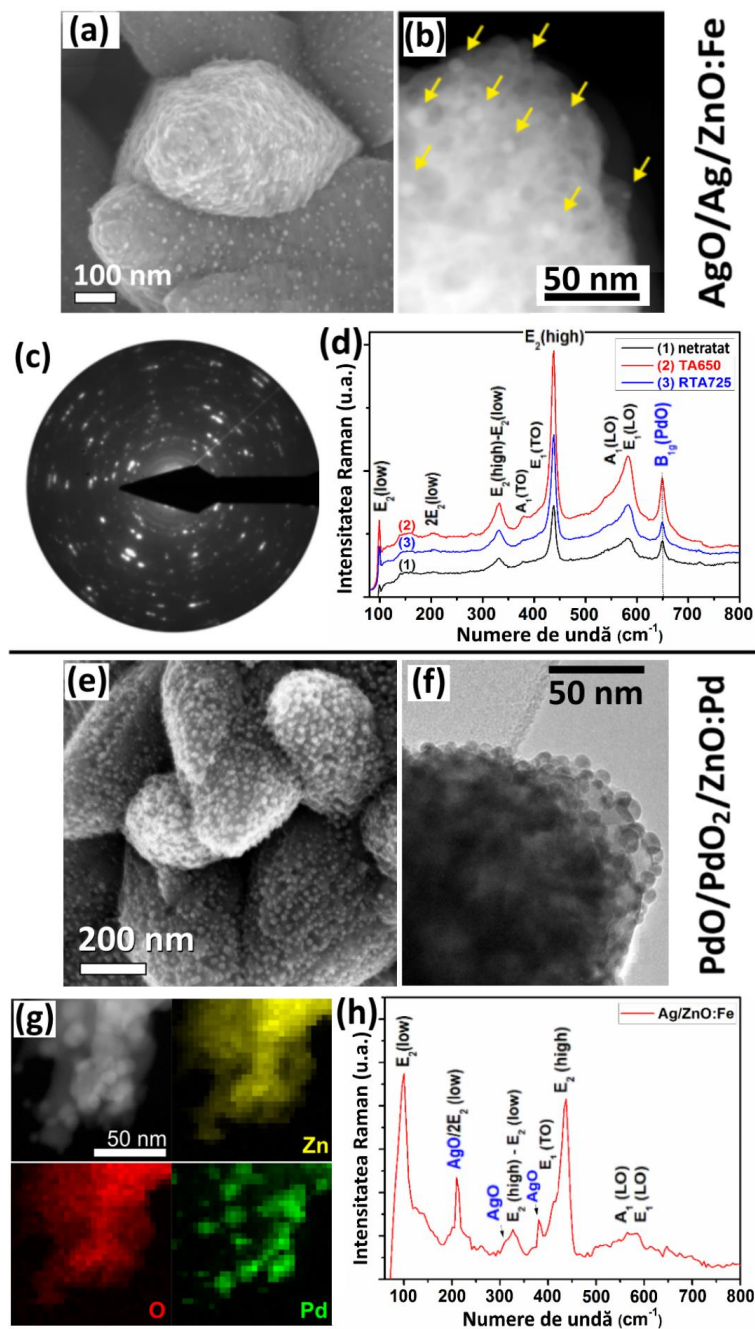


Fig. 1. Peliculele columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu AgO/Ag: (a) imaginea SEM; (b) imaginea STEM-HAADF; (c) paternele SAED; (d) spectrele Raman. Peliculele columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂: (e) imaginea SEM; (f) imaginea TEM; (g) maparea elementelor chimice cu ajutorul EDX; și (h) spectrul micro-Raman.

Spectrul Raman al peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag este prezentat în figura 1 (d). În afară de modurile Raman tipice pentru structura cristalină ZnO de tip wurtzite au fost detectate câteva vârfuri adăugătoare la 217, 301 și 379 cm⁻¹, care pot fi

atribuite modurilor vibraționale ale AgO [10]. Modurile vibraționale active ale AgO, conform teoriei de grup, sunt date de ecuația [10]:

$$\Gamma_{opt} = 8A_u + 7B_u + 3A_g + 3B_g \quad (1)$$

unde A_u și B_u sunt moduri active în infraroșu, iar A_g și B_g sunt moduri active Raman. Măsurările cu ajutorul spectroscopiei XPS ale peliculelor de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag, dar și a nanoparticulelor de AgO/Ag depuse pe un substrat de Si au demonstrat o deplasare a poziției vârfurilor pentru Ag-3d în ambele probe la energii mai mici decât în cazul probelor în baza ZnO:Fe (cu $\sim 0,3$ eV). De obicei, pentru Ag metalic energia de legătură este de 368,2 eV, în timp ce pentru oxizi valorile sunt deplasate spre energii mai mici, și anume la 367,9 eV pentru Ag₂O și la 367,6 eV pentru AgO [10]. Astfel, deplasarea observată a vârfului poate fi atribuită oxidării nanoparticulelor.

Imaginea SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ este prezentată în figura 1 (e). Nanoparticulele de PdO/PdO₂ sunt bine dispersate pe suprafața policristalelor de ZnO:Pd, fără a forma aglomerări. Diametrul nanoparticulelor este de 5 – 15 nm, iar densitatea acestora este de $\sim 1,7 \times 10^9$ cm⁻² (vezi figura 1 (f)). Din maparea elementelor, EDX, prezentată în figura 1 (g), nu au fost detectate alte elemente chimice în afară de Zn, O și Pd.

În spectrele Raman ale peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂ s-a observat un vârf adăugător la ~ 650 cm⁻¹ (vezi figura 1 (h)). Acest vârf a fost atribuit modului B_{1g} al PdO [11], indicând formarea fazei cristaline de PdO prin oxidarea particulelor de Pd din soluția de PdCl₂ în urma tratamentului termic TA la 650 °C timp de 30 min ($O_2 + 2Pd \leftrightarrow 2PdO$) [11]. Spectrele XPS a nivelului Pd-3d au fost măsurate cu o rezoluție înaltă pentru a obține informație despre starea de oxidare și structura chimică a Pd, demonstrând un dublet Pd-3d_{5/2} și altul Pd-3d_{3/2} separate la o energie de $\sim 5,26$ eV [11]. În cazul probelor funcționalizate, concentrația de Pd este de $\sim 15\%$ pe suprafață. Deconvoluția vârfului pentru Pd-3d_{5/2} a demonstrat prezența a două faze ale Pd oxidat, și anume PdO (88%) și PdO₂ (12%).

În figura 2 (a) este prezentat răspunsul probelor de ZnO:Fe tratate termic rapid RTA la 725 °C față de patru gaze diferite (H₂, C₂H₅OH, CH₄ și CO cu concentrația de 100 ppm) la temperatura optimală de operare (T_{opt}) de 250 °C. Peliculele columnare de ZnO au demonstrat un răspuns la C₂H₅OH de $S_{etanol} \sim 29$ ($\sim 0,96$ %/ppm) la vaporii de etanol la temperatura de operare de 250 °C. Pentru probele ZnO:Fe (0,24 at% Fe) răspunsul a crescut de aproximativ două ori, $S_{etanol} \sim 61$ (~ 60 %/ppm). Concentrația optimală de Fe în peliculele columnare de ZnO:Fe pentru a obține un răspuns la gaz maximal este de 0,24 at% Fe. Din punct de vedere practic, fiabilitatea în timp a senzorilor reprezintă un parametru foarte important. Astfel senzorii în baza ZnO și ZnO:Fe

(0,24 at%) tratați rapid RTA la 725 °C au fost măsurați timp de o lună la temperatura de operare de 250 °C și 300 °C față de 100 ppm de etanol și hidrogen (vezi figura 2 (b)). După cum se poate observa, probele prezintă o stabilitate excelentă în timp pe parcursul măsurărilor.

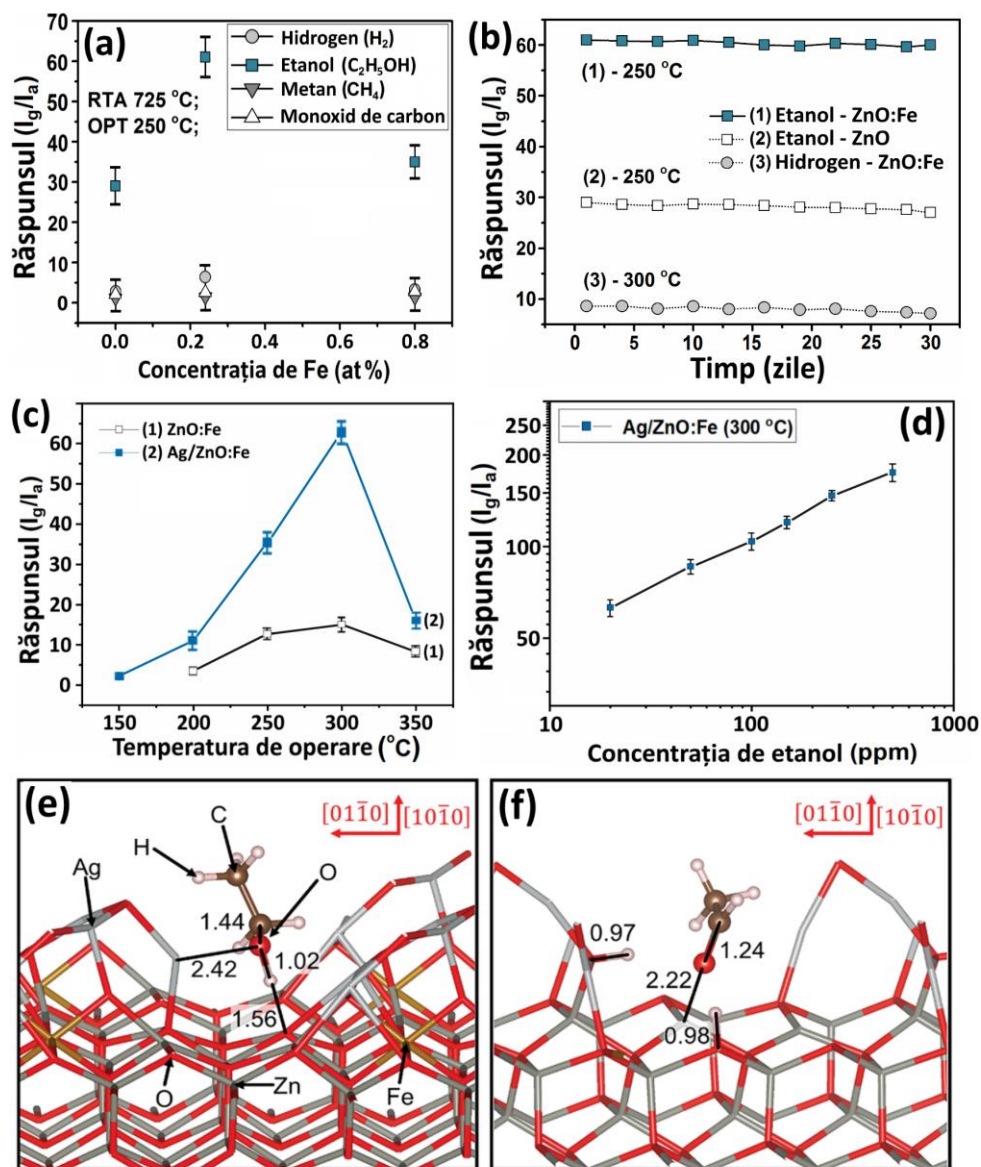


Fig. 2. (a) Răspunsul la gaz față de concentrația de Fe pentru probele de ZnO:Fe tratate RTA la 725 °C la temperatura de operare de 250 °C. (b) Fiabilitatea în timp a peliculelor de ZnO:Fe (0,24 at%). (c) Răspunsul față 20 ppm de vapori de etanol în dependență de temperatura de operare pentru ZnO:Fe și AgO/Ag/ZnO:Fe. (d) Răspunsul față de gaze al AgO/Ag/ZnO:Fe în dependență de concentrația de etanol la temperatura de operare de 300 °C. Calculele de tip DFT: (e) adsorbția moleculară a etanolului la interfața (AgO)₅/ZnO; (f) procesul de dehidrogenare a moleculei de etanol (distanțele interatomice sunt prezentate în Å).

În figura 2 (c) este prezentat răspunsul peliculelor columnare de ZnO:Fe (0,24 at% Fe) funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag (notate ca Ag/ZnO:Fe) față de 20 ppm de etanol,

1000 ppm de hidrogen și 1000 ppm de metan, în dependență de temperatura de operare (150 – 350 °C). În cazul probelor funcționalizate răspunsul este de $S_{etanol} \approx 63$ (4,92 %/ppm), fiind de patru ori mai mare decât în cazul probelor nefuncționalizate. Răspunsul pentru Ag/ZnO:Fe față de 20, 50, 100, 150, 250 și 500 ppm de etanol este de aproximativ 63, 86, 104, 120, 147 și 175, respectiv (vezi figura 2 (d)). Limita de detecție este de $\sim 0,35$ ppm. Selectivitatea excelentă la vaporii de etanol a fost demonstrată prin interferența răspunsului la vaporii de etanol cu răspunsul la hidrogen și metan. Astfel, în camera de test a fost introdusă o concentrație de 20 ppm vapori de etanol și apoi pe rând au fost introduse gazele de hidrogen și metan (1000 ppm), demonstrând lipsa modificării în răspuns.

Simulările computaționale teoretice de tip teoria funcționalei de densitate (DFT) au fost efectuate cu scopul de a confirma datele experimentale obținute în privința proprietăților senzoriale la gaze ale peliculelor columnare de AgO/Ag/ZnO:Fe (vezi figura 2 (e,f)) [10]. Conform datelor computaționale calculate, energia de legătură pentru adsorbția moleculelor de hidrogen (H_2), etanol (C_2H_5OH), metan (CH_4) și acetaldehidă (C_2H_4O) la interfața planului cristalin (1 0 -1 0) al ZnO și particulei de $(AgO)_5$ scade conform ordinei: $H_2 \approx CH_4 < C_2H_4O < C_2H_5OH$. Această ordine indică asupra unei preferințe mai mari a interacțiunii interfeței ZnO/ $(AgO)_m$ cu compușii ce conțin grupe C_2 , decât cu moleculele de H_2 și CH_4 [10].

În cazul peliculelor columnare de ZnO:Pd, îmbunătățirea proprietăților senzoriale a fost realizată prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de oxizi micști ai paladiului, și anume PdO/PdO₂. În figura 3 (a) este prezentat răspunsul peliculelor columnare de ZnO:Pd, funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (notate ca PdO/ZnO:Pd), față de 1 000 ppm de H₂, 10 000 ppm de CH₄ și 1 000 ppm de vapori ai compușilor organici volatili. Conform datelor experimentale obținute, se observă că până la temperatura de operare de 200 °C probele au demonstrat un răspuns mic ($< 1,2$) la restul gazelor și a vaporilor testați în afară de H₂. La temperaturile de operare de 25, 50, 100, 150 și 200 °C probele tratate TA au demonstrat un răspuns de $\sim 12,7$, $\sim 5,7$, ~ 15 , $\sim 42,5$ și ~ 37 (sau 0,092, 0,082, 0,093, 0,098 și 0,097 %/ppm, vezi figura 3 (a)). Răspunsul la gaz pentru probele de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ tratate termic TA la 650 °C față de 125, 250, 500 și 1 000 ppm de hidrogen gazos este de ~ 11 , ~ 15 , ~ 23 și $\sim 42,5$ (vezi figura 3 (b)). Limita de detecție calculată pentru probele date este de ~ 3 ppm.

Datorită prezenței nanoparticulelor de PdO, mai multe molecule de oxigen se vor adsorbi datorită efectului de disociere (“spillover”, vezi figura 3 (c)). La introducerea gazului de hidrogen la temperaturi de operare mai mari de 100 °C, PdO se reduce la Pd ($PdO + H_{2(g)} \rightarrow Pd + H_{2O(g)}$) [11, 12], ceea ce poate descrește semnificativ rezistența electrică a peliculei PdO/ZnO:Pd, adică să contribuie la majorarea răspunsului senzorului [11]. Datele experimentale proprii prezentate în

figura 3 (a) indică direct asupra acestui fenomen. La temperaturi de operare mai înalte, disocierea oxigenului joacă un rol dominant deoarece este un proces activat termic (vezi figura 3 (c,d)) [13].

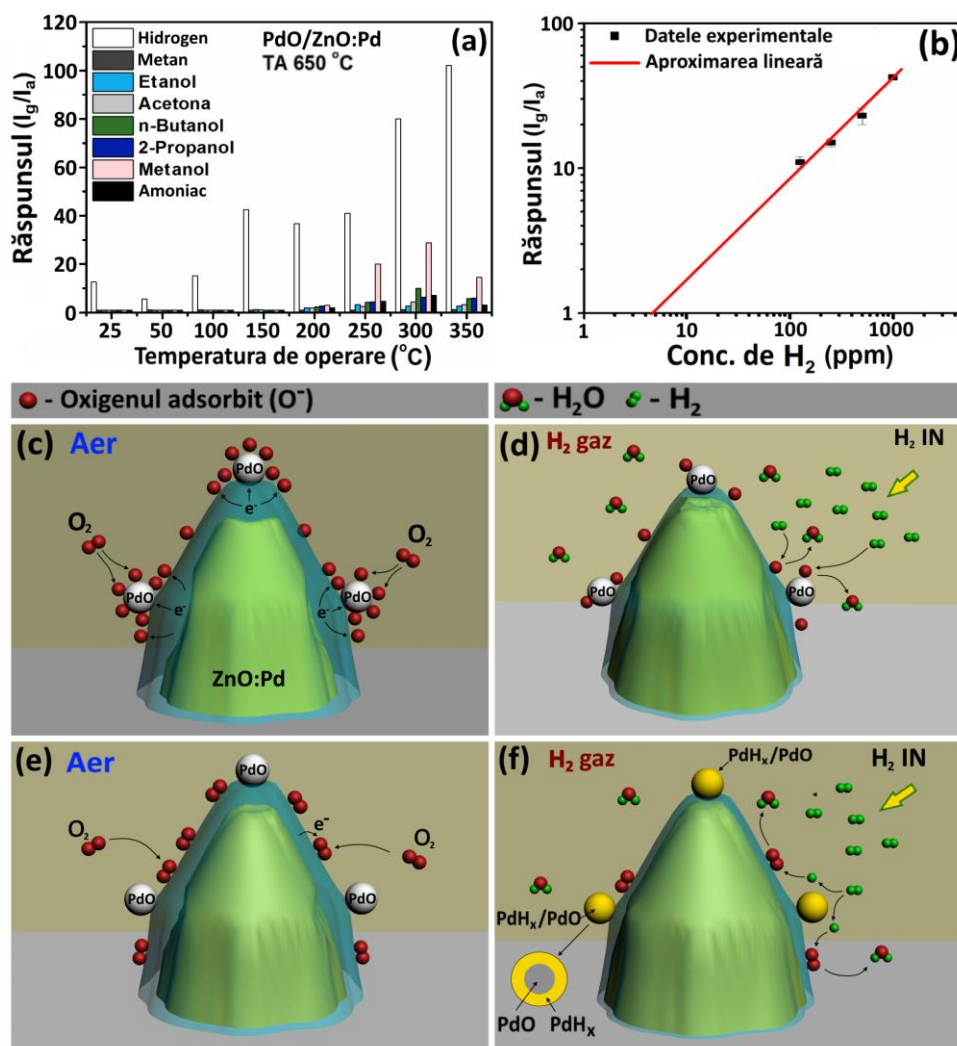


Fig. 3. Răspunsul la gaz pentru peliculele columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂ în dependență de: (a) temperatura de operare; (b) concentrația de H₂ gaz la temperatura de operare de 150 °C. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare prin expunerea în aer și la introducerea H₂ gaz la temperatura de operare mai mare de 200 °C (c,d) și la temperatura mai mică de 100 °C (e,f).

La temperaturi mai joase de 50 °C, sensibilizarea chimică se atribuie disocierii moleculelor de H₂ pe suprafața PdO pentru a genera atomi de hidrogen cu o reactivitate mai înaltă [13]:



Prin urmare, o densitate mai mare a nanoparticulelor de PdO este critică pentru a obține proprietăți senzoriale mai bune [14]. Protonii generați (H⁺) vor forma hidrura de paladiu (PdH_x) care are un lucru de ieșire al electronilor mai mic în comparație cu Pd și PdO [13]:



Formarea PdH_x facilitează transferul sarcinii electrice de la nanoparticule la ZnO și reduce lățimea regiunii epuizate de electroni, astfel mărindu-se semnificativ răspunsul la gaz (vezi figura 3 (a)). Totuși, în conformitate cu rezultatele raportate de Tsang ș. a. [15], stratul de PdH_x se va descompune la temperatura de 50 °C, astfel efectul formării PdH_x se va diminua începând cu temperatura de operare de la 25 °C până la 60 °C [15]. Prezența fazei de PdO₂ este, de asemenea, un factor important pentru mărirea răspunsului peliculelor columnare de ZnO: Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ față de hidrogenul gazos. PdO₂ este o fază metastabilă, iar stabilizarea Pd⁴⁺ poate fi influențată de diferiți factori, precum prezența ZnO [11].

În **Capitolul 4** sunt prezentate proprietățile morfologice, chimice și senzoriale ale rețelelor 3-D hibride în baza ZnO și Me_xO_y sau Zn_xMe_yO_z, unde Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn. În studiile efectuate, s-au obținut cinci tipuri de materiale hibride în baza rețelelor 3-D poroase de ZnO cu un potențial excelent de detectare a gazelor reducătoare cu scopul dezvoltării senzorilor selectivi pentru detectarea a patru gaze utilizate cel mai frecvent în industrie, sisteme biomedicale și de combustie, precum și controlul calității alimentelor, industria automobilelor etc. [8, 9]. În toate cazurile cercetate, mărimea tetrapozilor a fost de ~ 10–150 μm. Pentru rețelele 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃, ZnO-ZnAl₂O₄ și ZnO-Zn₂SnO₄ s-a observat formarea nano- și microparticulelor pe suprafața tetrapozilor și prin rețea, totodată acestea pot forma aglomerații cu un diametru de până la 10 μm [8, 9]. În cazul rețelelor hibride de ZnO-Bi₂O₃ și ZnO-CuO s-a observat formarea structurilor de tip miez-înveliș, unde miezul îl prezintă tetrapozii de ZnO [8, 9]. Originea microparticulelor de Fe₂O₃, ZnAl₂O₄ și Zn₂SnO₄ observate în rețelele 3-D hibride, precum și fazele cristaline secundare de CuO și Bi₂O₃ de pe suprafața tetrapozilor au fost identificate cu ajutorul imaginilor mapării compoziției chimice (EDX la nivel microstructural), spectroscopiei Raman și cu ajutorul măsurărilor XRD [8, 9, 16].

Rezultatele cercetărilor la gaze ale rețelelor 3-D hibride de ZnO cu Me_xO_y și Zn_xMe_yO_z sunt prezentate în figura 4, cu indicarea temperaturii optime de operare. Se pot observa diferențele evidente în selectivitatea probelor, în dependență de tipul și cantitatea microparticulelor metalice adăugate. Astfel se pot menționa următoarele materiale hibride elaborate: ZnO-ZnAl₂O₄ selective la CH₄; ZnO-CuO și ZnO-Fe₂O₃ selective la vaporii de C₂H₅OH; ZnO-Bi₂O₃ selective la H₂; ZnO-Zn₂SnO₄ selective la CO. Rezultatele obținute deschid noi posibilități pentru dezvoltarea tehnologiilor de control/inducere a răspunsului către un anumit gaz specific la rețelele 3-D poroase de ZnO, prin adăugarea Me_xO_y sau Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn).

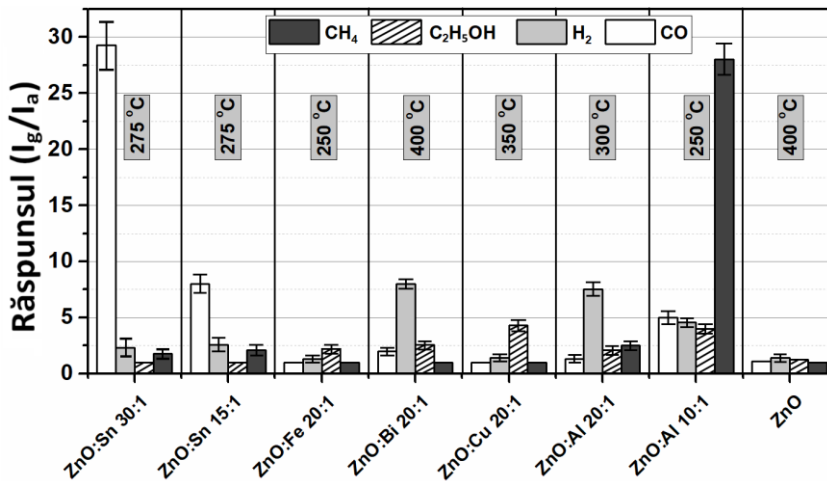


Fig. 4. Răspunsul rețelelor 3-D hibride de $ZnO-Me_xO_y$ și $ZnO-Zn_xMe_yO_z$ la vaporii de etanol (C_2H_5OH), CO , H_2 și CH_4 gaze (cu o concentrație de 100 ppm) la diferite temperaturi de operare indicate.

Au fost cercetate și proprietățile senzoriale ale rețelelor hibride de $ZnO-CNT$ (vezi figura 5(a)). Prin atașarea nanotuburilor de carbon (2,0 wt% CNT) pe suprafața ZnO (vezi inserția din figura 5(a)) s-a obținut o detecție ultra-senzitivă și ultra-selectivă la NH_3 la temperatura camerei ($S_{NH_3} \sim 0,996$ %/ppm). Din dependențele răspunsului față de concentrația gazului au fost calculate limitele de detecție de jos (LDL): $LDL_{C_2H_5OH}$ ($ZnO-CuO$, 20:1) ~ 4 ppm, LDL_{H_2} ($ZnO-ZnAl_2O_4$, 20:1) ~ 1 ppm; LDL_{CH_4} ($ZnO-ZnAl_2O_4$, 10:1) $\sim 0,7$ ppm; LDL_{H_2} ($ZnO-Bi_2O_3$, 20:1) $\sim 0,65$ ppm; LDL_{CO} ($ZnO-Zn_2SnO_4$, 30:1) $\sim 0,25$ ppm; LDL_{NH_3} ($ZnO-CNT$, 2,0 wt% CNT) $\sim 0,2$ ppm. Detectarea selectivă a NH_3 de către $ZnO-CNT$ poate fi explicată prin: (i) energia mai mică de ionizare (10,18 eV) și diametrul cinetic mic (0,36 nm) al moleculelor de NH_3 , în comparație cu alți vapori [17], precum și datorită abilității înalte de donare a electronilor de conducție; (ii) contribuția cationilor de NH_4^+ , care pot conduce la o creștere considerabilă a conductibilității electrice [18].

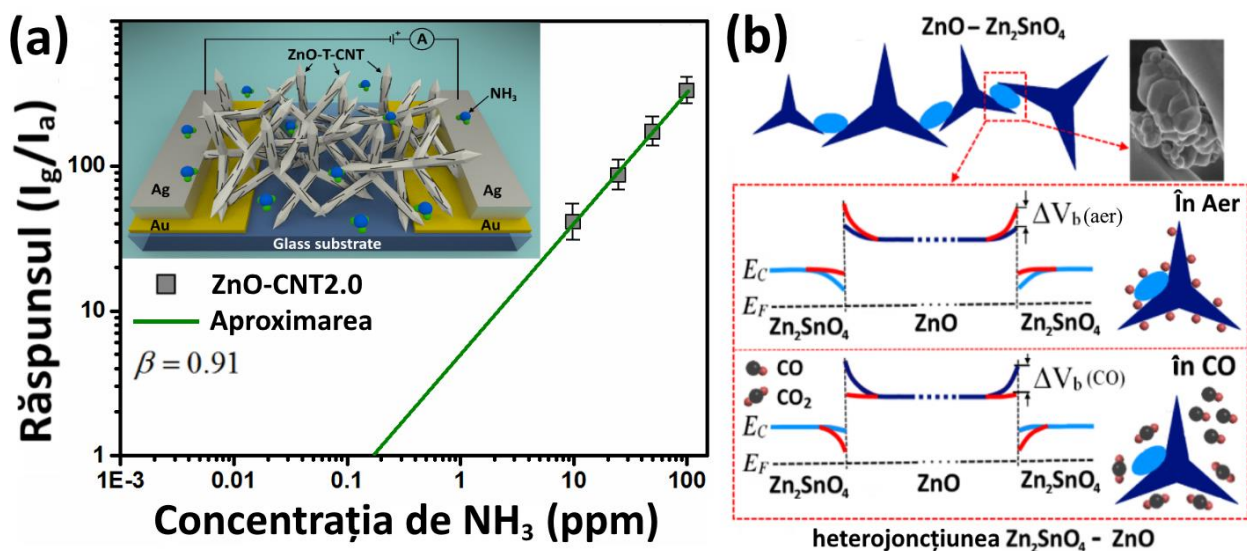


Fig. 5. (a) Dependența răspunsului la gaz față de diferite concentrații ale NH_3 pentru rețelele 3-D de $ZnO-CNT_{2.0}$ (2,0 wt% CNT) (în inserție este prezentată structura senzorului în baza $ZnO-CNT$). (b) Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a gazelor de către rețelele hibride de $ZnO-Zn_2SnO_4$ la expunerea în aer și la introducerea moleculelor de CO .

În teză sunt discutate și dezvoltate mecanismele fizico-chimice de sesizare a moleculelor de gaze de către materialele hibride elaborate. În baza cercetărilor anterioare [8, 9, 16] se pot face concluzii că fazele secundare de Me_xO_y și $Zn_xMe_yO_z$ sunt distribuite relativ aleatoriu prin rețelele de ZnO, formând heterojoncțiuni multiple de tip $p-n$, în cazul ZnO-CuO și ZnO-Bi₂O₃, precum și a celor de tip $n-n$, în cazul ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Zn₂SnO₄ și ZnO-Fe₂O₃. Proprietățile îmbunătățite ale rețelilor 3-D hibride elaborate pot fi asociate cu modularea adițională a barierilor de potențial, formate de heterojoncțiunile de tip $n-n$ sau $n-p$, în timpul adsorbției și desorbției moleculelor de gaze la suprafață (vezi figura 5 (b)) [8, 9]. La expunerea rețelilor 3-D hibride în aer, speciile de oxigen vor difuza rapid prin întreaga rețea ultra-poroasă și se vor adsorbi la suprafața ambelor materiale (ZnO și $Me_xO_y/Zn_xMe_yO_z$), prin captarea electronilor liberi din oxizi, rezultând în formarea barierelor de potențial între brațele tetrapozilor de ZnO și între heterojoncțiuni (vezi figura 5 (b)) [8, 9]. La introducerea moleculelor de gaze reducătoare, acestea vor interacționa cu ionii de oxigen adsorbiți pe suprafața oxizilor metalici și electronii vor fi eliberați [8, 9]. Astfel se vor micșora și înălțimile lanțului de barieră de potențial din senzor (vezi figura 5 (b)).

Cauzele principale în modificarea selectivității rețelilor hibride pot fi proprietățile catalitice ale fazelor oxidice secundare ($Me_xO_y/Zn_xMe_yO_z$), formate în urma tratamentului termic. Ca exemplu, oxizii de Fe și Cu sunt catalizatori excelenți pentru oxidarea COV, în particular, al vaporilor de etanol [8, 9]. Aceasta poate explica selectivitatea înaltă a probelor de ZnO-CuO și a ZnO-Fe₂O₃ față de vaporii de etanol. Totuși, pentru a susține datele experimentale obținute în baza rețelilor 3-D hibride ($ZnO-Me_xO_y$ și $ZnO-Zn_xMe_yO_z$), au fost efectuate calculele teoretice de simulare computațională de tip DFT, folosindu-se aceleași metode și modele deja descrise în lucrările proprii ce au tangență la tema tezei [8, 9]. S-a simulat interacțiunea suprafețelor rețelilor hibride cu moleculele de gaz testate (H₂, C₂H₅OH, CO și CH₄). În cazul dat, calculele computaționale ajută la: (i) imitarea rețelilor hibride cercetate, utilizându-se modelele de suprafață; (ii) identificarea structurilor hibride cu cea mai stabilă configurație; (iii) elucidarea interacțiunii moleculelor de gaz cu suprafața rețelilor hibride, precum și la determinarea naturii acestora [8, 9]. În cazul suprafeței CuO:ZnO (0 0 0 1), interacțiunea cu moleculele de hidrogen, monoxid de carbon și etanol rezultă într-o energie de legătură de - 181,8 kJ/mol, 151,7 kJ/mol și 107,5 kJ/mol [8, 9]. Se observă o energie de legătură cu moleculele de etanol mai mică, ceea ce ar putea explica și răspunsul mai mare la vaporii de etanol al rețelilor de ZnO-CuO [8, 9]. Modelul suprafeței Al₂O₄:ZnO(0 0 0 1) la interacțiunea cu moleculele de hidrogen, monoxid de carbon, metan și etanol a demonstrat o energie de legătură egală cu - 388,8 kJ/mol, 383,5 kJ/mol, - 34,2 kJ/mol și 418,5 kJ/mol [8, 9]. Rezultatele calculate la fel pot explica selectivitatea mai înaltă a rețelilor 3-D de ZnO-ZnAl₂O₄ la gazul de metan și anume datorită unei energii de legătură mai mici cu moleculele de CH₄ [8, 9].

Pe suprafața $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZnO}(0\ 0\ 0\ 1)$, similar cu modelele suprafețelor de $\text{CuO}:\text{ZnO}(0\ 0\ 0\ 1)$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}(0\ 0\ 0\ 1)$, molecula de hidrogen disociază și formează o moleculă de apă. În cazul dat, energia de legătură la interacțiunea cu moleculele de hidrogen este de 173,8 kJ/mol, iar nivelul Fermi este modificat cu $-0,512$ eV de la valoarea de $-1,757$ eV, din cauza transferului semnificativ de sarcină electrică [8, 9]. În cazul interacțiunii cu molecula de CO, modificarea în nivelul Fermi este mai mică și anume de 0,44 eV, iar transferul de sarcină este de $0,09\ e^-$ [8, 9]. Studiul suprafeței $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{ZnO}(0\ 0\ 0\ 1)$ a demonstrat eliberarea unei energii de $-97,2$ kJ/mol, la interacțiunea cu moleculele de CO, în timp ce la interacțiunea cu moleculele de H_2 energia este de 101,2 kJ/mol. Nivelul Fermi se modifică de la $-2,220$ eV la $-2,419$ eV și $-1,783$ eV la interacțiunea cu molecula de H_2 și CO, respectiv [8, 9]. Astfel, în cazul interacțiunii cu molecula de CO are loc un transfer de sarcină electrică mai mare în comparație cu molecula de H_2 , ceea ce ar putea explica selectivitatea mai înaltă a rețelelor 3-D de $\text{ZnO}-\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ la gazul de CO, observat experimental.

Capitolul 5 este consacrat cercetării proprietăților senzoriale ale micro- și nano-senzorilor în baza structurilor hibride individuale de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ și CNT/ZnO , pentru identificarea compozițiilor optime cu scopul obținerii unei selectivități înalte la așa gaze și vapori precum hidrogen, etanol și amoniac. Au fost de asemenea studiate proprietățile senzoriale pentru dispozitivele pe baza: (i) tetrapodului individual de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}:\text{Fe}$, numit în continuare dispozitivul T1 (vezi figura 6 (a)); (ii) a doi tetrapozi interconectați de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}:\text{Fe}$ (dispozitivul T2, vezi figura 6 (b,c)); (iii) tetrapodului individual de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}:\text{Fe}$ funcționalizat cu micro- și nanoparticule de Fe_2O_3 (dispozitivul T3, vezi figura 6 (c)). Dispozitivele au fost expuse la radiația UV la diferite tensiuni electrice aplicate. Răspunsul calculat este prezentat în figura 6 (d). Cel mai mare răspuns de ~ 1400 a fost observat în cazul dispozitivului T3, la tensiunea aplicată de 1 V, ceea ce este de aproximativ 80 de ori mai mare decât pentru T1 și de 25 de ori mai mare decât pentru T2. Pentru dispozitivele cercetate au fost măsurate și proprietățile senzoriale la gaze. Figura 6 (e) prezintă răspunsul la gaz la temperatura camerei al dispozitivelor T1, T2 și T3 la trei gaze de tip reducător ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2 și CH_4) cu o concentrație de 100 ppm și în condiții de umiditate relativă RH de 30% și 70%. Toate dispozitivele au demonstrat o selectivitate excelentă la vaporii de etanol. Răspunsul la etanol (S_{etanol}) cu o concentrație de 100 ppm este de 9, 16,5 și 51 (0,888, 0,939 și 0,98 %/ppm) pentru dispozitivele T1, T2 și T3 [19].

Proprietățile senzoriale îmbunătățite față de radiația UV și gaze ale dispozitivului T2 în comparație cu T1, adică a 2 tetrapozi interconectați în comparație cu unul singur, poate fi explicat și în baza formării unei bariere de potențial adăugătoare între cei doi tetrapozi (qV_s), care domină proprietățile senzoriale prin contribuția sa [20]. Răspunsul la gaz în cazul unui singur tetrapod poate fi prezentat conform ecuației (5) [20]:

$$S \approx \left(\frac{D/2}{r_{aer}} \right)^2 \approx \left(\frac{D}{D-2L_{aer}} \right)^2 \approx \left(D / \left(D - 2\lambda_D \sqrt{\frac{qV_{S(aer)}}{k_B T}} \right) \right)^2 \quad (5)$$

unde r_{aer} , L_{aer} și $V_{S(aer)}$ este raza canalului de conducție, lățimea regiunii epuizate de electroni și înălțimea barierei de potențial a structurii individuale la expunerea în aer; D este diametrul brațului; λ_D este lungimea Debye; k_B este constanta lui Boltzmann; T este temperatura absolută. Astfel, performanțele senzorilor în baza structurilor individuale sunt puternic dependente de diametrul acestora.

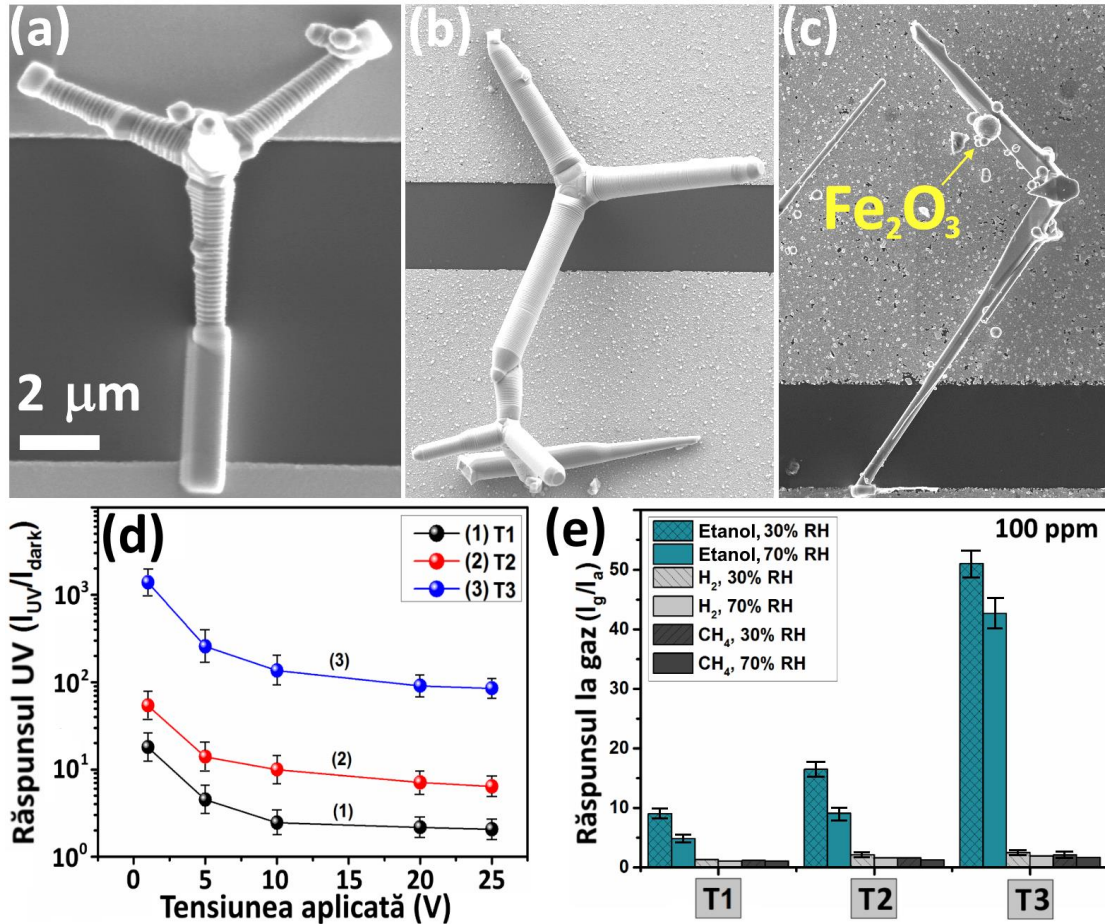


Fig. 6. Imaginile SEM ale dispozitivelor: (a) T1; (b) T2; (c) T3. (d) Răspunsul față de radiația UV în dependență de tensiunea electrică aplicată. (e) Răspunsul la temperatura camerei al dispozitivelor T1, T2 și T3 față de diferite gaze reducătoare.

În cazul a două structuri interconectate răspunsul poate fi prezentat astfel [20]:

$$S \approx \exp\left(-\frac{q\Delta V_S}{2k_B T}\right) \quad (6)$$

unde $q\Delta V_S$ prezintă modularea înălțimii barierei de potențial la introducerea vaporilor de etanol. La iluminarea cu UV are loc descreșterea barierei de potențial formată între tetrapozi datorită perechilor electron-gol fotogenerate ($h\nu \rightarrow e^- + h^+$) și fotodesorbției ulterioare a moleculelor de

oxigen ($O_2^-(ads) + 2h^+ \rightarrow O_2(g)$). Rapiditatea îmbunătățită a dispozitivului T2 poate fi atribuită diminuării influenței efectelor de suprafață (adsorbției/fotodesorbției moleculelor de oxigen), care sunt procese relativ lente, dar conduc la majorarea rolului barierei de potențial al cărei modulare este relativ mai rapidă la iluminarea cu radiație UV [19]. Astfel, structurile interconectate au un avantaj important pentru aplicarea în detectarea gazelor. Proprietățile senzoriale îmbunătățite ale dispozitivului T3 are o origine diferită în comparație cu dispozitivul T2. În cazul dat, prezența structurilor de Fe_2O_3 pe suprafața $ZnO:Fe$ joacă un rol decisiv [19]. Se consideră că proprietățile senzoriale față de radiația UV au fost îmbunătățite datorită formării heterojuncțiunilor de tipul II între ZnO și Fe_2O_3 , ceea ce este foarte eficient pentru separarea sarcinilor fotogenerate și pentru minimizarea efectului fotoconducției persistente [19].

Figura 7 (a) prezintă imaginea SEM a tetrapodului individual de ZnO funcționalizat cu nanoparticule de $ZnAl_2O_4$ (notat ca $ZnAl_2O_4/ZnO$). Se poate observa o distribuție uniformă a nanocristalelor de $ZnAl_2O_4$ (cu diametrul de 10 – 50 nm) pe suprafața tetrapodului de ZnO . Figura 7 (b) prezintă răspunsul față de gaze (hidrogen și metan) și față de vapori de COV (etanol, acetonă și amoniac) cu concentrația de 800 ppm, măsurat la temperatura camerei.

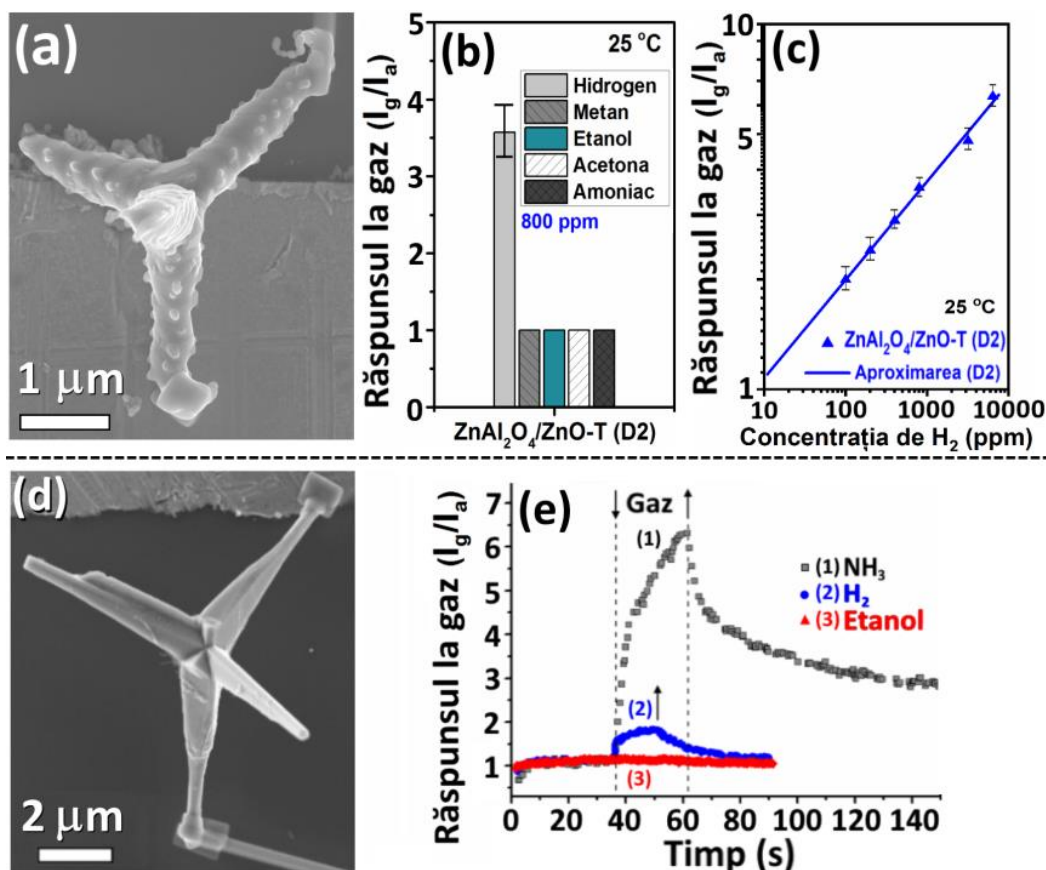


Fig. 7. (a) Imaginea SEM a tetrapodului de $ZnAl_2O_4/ZnO$. (b) Răspunsul tetrapodului individual față de gaze și vapori cu concentrația de 800 ppm. (c) Răspunsul față de concentrația de H_2 . (d) Imaginea SEM a tetrapodului de CNT/ZnO . (e) Răspunsul dinamic al tetrapodului de CNT/ZnO (NH_3 - 100 ppm, H_2 - 10 000 ppm și C_2H_5OH - 1 000 ppm).

Datele obținute, precum și măsurările pentru alte structuri de ZnAl₂O₄/ZnO demonstrează o selectivitate mai înaltă la gazul de H₂. Răspunsul față de 100 ppm de H₂ gaz este de ~ 3,5 (vezi [figura 7 \(b\)](#)) și este mai mare în comparație cu răspunsul de ~ 1,1 pentru structura individuală de ZnO [21]. Astfel, rezultatele demonstrează o îmbunătățire esențială a răspunsului la gazul de H₂ prin funcționalizarea suprafeței ZnO cu nanocristale de ZnAl₂O₄. Limita de detecție calculată a gazului de H₂ este de 10 ppm (vezi [figura 7 \(c\)](#)).

Imaginea SEM a structurii individuale de ZnO funcționalizate cu nanotuburi de carbon (CNT/ZnO) este prezentată în [figura 7 \(d\)](#). Răspunsul dinamic la temperatura camerei față de NH₃ - 100 ppm, H₂ - 10000 ppm și C₂H₅OH - 1000 ppm este prezentat în [figura 7 \(e\)](#). Pentru structurile de tipul dat nu a fost observat nici un răspuns față de alte gaze precum CH₄, CO₂ și acetonă. Răspunsul față de NH₃ fiind de 6,4. Se poate observa că odată cu funcționalizarea suprafeței ZnO cu nanotuburi de CNT este posibilă modificarea selectivității la NH₃ [22]. După cum a fost discutat anterior, nanotuburile CNT adsorb eficient moleculele de NH₃ la temperatura camerei și donează electroni către ZnO, ceea ce conduce la mărirea canalului de conducție, și respectiv la un răspuns mai mare [22]. Astfel, prin adăugarea nanotuburilor de CNT pe suprafața ZnO se poate obține o modificare eficientă în selectivitate de la H₂ la NH₃.

Pentru o serie de dispozitive în baza structurilor individuale de CNT/ZnO cu diferite diametre ale brațelor tetrapozilor s-a observat o recuperare lentă a semnalului în urma evacuării NH₃, în special în cazul nanosenzorilor cu grosimea brațelor mai mare. Totuși, monitorizarea nivelului de NH₃ în aer nu necesită senzori ultra-rapizi [22]. Astfel, nanosenzorii elaborați sunt acceptabili pentru astfel de aplicații practice.

De asemenea, **capitolul 5** prezintă și investigarea în premieră a proprietăților senzoriale a senzorului în baza tetrapodului individual de CNT/ZnO cu joncțiune de tip Schottky (metal/semiconductor slab dopat). [Figura 8 \(a\)](#) prezintă caracteristicile curent-tensiune (*I-V*) ale dispozitivului elaborat, măsurate la diferite temperaturi de operare (20 °C – 150 °C), demonstrându-se o dependență de temperatură tipică pentru semiconductori [23] și o caracteristică de redresare tipică. Ilustrarea schematică a dispozitivului fabricat este prezentată în inserția din [figura 8 \(a\)](#). Înălțimea barierei Schottky (Φ_{Bn}) și factorul de idealitate (*n*), în dependență de temperatură, au fost calculate din curbele *I-V*, folosind modelul de emisie termionică pentru dioda Schottky ne-ideală:

$$I_D = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left[\frac{qV}{nk_B T}\right] - 1 \right] \quad (7)$$

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \quad (8)$$

unde I_D este curentul electric la polarizarea directă; A^* este constanta teoretică Richardson ($\approx 32 \text{ A}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-2}$ pentru ZnO [24]); m^* este masa efectivă a unui electron; V este tensiunea aplicată. Aria contactului Schottky (A) a fost calculată utilizându-se relația $A = \pi \cdot (D/2) \cdot l$, unde l este lungimea contactului fabricat.

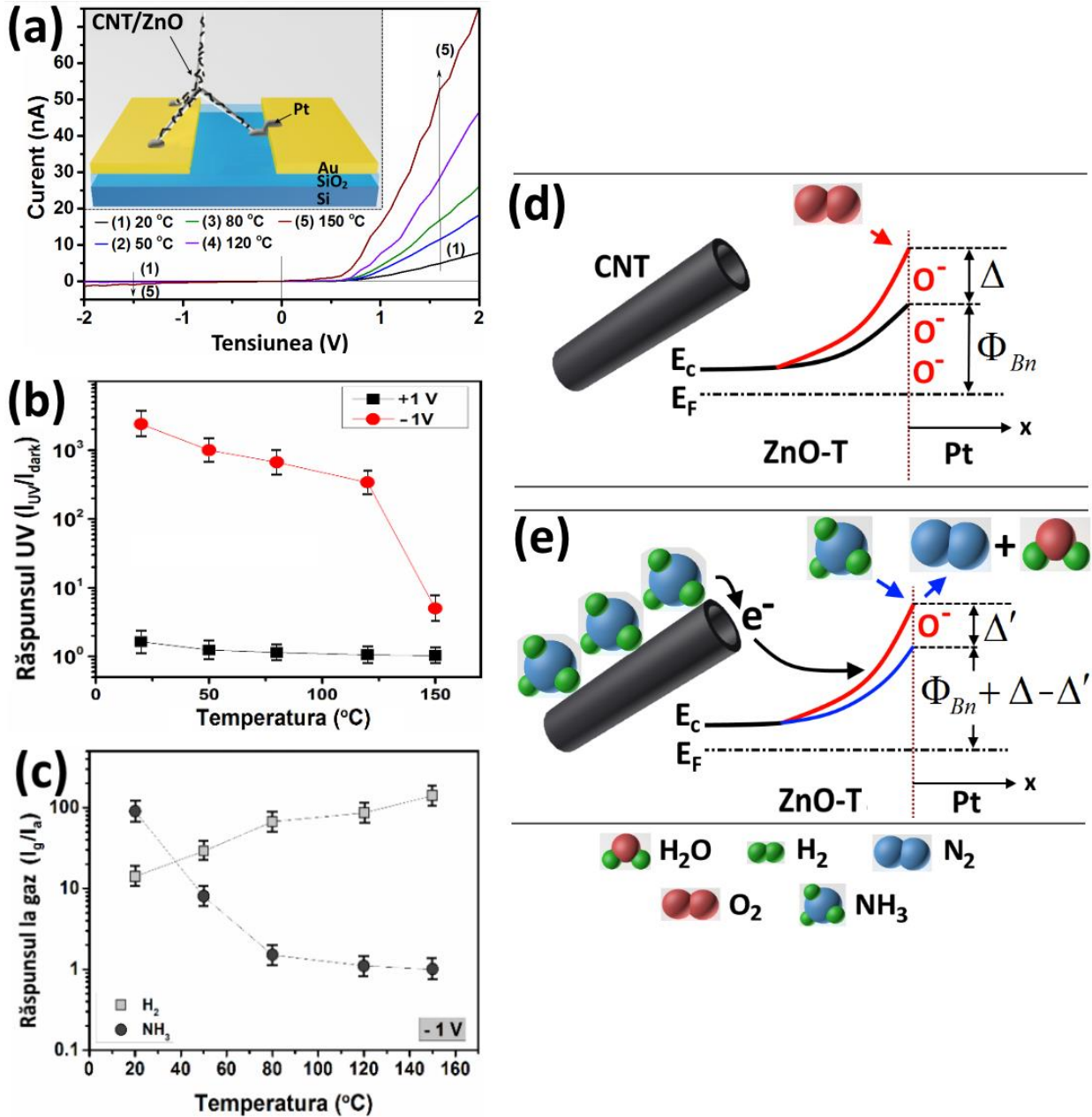


Fig. 8. (a) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului în intervalul temperaturilor de la 20 °C până la 150 °C. În inserție este prezentată ilustrarea schematică a dispozitivului elaborat. (b) Răspunsul față de UV calculat la polarizarea directă (+ 1 V) și inversă (– 1 V) în dependență de temperatura de operare. (c) Răspunsul față de 100 ppm H₂ și NH₃ în dependență de temperatura de operare la polarizarea inversă (– 1 V). Modificarea înălțimii barierei Schottky în urma adsorbției: (d) speciilor de oxigen; și (e) moleculelor de NH₃.

Rezultatele au demonstrat o dependență puternică a Φ_{Bn} față de temperatură, ceea ce indică asupra transportului de electroni dirijat de emisia termionică [23]. Valoarea Φ_{Bn} descreește de la 0,53 eV la temperatura camerei până la 0,44 eV la temperatura de operare de 120 °C, iar valoarea factorului n descreește de la 6,9 la temperatura camerei până la 3 prin mărirea temperaturii de operare la 120 °C [23]. Aceste valori calculate ne demonstrează că dispozitivul elaborat poate fi în continuare perfecționat tehnologic, deoarece sarcinile electrice de la interfață sunt distribuite neuniform, dar și datorită existenței altor factori care nu au fost cercetați în teza dată (neomogenitatea barierei, procesele de tunelare, rezistențele serie etc.).

Răspunsul calculat față de radiația UV este prezentat în figura 8 (b). În rezultat conchidem: (i) la toate temperaturile de operare, răspunsul față de UV este dependent de polarizarea electrică a dispozitivului (~ 2400 pentru -1 V și $\sim 1,6$ pentru $+1$ V); (ii) răspunsul față de UV descreește considerabil de la ~ 2400 la ~ 5 și de la $\sim 1,6$ la $\sim 1,03$ prin creșterea temperaturii de operare de la 20 °C la 150 °C pentru polarizarea inversă și directă, respectiv. Un astfel de răspuns înalt la polarizarea inversă (~ 2400 la 25 °C), poate fi atribuit proprietăților senzoriale excelente ale joncțiunii Schottky polarizate invers, și anume în acest caz apare o tendință de suprimare a recombinării sarcinilor electrice datorită prezenței câmpului electric localizat (ξ_m) [23]:

$$I_0 \approx AA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q(\Phi_{Bn} - \sqrt{q\xi_m/4\pi\epsilon_s})}{k_B T}\right) \quad (9)$$

$$\xi_m = \gamma_a \sqrt{\frac{2qN_0}{\epsilon_{ZnO}} \left(|V| + V_{bi} - \frac{k_B T}{q}\right)} \quad (10)$$

unde I_0 este curentul de saturație; γ_a este factorul de amplificare al câmpului electric localizat; ϵ_{ZnO} este permitivitatea ZnO; N_0 este concentrația sarcinilor în regiunea epuizată; A^{**} este constanta practică a lui Richardson. Din reprezentarea grafică Richardson a curentului de saturație ($\ln(I_0/T^2) = f(1/T)$) s-a obținut valoarea coeficientului $A^{**} \approx 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$. Astfel, curentul electric care trece prin joncțiunea de tip Schottky este foarte sensibil față de Φ_{Bn} și ξ_m , și anume față de adsorbția/desorbția moleculelor de gaz care pot modifica valoarea N_D , modificând curentul electric prin dispozitiv [23].

De asemenea, proprietățile senzoriale excelente ale interfeței CNT/ZnO contribuie la separarea sarcinilor electrice fotogenerate ($e^- - h^+$), ceea ce contribuie la creșterea timpului de viață al purtătorilor de sarcină (τ) [23]. Descreeșterea răspunsului față de UV prin mărirea temperaturii de operare poate fi explicat în baza măririi curentului de întuneric odată cu majorarea curenților de tunelare și cu creșterea probabilității de recombinare a sarcinilor electrice fotogenerate [23]. Deoarece dispozitivul fabricat poate lucra eficient la polarizarea inversă până la temperatura de

~ 120 °C și cu o putere de consum mică, acest dispozitiv poate fi folositor pentru aplicațiile de combustie și explorare spațială [23,24].

Rezultatele măsurărilor la 10 000 ppm de H₂ și 2 500 ppm de NH₃ în intervalul temperaturilor de la 20 până la 150 °C la polarizarea inversă (– 1 V) sunt prezentate în figura 8 (c). În cazul măsurărilor la alte gaze și compuși organici volatili nu a fost obținut un răspuns detectabil (2-propanol, butanol, izopropanol, acetonă și etanol cu concentrația de 100 - 2500 ppm). Răspunsul mai mare la gaze a fost observat în cazul polarizării inverse, ca și în cazul măsurărilor la UV, ceea ce poate fi atribuit proprietăților similare ale joncțiunii Schottky deja discutate și anume prezenței câmpului electric localizat (ξ_m) la interfața Pt/ZnO [23]. Astfel, la polarizarea inversă la temperatura camerei, răspunsul față de NH₃ și H₂ este de ~ 90 și ~ 14. Prin mărirea temperaturii la 50 °C, răspunsul față de NH₃ descrește considerabil la ~ 8 (aproximativ cu un ordin), în timp ce răspunsul față de H₂ crește la 29 (aproximativ de 2 ori). Prin creșterea în continuare a temperaturii până la 150 °C, răspunsul față de H₂ crește până la ~ 140 (aproximativ cu un ordin), iar răspunsul față de NH₃ descrește până la aproximativ 1,5 (aproximativ cu două ordine).

În cazul dat, rezultatele obținute se vor explica în baza modulării înălțimii barierei Schottky și a transferului de sarcină în urma adsorbției moleculelor de NH₃ pe suprafața CNT. Modificarea curentului la introducerea moleculelor de gaz poate fi atribuită proceselor de adsorbție/desorbție în regiunea contactului Schottky, care conduce la modificarea înălțimii barierei Schottky ($\Delta\Phi_{Bn}$). După cum a fost menționat, la expunerea în aer, speciile de oxigen se adsorb la contactul Schottky și conduc la creșterea înălțimii barierei ($\Phi_{Bn} + \Delta$, vezi figura 8 (d)) [23]. La introducerea NH₃ și H₂, valoarea înălțimii barierei Schottky va descrește datorită interacțiunii moleculelor de gaz de test cu speciile adsorbite de O⁻ [23]:



Modificarea înălțimii barierei Schottky poate fi estimată din următoarea expresie [23]:

$$\Delta\Phi_{Bn} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{0(a)}}{I_{0(g)}} \right) \quad (12)$$

unde $I_{0(a)}$ și $I_{0(g)}$ prezintă curentul electric de saturație la expunerea în aer, speciile de oxigen și la introducerea gazului de test. Răspunsul mai mare față de NH₃, la temperatura camerei, poate fi explicat în baza adsorbției eficiente a moleculelor de NH₃ la regiunea contactului Schottky și pe suprafața CNT, cu transferul ulterior al electronilor la ZnO. Aceasta conduce la mărirea considerabilă a câmpului electric localizat, datorită creșterii concentrației de N_0 și a descreșterii înălțimii barierei Schottky ($\Phi_{Bn} + \Delta - \Delta'$, vezi figura 8 (e)).

Rezultatele obținute în această teză demonstrează eficiența înaltă a funcționalizării suprafeței nano- și micro-structurilor de ZnO cu Fe₂O₃, ZnAl₂O₄ și nanotuburilor de carbon pentru obținerea nano- și micro-senzorilor cu performanțe mai înalte.

CONCLUZII GENERALE

Problemele propuse spre cercetare prezintă identificarea materialelor sensibile și selective la gaze reducătoare (H₂, C₂H₅OH, CH₄ și NH₃) în baza peliculelor columnare de ZnO și rețelelor tetrapozilor de ZnO, precum și elucidarea mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor și a radiației UV. În baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii generale:

1. Doparea cu Fe a peliculelor columnare de ZnO obținute prin metoda SCS și funcționalizarea ulterioară cu nanoparticule de AgO/Ag rezultă în îmbunătățirea considerabilă a proprietăților senzoriale față de vaporii de etanol, obținând o limită de detecție de ~ 0,35 ppm [10];
2. Demonstrarea posibilității modificării selectivității peliculelor columnare de ZnO de la vaporii de etanol la hidrogen gazos prin doparea cu Pd și funcționalizarea ulterioară a ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ [11];
3. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și Bi₂O₃ (20:1) ca structuri de tip miez (ZnO)-înveliș (Bi₂O₃) au demonstrat un răspuns de tip-*p* selectiv la gazul de H₂ (*S*_{H₂} ~ 7%/ppm) la temperatura de operare de 400 °C. Mecanismul fizico-chimic a fost elaborat, discutat și ilustrat, și se bazează pe formarea homojoncțiunilor între straturile de Bi₂O₃, pe suprafața cărora se creează regiunea îmbogățită de goluri. Selectivitatea a fost atribuită proprietăților structurilor de Bi₂O₃ de a detecta în mod selectiv hidrogenul gazos [9];
4. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și microparticulelor de Zn₂SnO₄ (30:1) ca heterojoncțiuni multiple au demonstrat o modificare în selectivitate la gazul de CO (*S*_{CO} ~ 28,3 %/ppm) la temperatura de operare de 275 °C. Modificarea în selectivitate este atribuită formării heterojoncțiunilor de Zn₂SnO₄/ZnO înalt senzitive la gazul de CO datorită creșterii numărului de bariere de potențial în rețea și controlului energiei de activare [9];
5. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și a nano- și microparticulelor de Fe₂O₃ (20:1) și CuO (20:1) a demonstrat modificarea selectivității la vaporii de etanol. În cazul ZnO-Fe₂O₃ răspunsul fiind de *S*_{etanol} ~ 1,2 %/ppm la temperatura de operare de 250 °C, iar pentru ZnO-CuO răspunsul fiind de *S*_{etanol} ~ 3,3 %/ppm la temperatura de operare de 350 °C. Modificarea selectivității este atribuită proprietăților catalitice excelente ale oxizilor de fier și cupru de a oxida moleculele de etanol [8];
6. Formarea rețelelor hibride ultra-poroase în baza ZnO și a microparticulelor de ZnAl₂O₄ (10:1) a demonstrat posibilitatea de modificare a selectivității la gazul de CH₄, obținând un răspuns de *S*_{CH₄} ~ 27 %/ppm la temperatura de operare de 250 °C. Răspunsul înalt este atribuit formării

heterojuncțiunilor de ZnO/ZnAl₂O₄, iar modificarea selectivității - atribuită proprietăților catalitice a ZnAl₂O₄ de a oxida complet gazul de CH₄ la temperaturi relativ înalte [8];

7. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și nanotuburi de carbon (2,0 wt% CNT) a demonstrat modificarea selectivității de la H₂ la NH₃ la temperatura camerei ($S_{\text{NH}_3} \sim 329$ %/ppm). Mecanismul fizico-chimic este discutat în baza diagramelor energetice. Îmbunătățirea proprietăților senzoriale este explicată prin proprietățile excelente ale nanotuburilor de carbon de adsorbție a moleculelor de NH₃ la temperatura camerei, precum și transferul sarcinilor electrice la rețelele de ZnO eliberate pentru a modula mai eficient barierele de potențial [22];

8. Confecționarea pentru prima dată a dispozitivelor nano- și micro-senzor în baza unui singur sau doi tetrapozi interconectați de ZnO:Fe, precum și în baza unui tetrapod individual de Fe₂O₃/ZnO:Fe. S-a demonstrat influența esențială a joncțiunilor pentru fabricarea dispozitivelor de performanță mai înaltă, precum și importanța funcționalizării cu Fe₂O₃ a structurilor individuale pentru îmbunătățirea esențială a proprietăților senzor în baza efectelor catalitice [19];

9. Integrarea pentru prima dată în dispozitive senzoriale a microstructurilor individuale de ZnAl₂O₄/ZnO cu diferite morfologii. Aceste structuri au demonstrat o selectivitate excelentă la hidrogenul gazos în intervalul temperaturilor relativ mici de la 20 la 150 °C. A fost cercetată influența diametrului și dimensiunilor structurilor, demonstrând îmbunătățirea proprietăților senzoriale odată cu micșorarea dimensiunii acestora. De asemenea, s-a observat creșterea răspunsului cu temperatura de operare [21];

10. Confecționarea nano- și micro-senzorilor ultra-senzitivi și rapizi față de NH₃ în baza tetrapozilor individuali de CNT/ZnO, operabili la temperatura camerei. În baza structurii hibride de ZnO-CNT cu diametrul brațului de 0,35 μm a fost obținut un răspuns de $I_g/I_a \approx 6,4$ față de NH₃ cu concentrația de 100 ppm, și un timp de răspuns de 20 s [22];

11. Confecționarea în premieră a senzorului în baza unui tetrapod individual de CNT/ZnO/Pt cu joncțiune de tip Schottky. Măsurările performanțelor senzoriale la UV au demonstrat posibilitatea de detectare până la temperaturi de 120 °C. S-a demonstrat eficiența polarizării inverse pentru a obține performanțe ultra-înalte, precum și un răspuns foarte înalt față de UV ($I_{\text{UV}}/I_{\text{int}} \approx 2400$). Măsurările la gaze au demonstrat o modificare în selectivitate la NH₃ datorită funcționalizării cu nanotuburi de carbon CNT, iar prin mărirea temperaturii de la 50 până la 150 °C s-a realizat modificarea selectivității față de H₂ gaz. Astfel, la temperatura camerei răspunsul la NH₃ (2500 ppm) este aproximativ 90, comparativ cu răspunsul față de H₂ de doar 14. La 150 °C, răspunsul la NH₃ scade considerabil în timp ce răspunsul față de H₂ a crescut esențial la 140 [23].

BIBLIOGRAFIE

1. TIGINYANU, I.M., LUPAN, O., URSAKI, V.V., CHOW, L., ENACHI, M. Nanostructures of Metal Oxides, In: P. BHATTACHARYA, R. FORNARI and H. KAMIMURA, eds. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 396-479. ISBN: 978-0-444-53143-8.
2. TSIULYANU, D., MARIAN, S., MIRON, V., LIESS, H.D., High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, vol. 73, nr. 1, pp. 35-39. ISSN 0925-4005.
3. ZHANG, J., LIU, X., NERI, G., PINNA, N., Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. In: *Advanced Materials*. 2016, vol. 28, nr. 5, pp. 795-831. ISSN 0935-9648.
4. ROMAIN, A.C., NICOLAS, J., Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 146, nr. 2, pp. 502-506. ISSN 0925-4005.
5. LUPAN, O., *Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive*: tz. de doct. habilitat în tehnică. Chișinău, 2011, 335 p.
6. YAMAZOE, N., New approaches for improving semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991, vol. 5, nr. 1, pp. 7-19. ISSN 0925-4005.
7. GÓMEZ-ROMERO, P., SANCHEZ, C., *Functional hybrid materials*. John Wiley & Sons; 2004. 434 p. ISBN: 978-3-527-30484-4.
8. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., BEN SEDRINE, N., CORREIA, M.R., MONTEIRO, T., CRETU, V., TIGINYANU, I., SMAZNA, D., MISHRA, Y.K., ADELUNG, R., Hybridization of Zinc Oxide Tetrapods for Selective Gas Sensing Applications. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, vol. 9, nr. 4, pp. 4084-4099. ISSN 1944-8244.
9. **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R., LUPAN, O., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., ABABII, N., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N.B., CORREIA, M.R., MONTEIRO, T., SONTEA, V., MISHRA, Y.K., Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides. In: *Advanced Functional Materials*. 2016, vol. 27, nr. 6, art. no. 1604676. ISSN 1616-301X.
10. **POSTICA, V.**, VAHL, A., STROBEL, J., SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., BAUM, M., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F., Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compounds sensing: Experiments and theory. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 23669-23682. ISSN 2050-7488.
11. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUPOURÉ, 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, nr. 29, pp. 14107-14127. ISSN 2040-3364.
12. YOUNG TACK, L., JUN MIN, L., YEON JU, K., JIN HYOUN, J., WOYOUNG, L., Hydrogen gas sensing properties of PdO thin films with nano-sized cracks. In: *Nanotechnology*. 2010, vol. 21, nr. 16, pp. 165503. ISSN 0957-4484.
13. ANNANOUCHE, F.E., HADDI, Z., LING, M., DI MAGGIO, F., VALLEJOS, S., VILIC, T., ZHU, Y., SHUJAH, T., UMEK, P., BITTENCOURT, C., BLACKMAN, C., LLOBET, E., Aerosol-Assisted CVD-Grown PdO Nanoparticle-Decorated Tungsten Oxide Nanoneedles Extremely Sensitive and Selective to Hydrogen. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, vol. 8, nr. 16, pp. 10413-10421. ISSN 1944-8244.
14. CHANG, C.-M., HON, M.-H., LEU, I.-C., Outstanding H₂ Sensing Performance of Pd Nanoparticle-Decorated ZnO Nanorod Arrays and the Temperature-Dependent Sensing Mechanisms. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013, vol. 5, nr. 1, pp. 135-143. ISSN 1944-8244.
15. TSANG, S.C., BULPITT, C.D.A., MITCHELL, P.C.H., RAMIREZ-CUESTA, A.J., Some New Insights into the Sensing Mechanism of Palladium Promoted Tin (IV) Oxide Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, vol. 105, nr. 24, pp. 5737-5742. ISSN 1520-6106.

16. GRÖTTRUP, J., PAULOWICZ, I., SCHUCHARDT, A., KAIKAS, V., KAPS, S., LUPAN, O., ADELUNG, R., MISHRA, Y.K., Three-dimensional flexible ceramics based on interconnected network of highly porous pure and metal alloyed ZnO tetrapods. In: *Ceramics International*. 2016, vol. 42, nr. 7, pp. 8664-8676. ISSN 0272-8842.
17. KULANDAISAMY, A.J., REDDY, J.R., SRINIVASAN, P., BABU, K.J., MANI, G.K., SHANKAR, P., RAYAPPAN, J.B.B., Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, vol. 688, nr. pp. 422-429. ISSN 0925-8388.
18. SATSUMA, A., SHIMIZU, K.-I., KASHIWAGI, K., ENDO, T., NISHIYAMA, H., KAKIMOTO, S., SUGAYA, S., YOKOI, H., Ammonia Sensing Mechanism of Tungstated-Zirconia Thick Film Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, vol. 111, nr. 32, pp. 12080-12085. ISSN 1932-7447.
19. LUPAN, O., POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R., Enhanced UV and ethanol vapour sensing of a single 3-D ZnO tetrapod alloyed with Fe₂O₃ nanoparticles. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, vol. 245, pp. 448-461. ISSN 0925-4005.
20. PAULOWICZ, I., POSTICA, V., LUPAN, O., WOLFF, N., SHREE, S., COJOCARU, A., DENG, M., MISHRA, Y.K., TIGINYANU, I., KIENLE, L., ADELUNG, R., Zinc oxide nanotetrapods with four different arm morphologies for versatile nanosensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 262, pp. 425-435. ISSN 0925-4005.
21. 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, nr. 7, art. nr. 1700772. ISSN 1862-6300.
22. SCHÜTT, F., POSTICA, V., ADELUNG, R., LUPAN, O., Single and Networked ZnO-CNT Hybrid Tetrapods for Selective Room-Temperature High-Performance Ammonia Sensors. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, vol. 9, nr. 27, pp. 23107-23118. ISSN 1944-8244.
23. POSTICA, V., SCHÜTT, F., ADELUNG, R., LUPAN, O., Schottky Diode Based on a Single Carbon-Nanotube-ZnO Hybrid Tetrapod for Selective Sensing Applications. In: *Adv Mater Interfaces*. 2017, vol. 4, nr. 19, pp. 1700507. ISSN 2196-7350.
24. PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E., ZnO thin films on semiconductor substrate for large area photodetector applications. In: *Thin Solid Films*. 2001, vol. 383, nr. 1, pp. 284-286. ISSN 0040-6090.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R., LUPAN, O., MISHRA, A. K., DE LEEUW, N. H., ABABII, N., CARREIRA, J. F. C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N. B., CORREIA, M. R., MONTEIRO, T., SONTEA, V., MISHRA, Y. K. Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides. In: *Advanced Functional Materials*. 2017, vol. 27, nr. 6, art. nr. 1604676 (15 p.). ISSN 1616-3028 (**Factor de impact 15.621**).
2. POSTICA, V., VAHL, A., STROBEL, SANTOS-CARBALLAL, J., D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, H. H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., BAUM, M., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compounds sensing: Experiments and theory. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 23669-23682. ISSN 2050-7496 (**Factor de impact 10.733**).
3. POSTICA, V., SCHÜTT, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Schottky Diode Based on a Single Carbon-Nanotube-ZnO Hybrid Tetrapod for Selective Sensing Applications. In: *Advanced Materials Interfaces*. 2017, vol. 4, nr. 19, art. nr. 1700507 (11 p.). ISSN 2196-7350 (**Factor de impact 4.713**).
4. POSTICA, V., HÖLKEN, I., SCHNEIDER, V., KAIKAS, 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 1369-8001 (**Factor de impact 2.722**).

5. **POSTICA, V.**, PAULOWICZ, I., SCHÜTT, F., WOLFF, N., LUPAN, O., COJOCARU, A., MISHRA, Y. K., KIENLE, L., ADELUNG, R. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires. In: *Vacuum*. 2019, vol. 166, pp. 393 - 398. ISSN 0042-207X (**Factor de impact 2.515**).
6. **POSTICA, V.**, HOPPE, M., GRÖTTRUP, J., HAYES, P., RÖBISCH, V., SMAZNA, D., ADELUNG, R., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUPORTÉ, T., LUPAN, O. Morphology dependent UV photoresponse of Sn-doped ZnO microstructures. In: *Solid State Sciences*. 2017, vol. 71, pp. 75-86. ISSN 1293-2558 (**Factor de impact 2.155**).
7. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., MISHRA, A. K., DE LEEUW, N. H., CARREIRA, J. F. C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N. B., CORREIA, M., MONTEIRO, R. T., CRETU, V., TIGINYANU, I., SMAZNA, D., MISHRA, Y. K., ADELUNG, R. Hybridization of Zinc Oxide tetrapods for Selective Gas Sensing Applications. In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017, vol. 9, nr. 4, pp. 4084-4099. ISSN 1944-8252 (**Factor de impact 8.456**).
8. SCHÜTT, F., **POSTICA, V.**, ADELUNG, R., LUPAN, O. Single and Networked ZnO-CNT Hybrid Tetrapods for Selective Room-Temperature High-Performance Ammonia Sensors. In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017, vol. 9, nr. 27, pp. 23107 - 23118. ISSN 1944-8252 (**Factor de impact 8.456**).
9. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUPORTÉ, Th., VIANA, B., MAJERUS, O., FAUPEL, F., ADELUNG, R. PdO/PdO₂ nanocluster – functionalized ZnO:Pd films for lower operating temperature hydrogen gas sensing. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10, pp. 14107-14127. ISSN 2040-3372 (**Factor de impact 6.970**).
10. PAULOWICZ, I., **POSTICA, V.**, LUPAN, O., WOLFF, N., SHREE, S., COJOCARU, A., DENG, M., MISHRA, Y. K., TIGINYANU, I., KIENLE, L., ADELUNG, R. Zinc oxide nanotetrapods with four different arm morphologies for versatile nanosensors. In: *Sensors and Actuators B*. 2018, vol. 262, pp. 425-435. ISSN 0925-4005 (**Factor de impact 6.393**).
11. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., MISHRA, A. K., DE LEEUW, N. H., ADELUNG, R., Enhanced UV and ethanol vapour sensing of a single 3-D ZnO tetrapod alloyed with Fe₂O₃ nanoparticles. In: *Sensors and Actuators B*. 2017, vol. 245, pp. 448-461, ISSN 0925-4005 (**Factor de impact 6.393**).
12. 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 and Interfaces*. 2015, vol. 7, nr. 26 pp. 14303–14316. ISSN 1944-8252 (**Factor de impact 8.456**).
13. LUPAN, O., SCHÜTT, F., **POSTICA, V.**, SMAZNA, D., MISHRA, Y. K., ADELUNG, R. Sensing performances of pure and hybridized carbon nanotubes-ZnO nanowire networks: A detailed study. In: *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, art. nr. 14715 (12 p.). ISSN 2045-2322 (**Factor de impact 4.122**).
14. GRÖTTRUP, J., **POSTICA, V.**, ABABII, N., LUPAN, O., ZAMPONI, C., MEYNER, D., MISHRA, Y. K., SONTEA, V., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. Size-dependent UV and gas sensing response of individual Fe₂O₃-ZnO:Fe micro- and nanowire based devices. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 701, pp. 920-925. ISSN 0925-8388 (**Factor de impact 4.175**).
15. 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, nr. 7, art. nr. 1700772 (13 p.). ISSN 1862-6270 (**Factor de impact 1.606**).
16. GRÖTTRUP, J., **POSTICA, V.**, SMAZNA, D., HOPPE, M., KAIKAS, V., MISHRA, Y. K., LUPAN, O., ADELUNG, R. UV detection properties of hybrid ZnO tetrapod 3-D networks. In: *Vacuum*. 2017, 146, p. 492-500. ISSN 0042-207X (**Factor de impact 2.515**).

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

17. **POSTICA, V.** Temperature dependent gas sensing properties of tin-doped zinc oxide films. In: *Journal of Engineering Science*, categoria B+. 2018, vol. 2, nr. 1, pp. 38 – 44. ISSN 2587-3474.

18. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, Structuri columnare de oxizi semiconductori pentru senzori selectivi de gaze: Realizări și provcări. In: *Akademios*, categoria B. 2019, vol. 52, nr. 1, pp. 29 – 36. ISSN 1857-0461.
19. **POSTICA, V.**, VAHL, A., MAGARIU, N., TERASA, M.-I., HOPPE, M., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUपोर्टÉ, Th., TIGINYANU, I., POLONSKYI, O., SONTEA, V., CHOW, L., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F., LUPAN, O. Enhancement in UV sensing properties of ZnO:Ag nanostructured films by surface functionalization with noble metallic and bimetallic nanoparticles. In: *Journal of Engineering Science*, categoria B+. 2018, vol. XXV, nr. 3, pp. 41 - 51. ISSN 2587-3474.

Articole în culegeri științifice în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare):

20. **POSTICA, V.**, LUPAN, O., ABABII, N., HOPPE, M., ADELUNG, R., CHOW, L., SONTEA, V., ASCHEHOUG, P., VIANA, B., PAUपोर्टE, T. Detectors based on Pd-doped and PdO-functionalized ZnO nanostructures. In: *Proceedings of SPIE Oxide-based Materials and Devices IX*, February 23, 2018, California, S.U.A., vol. 10533, art. 105332T. ISBN 1510615512.
21. **POSTICA, V.**, LUPAN, O., GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R. Individual Bi₂O₃-Functionalized ZnO Microwire for Hydrogen Gas Detection. In: *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, 2018, Bulgaria, pp. 445 – 450. ISBN 978-94-024-1298-7
22. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, LAZARI, E., GRÖTTRUP, J., KIDAS, V., ADELUNG, R. Single nanowire nanosensor: fabrication and detailed studies. In: *International Conference Nanomaterials:Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 10-15, vol. 1, 2017, pp. 01NNPT04-1 - 01NNPT04-4. Lucrare Plenară. ISBN 978-1-5386-2810-2.
23. **POSTICA, V.**, LUPAN, O., SONTEA, V., TROFIM, V., SCHÜTT, F., SMAZNA, D., MISHRA, Y. K., ADELUNG, R. Detection properties of individual and networked CNT-ZnO-Hybrid Tetrapods. In: *International Conference Nanomaterials:Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 10-15, vol. 1, 2017, pp. 01FNC05-1 - 01FNC05-4. ISBN 978-1-5386-2810-2.
24. **POSTICA, V.**, HOPPE, M., ABABII, N., TROFIM, V., RAILEAN, S., ADELUNG, R., LUPAN, O. Properties of ZnO:Fe Nanostructured Films Grown by Successive Chemical Synthesis. In: *International Conference Nanomaterials:Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 14-19, vol. 5, 2016, pp. 01NTF02-1 - 01NTF02-4. ISBN 978-1-5090-2513-8.
25. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, HOPPE, M., SONTEA, V., RAILEAN, S., ADELUNG, R. Micro-Nano-Technologies of Zinc and Copper Oxides for Sensor and Medicine Applications. In: *e-health and Bioengineering Conference*, Iasi, Romania, November 19-21, 2015, art. nr. 15730620. pp. 1-4. ISBN 978-1-4673-7545-0.
26. CREȚU V., **POSTICA, V.**, ABABII, N., SONTEA, V., LUPAN, O. Hydrogen Gas Response of Zn_{1-x}Ag_xO_y and Cu_{1-x}Zn_xO_y Nanostructured Films. In: *International Conference Nanomaterials:Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 21-27, vol. 3, 2014, pp. 01NTF14-1 - 01NTF14-3. ISBN 978-1-4673-7545-0.

Articole în culegeri științifice în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova):

27. **POSTICA, V.**, SMAZNA, D., SCHUTT, F., HOPPE, M. Rețele hibride în baza ZnO pentru detectarea selectivă a gazelor. In: *Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*. Volumul I, 26-29 martie 2019, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2019, pp. 341-344. ISBN 978-9975-45-588-6.
28. **POSTICA, V.**, LUPAN, O., PAULOWICZ, I., WOLFF, N., MISHRA, Y. K., KIENLE, L., ADELUNG, R. A single ZnO Nanosheet-based UV Photodetector. In: *Telecommunications, Electronics and Informatics*. 6, 24-27 mai 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2018, pp. 227-228. ISBN 978-9975-45-540-4.
29. **POSTICA, V.** Synthesis of ag-doped ZnO nanostructured films for UV photodetectors. In: *Telecommunications, Electronics and Informatics*. 6, 24-27 mai 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2018, pp. 488-491. ISBN 978-9975-45-540-4.
30. **POSTICA, V.**, HOPPE, M., ADELUNG, R., PAUपोर्टE, Th., ABABII, N., TROFIM, V., SONTEA, V., LUPAN, O. Pd-doped ZnO nanostructured films for multifunctional

applications. In: *Microelectronics and Computer Science*. Ediția 9, 19-21 octombrie 2017, Chisinau. Chișinău, Republica Moldova: Editura UTM, 2017, pp. 31-32. ISBN 978-9975-4264-8-0.

31. **POSTICA, V., LUPAN, O., ADELUNG, R., PAUPORTE, Th.** Effect of rapid thermal annealing on properties of ZnO:Ag nanostructures. In: *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*. Editia 4, 28-31 august 2017, Chișinău. Germany: Academica Greifswald, 2017, p. 308. ISBN 978-3-940237-47-7.
32. **POSTICA, V., CREȚU, V., LUPAN, O.** PSpice Model of Hydrogen Nanosensors and Ultraviolet Photodetectors. In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chisinau, Moldova, April 18-19, 2013, pp. 163-167. ISBN 978-3-030-31866-6.
33. **POSTICA, V., CREȚU, V., ABABII, N., VERJBITKI, V., SONTEA, V., LUPAN, O.** Effect of Doping in $Zn_{1-x}Ag_xO_y$ Nanostructured Films on Hydrogen Gas Response. In: *International conference on microelectronics and computer science*, Chisinau, Moldova, October 22-25, 2014, pp. 112 – 116. ISBN 978-9975-45-329-5.
34. **POSTICA, V., CREȚU, V., TROFIM, V., RAILEAN, S., SONTEA, V., LUPAN, O.** UV Photodetector Based On $Zn_{1-x}Ag_xO_y$ Nanostructured Films. In: *The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau, Moldova, September 16-19, 2014, pp. 216.

Articole în culegeri științifice în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare națională:

35. **POSTICA, V.** Influența umidității asupra proprietăților senzoriale ale peliculelor nanostructurate de ZnO:Fe. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 16-18 noiembrie 2017, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2017, pp. 5-8. ISBN 978-9975-45-544-2.
36. **COZONAC, A.-M., POSTICA, V.** Analiza respirației pentru diagnoza maladiilor. Aplicații în baza oxizilor semiconductori. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 16-18 noiembrie 2017, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2017, pp. 11-12. ISBN 978-9975-45-544-2.
37. **POSTICA, V.** PSpice simulation model of selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 15-17 noiembrie 2012, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2012, pp. 141-144. ISBN 978-9975-45-250-2.
38. **POSTICA, V.** PSpice simulation model of an individual ZnO microwire-based UV photodetector. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 15-17 noiembrie 2012, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2012, pp. 137-140. ISBN 978-9975-45-250-2.
39. **POSTICA, V., CREȚU, V., ABABII, N.** Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 15-23 noiembrie 2013, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2013, pp. 112-115. ISBN 978-9975-45-311-0.
40. **POSTICA, V., CREȚU, V., ABABII, N.** Fotodetectori de radiație UV în baza peliculelor nanostructurate de ZnO:Sn. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 20-21 octombrie 2014, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2014, pp. 146 – 147. ISBN 978-9975-45-381-3.

Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții:

41. **POSTICA, V., TROFIM, V., ABABII, N., SONTEA, V., LUPAN, O.** *Senzori de gaze*. Brevet de invenție MD nr. 4423. Nr. depozit A 2015 0001. Data depozit 2015.01.13. Publicat 2016.05.31. In: BOPI. 2016, nr. 5.

ADNOTARE

la teza cu titlul „**Proprietățile senzoriale ale structurilor hibride în bază de oxizi metalici și a rețelelor lor**”, înaintată de competitorul **POSTICA Vasile**, pentru conferirea gradului științific de doctor în științe tehnice, la specialitatea 233.01 “Nano-Microelectronică și Optoelectronică”.

Structura tezei: Teza a fost realizată în cadrul Universității Tehnice a Moldovei (UTM), Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori (CNN), Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală (DMIB), Chișinău, 2020. Este scrisă în limba română și constă din introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 291 de titluri, 116 pagini text de bază, 49 figuri și 1 tabel. Rezultatele obținute au fost publicate în 41 lucrări științifice, inclusiv: 1 brevet de invenție; 16 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS (în 6 ca prim-autor); 21 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale, având și 5 publicații monoautor la tema tezei.

Cuvinte-cheie: ZnO, oxizi metalici, nanotehnologii, nanosenzori, senzori de gaze, structuri hibride.

Scopul lucrării: constă în identificarea procedeele tehnologice de depunere și post-depunere a peliculelor columnare de ZnO pentru elaborarea materialelor selective la gaze reducătoare; analiza structurilor hibride optime pe bază de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) pentru îmbunătățirea sensibilității și selectivității; elaborarea mecanismelor senzor și fizica nanosistemelor funcționale.

Obiectivele cercetării: studierea proprietăților senzoriale ale materialelor dopate și hibride de înaltă performanță pe bază de: (i) pelicule columnare de ZnO:Fe și ZnO:Pd depuse prin metode chimice din soluții și funcționalizate; (ii) structuri 3-D hibride ZnO-Bi₂O₃, ZnO-CuO, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Zn₂SnO₄ și ZnO-CNT; (iii) structuri individuale de ZnO și hibride cu diferite morfologii; analiza fizico-chimică avansată și caracterizarea proprietăților lor; cercetarea influenței temperaturii de operare și a direcției de polarizare asupra selectivității, sensibilității și rapidității la gaze în cazul senzorului cu joncțiune de tip Schottky.

Noutatea și originalitatea științifică: Cuplarea metodelor teoretice de modelare computațională (DFT) cu analiza datelor experimentale ale măsurărilor la gaze în cazul materialelor cercetate a contribuit esențial la elucidarea proceselor de suprafață la nivel molecular. Pentru prima dată au fost fabricate dispozitive de tip micro- și nanosenzor de înaltă performanță pe bază de structuri hibride individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄ și CNT/ZnO, utilizând instrumentul FIB/SEM. Rezultatele obținute demonstrează relația strânsă între performanțele dispozitivelor elaborate și efectele sinergice ale materialelor hibride.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în identificarea materialelor sensibile și selective la gaze reducătoare (H₂, C₂H₅OH, CH₄ și NH₃), în particular pentru vaporii de etanol și pentru hidrogen gazos în cazul peliculelor columnare de ZnO:Fe sau ZnO:Pd funcționalizate cu AgO/Ag sau PdO/PdO₂, respectiv, precum și pentru NH₃, H₂, CH₄, CO, C₂H₅OH în cazul rețelelor hibride de ZnO-CNT, ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z.

Semnificația teoretică rezidă în propunerea mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor reducătoare și de detectare a radiației UV de către rețelele și structurile individuale hibride, precum și de către peliculele columnare de ZnO dopate și funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile. Datele experimentale au fost confirmate de către calculele de tip DFT prin calcularea interacțiunii moleculelor de gaz țintă cu suprafața materialelor modelate.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în prezentarea aplicațiilor practice de detectare înalt selectivă și senzitivă a gazelor de H₂, CO, CH₄, C₂H₅OH și NH₃ de către rețelele hibride în baza tetrapozilor de ZnO cu Me_xO_y și Zn_xMe_yO_z, ale peliculelor columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd) și funcționalizate (AgO/Ag sau PdO/PdO₂), precum și a structurilor individuale (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO, CNT/ZnO).

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ desfășurat în cadrul UTM, precum și la elaborarea tezelor de licență ale studenților din cadrul departamentului MIB. Ulterior, în baza rezultatelor științifice a fost posibilă obținerea unui act de implementare a cercetărilor inovaționale la UTM.

ABSTRACT

of the thesis with title „Sensing properties of hybrid structures based on metal oxides and their networks”, presented by **POSTICA Vasile** for obtaining the degree of Doctor of Engineering at the specialty 233.01 “Nano-Microelectronics and Optoelectronics”.

Thesis structure: the thesis was realized at the Technical University of Moldova (TUM), Centre for Nanotechnology and Nanosensors (CNN), Department of Microelectronics and Biomedical Engineering (DMBE), Chisinau, in 2020. The thesis is written in Romanian language and consists of introduction, 5 chapters, general conclusions, recommendations and bibliography with 291 references. The content of the thesis is exposed on 116 pages of basic text, contains 49 figures and 1 table. The obtained results were published in 41 scientific papers, including: 1 patent; 16 revised papers in international journals listed in ISI and SCOPUS database (in 6 as first-author); 21 papers presented and published in proceedings of National and International Conferences, and 5 single-authored publications.

Keywords: ZnO, metal oxide, nanotechnologies, nanosensors, gas sensors, hybrid structures.

Aim of the study: consists of identifying of technological procedures for deposition and post-deposition of ZnO columnar films for development of materials with high selectivity to reducing gases. Identification of optimal hybrid structures based on $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$ and $\text{ZnO-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$ (Me = Fe, Cu, Al, Bi or Sn) to improve gas sensing properties, such as sensitivity and selectivity. Identification of sensor mechanisms and physics of functional nanosystems.

Objectives investigation of gas sensing properties of doped and hybrid materials with high performance based on: (i) ZnO:Fe and ZnO:Pd columnar films deposited by chemical methods from solutions and functionalized; (ii) hybrid 3-D structures ZnO-Bi₂O₃, ZnO-CuO, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Zn₂SnO₄ and ZnO-CNT; (iii) individual ZnO and hybrid structures with different morphologies; advanced physico-chemical analysis and characterization of their properties; research of influence of the operating temperature and polarization direction on selectivity, sensitivity and rapidity of nanosensors with Schottky-type junctions.

Novelty and scientific originality: coupling of theoretical methods of computational modeling (DFT) with the analysis of experimental data of gas measurements of investigated materials has contributed to understanding of the surface phenomena at the molecular level. For the first time, high performance nanosensor type devices were fabricated based on individual hybrid structures of Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄ and CNT/ZnO, using the FIB/SEM. The results show the close relationship between device performance and synergistic effects of hybrid materials.

The solved scientific problem consists of identifying selective materials sensitive to reducing gases (H₂, C₂H₅OH, CO, CH₄ and NH₃), in particular to ethanol vapor and to hydrogen gas in the case of ZnO:Fe and ZnO:Pd columnar films functionalized with nanoparticles of AgO/Ag or PdO/PdO₂, respectively, as well as to NH₃, H₂, CH₄, CO, C₂H₅OH in the case of ZnO-CNT, ZnO-Me_xO_y and ZnO-Zn_xMe_yO_z hybrid networks.

Theoretical significance: development of gas and UV sensing mechanisms for networks and individual hybrid structures, as well as for doped and functionalized columnar films of ZnO. The experimental data were supported by the DFT calculations of the interaction of the target gas molecules with the surface of the modeled materials.

Practical value of the work: represents practical applications of highly selective and sensitive detection of H₂, CO, CH₄, C₂H₅OH and NH₃ gases using hybrid networks based on ZnO tetrapods combined with Me_xO_y and Zn_xMe_yO_z, doped (Fe and Pd) and functionalized (AgO/Ag and PdO/PdO₂) ZnO columnar films, as well as individual structures (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO, CNT/ZnO).

Implementation of scientific results. The scientific results were partially implemented in the instructive-educational process at UTM, as well as in the elaboration of the theses for bachelor students from the DMBE. An act of implementation of new innovative research at UTM was obtained.

АННОТАЦИЯ

диссертации „Сенсорные свойства гибридных структур на основе оксидов металлов и их сетей”, представленной Постика Василием, соискателем на степень доктора технических наук по специальности 233.01 “Нано-Микроэлектроника и Оптоэлектроника”.

Структура диссертации: работа была выполнена в Техническом Университете Молдовы (ТУМ), Центр Нанотехнологии и Наносенсоров, Департамент Микроэлектроники и Биомедицинской Инженерии (ДМБИ), г. Кишинев, 2020, была написана на румынском языке и состоит из введения, 5 глав, общих выводов и библиографии (291 наименований), основной текст изложен на 116 страницах, содержит 49 рисунков и 1 таблицу. Результаты научной деятельности опубликованы в 41 научных работах, включая: 1 патент; 16 статей в международных журналах с импакт-фактором (в 6 - первый автор); 21 научных статей представленных на национальных и международных конференциях, и 5 статей, в которых соискатель является единственным автором.

Ключевые слова: ZnO, оксиды металлов, нанотехнологии, нанодатчики, газовые датчики, гибридные структуры.

Цель работы: состоит в определении технологических процедур для осаждения столбчатых пленок ZnO для разработки селективных датчиков восстановительных газов; идентификация оптимальных гибридных структур на основе $ZnO-Me_xO_y$ и $ZnO-Zn_xMe_yO_z$ ($Me = Fe, Cu, Al, Bi$ или Sn) для улучшения сенсорных свойств; идентификация сенсорных механизмов и физики функциональных наносистем.

Задачи работы состоят в исследовании сенсорных свойств легированных и гибридных материалов на основе: (i) функционализированных столбчатых пленок ZnO:Fe и ZnO:Pd; (ii) гибридных трехмерных структур ZnO-Bi₂O₃, ZnO-CuO, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Zn₂SnO₄ и ZnO-CNT; (iii) индивидуальных ZnO и гибридных структур с различной морфологией; расширенный физико-химический анализ и изучение свойств материалов; исследование наносенсоров на основе индивидуальных гибридных структур ZnO в качестве чувствительных и селективных датчиков.

Научная новизна и оригинальность: Сочетание теоретических методов вычислительного моделирования (DFT) с анализом экспериментальных данных газовых измерений на исследуемых материалах способствовало выяснению поверхностных процессов на молекулярном уровне. Впервые были изготовлены нанодатчики на основе отдельных структур Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄ и CNT/ZnO. Результаты демонстрируют тесную связь между характеристиками устройства и синергетическим эффектом гибридных материалов.

Основная научная проблема, решенная в диссертации, заключается в идентификации селективных материалов, чувствительных к восстановительным газам (H₂, C₂H₅OH, CO, CH₄ и NH₃), в частности, для паров этанола и для водорода в случае пленок ZnO:Fe или ZnO:Pd функционализированными с наночастицами AgO/Ag или PdO/PdO₂, соответственно, а также для NH₃, H₂, CH₄, CO, C₂H₅OH в случае гибридных сетей ZnO-CNT, ZnO-Me_xO_y и ZnO-Zn_xMe_yO_z ($Me = Fe, Cu, Al, Bi$ или Sn).

Теоретическая значимость состоит в предложении физико-химических механизмов обнаружения газов и УФ-излучения с помощью гибридных структур, а также с помощью столбчатых пленок ZnO, легированных с Fe или Pd и функционализированных с наночастицами AgO/Ag или PdO/PdO₂. Экспериментальные данные были подтверждены расчетами DFT путем моделирования взаимодействия молекул газа с поверхностью исследуемых материалов.

Прикладная ценность работы: в диссертации представлены практические применения высокоселективного и чувствительного обнаружения газов H₂, CO, CH₄, C₂H₅OH и NH₃ с помощью гибридных структур на основе ZnO с Me_xO_y или Zn_xMe_yO_z, с помощью пленок ZnO легированных (Fe или Pd, ZnO:Fe или ZnO:Pd) и функционализированных (AgO/Ag и PdO/PdO₂), а также отдельных структур (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO, CNT/ZnO).

Внедрение научных результатов. Научные результаты были частично внедрены в учебно-воспитательный процесс ТУМ, а также при разработке студенческих дипломных работ на степень лицензиата в МБИ. Получен акт внедрения новых инновационных исследований в ТУМ.

POSTICA VASILE

**PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR HIBRIDE
ÎN BAZĂ DE OXIZI METALICI ȘI A REȚELELOR LOR**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul științific al tezei de doctor în tehnică

Aprobat spre tipar: 20.05.2020
Hârtie ofset. Tipar RISO
Coli de tipar 2,5.

Formatul hârtiei 60×84 1/16
Tirajul 60 ex.
Comanda nr. **xx/x**

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