

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: [620.22+539.2]:621.315.592.4(043)

ABABII NICOLAI

**NANOMATERIALE ȘI HETEROJONCTIUNI NON-PLANARE
ÎN BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul științific al tezei de doctor în științe inginerești

CHIȘINĂU, 2022

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

Conducător Științific:

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

Referenți oficiali:

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”.

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

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

Membri ai Comisiei de Doctorat (CD):

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

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

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

**Susținerea tezei va avea loc la 01 iulie 2022, orele 15:00 în ședința Comisiei de Doctorat din
cadrul Școlii doctorale a Universității Tehnice a Moldovei (aprobată prin decizia Consiliului
Științific al UTM din 23 mai 2022, proces-verbal nr. 4), str. Studenților 9/7, Blocul de studii nr. 3
a UTM, sala 3-405, 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.acad.md/>).

Rezumatul a fost expediat la „31” Mai 2022

Secretar științific

al Comisiei de Doctorat,

doctor în tehnică, conferențiar universitar

_____ RAILEAN Serghei

Conducător științific

doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar

_____ LUPAN Oleg

Autor

_____ ABABII Nicolai

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualiatatea temei abordate. În prezent nanotehnologiile au evoluat pentru numeroase domenii de utilizare, de la științele naturii la biomedicină, inovații spațiale, industrie petrolieră, industrie alimentară, automotive [1,2]. Astăzi, poate fi dezvoltat și aplicat un sortiment de materiale și instrumente organizate la scară nanometrică, datorită nanomaterialelor și heterojoncțiunilor dezvoltate foarte intens de comunitatea științifică la nivel mondial, iar o arie de aplicare importantă a acestora este tehnologia senzorilor de gaze [3]. Conform ultimilor date, piața globală a senzorilor va crește de la 1,1 miliarde USD în 2021 la 1,5 miliarde USD până în 2026 [4], deoarece în prezent senzorii se folosesc în toate domeniile. Factorii cheie care duc la creșterea acestei piețe includ cererea mare de senzori de gaz și compuși organici volatili (COV) în industriile critice, formularea și implementarea diverselor reglementări de sănătate și siguranță la nivel global, creșterea integrării senzorilor de gaz în sistemele de încălzire, ventilație și aer condiționat și monitorizarea de calitate a aerului, creșterea nivelului de poluare a aerului și necesitatea monitorizării calității aerului în orașele inteligente [4]. Un domeniu foarte actual în care se utilizează pe larg senzorii de gaz și de compuși COV este biomedicina, abordând metode non-invazive pentru diagnosticarea diferitor boli prin testarea conținutului aerului expirat, cum ar fi detectarea acetonei ca biomarker pentru diabet [5] sau detectarea hidrogenului și/sau metanului în urma fermentației bacteriene a zahărului absorbit prost în intestine și urmat de absorbția acestora în fluxul sanguin și transportate la plămâni [6]. Implementarea internetului lucrurilor (IoT), cloud computing și big data cu senzori de gaz, adoptarea în creștere a senzorilor de gaz în electronica de larg consum și creșterea cererii de senzori de gaz fără fir miniaturizați creează o solicitare înaltă de senzori de gaz și COV pentru operațiuni industriale eficiente [4]. Astfel, obținerea senzorilor de gaze la scară micro- și nanometrică pentru a acoperi cererile în creștere de pe piața globală necesită și abordări noi în tehnologia de producere, precum și obținerea acestora cu parametri îmbunătățiți sau chiar noi, iar nanomaterialele și heterojoncțiunile non-planare în bază de oxizi semiconductori sunt candidați excelenți pentru a face față acestor provocări și a oferi soluții reale.

Importanța problemei abordate. Nanomaterialele și heterostructurile de oxizi individuali, cum ar fi CuO, CuO/Cu₂O, TiO₂ și ZnO, au anumite dezavantaje cum ar fi: selectivitatea joasă la un anumit gaz, degradarea în timp a nanostructurilor și/sau influența umidității relative asupra valorii sensibilității [7,8]. Toate aceste dezavantaje sunt induse de proprietățile materialelor individuale folosite la confecționarea senzorilor de gaze, iar înlăturarea lor poate fi făcută prin abordarea diferitor metode tehnologice eficiente de elaborare, inclusiv combinarea acestora sau chiar a metodelor noi de creștere folosind nanotehnologiile moderne. Este cunoscut faptul că la baza controlului sensibilității și selectivității senzorilor pe bază de oxizi semiconductori stau așa abordări ca: controlul morfologiei, cristalinității, porozității, diametrului și a suprafeței efective a acestora

[9,10]. O altă metodă este combinarea a două structuri de același tip a conductivității electrice cum ar fi $\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ($n-n$) [11], $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ ($p-p$) [12,13] sau de tip diferit ($p-n$) CuO-TiO_2 , CuO-ZnO [12,14], astfel, obținând heterostructuri și heterojoncțiuni cu proprietăți senzoriale îmbunătățite sau chiar noi. Mai există și metoda dopării oxizilor semiconductori, care rezultă în modificarea concentrației purtătorilor de sarcină electrică în structurile nanomaterialelor și heterostructurilor [9,15]. O altă metodă destul de eficientă pentru controlul performanțelor senzorilor este funcționalizarea suprafeței nanostructurilor cu nanoparticule din metale nobile, polimeri sau alți oxizi semiconductori, astfel formând heterojoncțiuni, structuri multistrat sau structuri de tip miez-înveliș, care modifică proprietățile senzoriale datorită efectelor care au loc la suprafața și interfața nanomaterialelor sau heterostructurilor [16–20].

Una din metodele cele mai recente utilizate în obținerea senzorilor de gaze cu performanțe senzoriale îmbunătățite sau absolut noi este metoda imprimării 3D a structurilor și heterostructurilor pe bază de oxizi, care constă în depunerea strat cu strat a materialelor cu dirijarea foarte precisă a formei și a mărimii la nivel macroscopic [21,22]. La moment nu sunt identificate toate conceptele de combinare a oxizilor pentru a obține în mod dirijat nanomateriale și heterostructuri sensibile, de o performanță mai înaltă, pentru detectarea anumitor tipuri de gaze sau compuși organici volatili. Reeșind din posibilitățile actuale și varietatea combinațiilor dintre oxizii semiconductori, este necesar de studiat și de obținut senzori de gaze sau COV pe baza nanomaterialelor și heterostructurilor non-planare cu proprietăți senzoriale îmbunătățite și chiar noi, astfel dezvoltând direcția senzorilor de gaze conform cerințelor globale.

Scopul și obiectivele lucrării. Teza de doctor are ca scop: (i) obținerea nanomaterialelor și heterostructurilor non-planare în bază de oxizi semiconductori, $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO/Cu}_2\text{O}$, $\text{CuO-Cu}_2\text{O/ZnO:Al}$ și $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, prin metode și tehnologii cost-eficiente; (ii) identificarea nanomaterialelor și heterostructurilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H_2) și compuși organici volatili (acetona, n -butanol, 2-propanol și etanol); (iii) reducerea efectului umidității relative înalte asupra proprietăților senzoriale ale heterostructurilor elaborate.

Obiective de cercetare propuse:

- Mărirea sensibilității la radiații UV și modificarea selectivității la NH_3 și etanol ale peliculelor ultra-subțiri de TiO_2 prin funcționalizarea cu nanoparticule de Ag, Ag-Au și Ag-Pt.
- Cercetarea stabilității în timp a heterostructurilor de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ și $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ cu sensibilitate și selectivitate la vapori de etanol prin acoperirea acestora cu un strat de TiO_2 .
- Modificarea selectivității la H_2 și n -butanol a heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ prin funcționalizarea cu nanoparticule de Pd și Ag, AgPt, respectiv.
- Cercetarea în premieră a proprietăților senzoriale ale heterostructurilor non-planare de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO/Cu}_2\text{O}$ obținute prin tehnologia imprimării 3D.

- Studiarea proprietăților senzoriale ale micro- și nanofirelor de CuO/Cu₂O/Cu obținute prin oxidarea termică cu posibilitatea de a fabrica dispozitivul-senzor 3-în-1.
- Elaborarea nanomaterialelor insensibile la umiditatea relativă ridicată în baza heterostructurilor de CuO-Cu₂O/ZnO:Al cu sensibilitate și selectivitate la vapori de *n*-butanol și a heterostructurilor de Al₂O₃/CuO cu sensibilitate și selectivitate la H₂ gaz.
- Analiza fizico-chimică detaliată a peliculelor de CuO, TiO₂ și heterostructurilor de TiO₂/CuO/Cu₂O (funcționalizate cu nanoparticule din metale nobile (Au, Ag, Pd, Ag-Au și Ag-Pt)), CuO-Cu₂O/ZnO:Al și Al₂O₃/CuO prin intermediul tehnicilor SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS.

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

- pentru obținerea nanomaterialelor și heterostructurilor s-au utilizat următoarele metode: sinteza chimică din soluții (SCS), depunerea straturilor atomice (ALD), pulverizarea și imprimarea 3D urmate de tratamente termice convenționale sau rapide (RTA) în aer;
- funcționalizarea nanomaterialelor și heterostructurilor cu nanoparticule din Au, Ag, AgPt, Pd prin depunerea în vid la pulverizarea surselor din metale nobile urmate de tratamente termice în aer;
- microscopia electronică cu scanare (SEM) și cu transmisie de electroni accelerați (TEM), precum și microscopul electronic cu transmisie de rezoluție înaltă (HRTEM) pentru analiza proprietăților morfologice și cristaline.
- spectroscopia micro-Raman, difracția de electroni într-o regiune selectă (SAED) și cu precizie (PED), difracția razelor Roentgen (XRD), spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS), precum și dispersia energiei razelor X (EDX) pentru analiza fizico-chimică avansată a nanostructurilor cristaline.
- Regulate pre-calibrate (MFC, Bronkhorst U.K.) au fost utilizate pentru măsurarea și controlul concentrației de gaz țintă.
- Caracterizările electrice și senzoriale au fost realizate utilizând unitatea sursă-măsurător Keithley 2400 programabil controlat de calculator prin intermediul unei interfețe grafice realizate în LabView.

Noutatea științifică a rezultatelor cercetărilor constă în dezvoltarea dispozitivelor de tip senzor cu o eficiență mai înaltă datorită implicării/formării heterojoncțiunilor și pe baza heterostructurilor de TiO₂/CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al, Al₂O₃/CuO, precum și obținerea în premieră a heterostructurilor de CuO/Cu₂O și Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O imprimate 3D. Totodată, funcționalizarea heterostructurilor cu nanoparticule din metale nobile (Pd sau Ag sau Ag-Pt) permite reglarea sensibilității selective la gaze și la compuși organici volatili, precum și reducerea puterii de consum a dispozitivelor de până la 1 nW. Heterostructurile de TiO₂/CuO/Cu₂O permit obținerea

stabilității în timp (105 zile) a performanțelor, datorită efectului de auto-curățare a peliculei de TiO_2 , iar formarea joncțiunii $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, asigură stabilitate la umiditatea relativă și pe termen lung (timp de 70 zile) la aplicarea diferitor concentrații de H_2 gaz. Aceste rezultate elucidează relația importantă dintre performanța senzorilor și efectele sinergice ale nanomaterialelor combinate, printre care proprietățile catalitice și fenomenele de la interfața heterojoncțiunilor și heterostructurilor formate.

Problema științifică de cercetare soluționată constă în identificarea nanomaterialelor și heterojoncțiunilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H_2) și compuși organici volatili (acetona, *n*-butanol, 2-propanol și etanol) și obținerea stabilității la umiditatea relativă după cum urmează: heterostructurile de $\text{CuO-Cu}_2\text{O/ZnO:Al}$ și $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ pentru detecția selectivă a vaporilor de *n*-butanol și H_2 gaz, respectiv, cu stabilitate a performanțelor față de umiditatea relativă.

Semnificația teoretică constă în contribuții la dezvoltarea mecanismelor fizico-chimice de detectare a gazelor/COV și a radiației UV pentru nanomaterialele și heterojoncțiunile elaborate, pe baza mecanismelor existente în literatură la moment. Conform studiilor, proprietățile catalitice la suprafață și fenomenele la interfața nanomaterialelor și heterojoncțiunilor sunt un factor cheie pentru proprietățile senzoriale și performanțele senzorilor de gaze. Semnificațiile teoretice au fost dezvoltate din calculele teoriei funcționale a densității (DFT) pentru aceste heterostructuri, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz/COV cu suprafața heterojoncțiunilor modelate în premieră. Astfel modelele mecanismelor de detectare propuse și calculele teoriei funcționale elaborate, în combinație cu calculele computaționale de tip DFT, au scopul esențial de a înțelege efectele și fenomenele care au loc la suprafața și interfața heterojoncțiunilor din oxizii semiconductori elaborați.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- Funcționalizarea peliculelor ultra-subțiri de TiO_2 nanostructurate cu nanoparticule de Ag, Ag-Au sau Ag-Pt (diametrul de 5 – 11 nm) permite mărirea sensibilității la radiații UV (cu aproximativ un ordin de mărime) și modificarea selectivității la vaporii de NH_3 (prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule din Ag-Au);
- Depunerea peliculei ultra-subțiri de TiO_2 nanostructurate (15 – 40 nm) pe suprafața structurii de CuO permite detectarea sensibilă și selectivă a vaporilor de etanol (~140%) cu o stabilitate ridicată în timp (105 zile), datorită efectului de auto-curățare;
- Funcționalizarea heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ cu nanoparticule de Pd, Ag sau nanoaliaje de AgPt permite modificarea selectivității pentru H_2 și respectiv *n*-butanol, precum și reducerea puterii de consum de până la 1 nW;
- Imprimarea 3D a heterostructurilor de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO/Cu}_2\text{O}$ permite elaborarea dispozitivelor pentru detectarea sensibilă și selectivă a vaporilor de acetona (~140%) cu concentrații de doar 0,5 ppm, precum și reducerea puterii de consum de până la 0,26 μW ;

- Tratarea termică în sobă a microfirului de cupru (diametru 30 μm) permite obținerea microcristalelor și nanofirelor de CuO/Cu₂O sensibile și selective la vapori de 2-propanol (~25%) la temperatura camerei, la vapori de etanol (~180%) în intervalul temperaturilor de lucru de 150 °C-250 °C, la H₂ (~130%) în intervalul temperaturilor de lucru de 275 °C–350 °C;
- Detectarea sensibilă și selectivă a vaporilor de *n*-butanol (~200%) în cazul heterostructurilor de CuO-Cu₂O/ZnO:Al și a hidrogenului gazos (~140%) în cazul heterostructurilor de Al₂O₃/CuO permite utilizarea acestora în aplicații bio-medicale cum ar fi testele de respirație ca metodă non-invazivă de diagnostic datorită reducerii efectului umidității relative înalte.

Tezele științifice înaintate spre susținere:

1. Obținerea heterostructurilor de TiO₂/CuO/Cu₂O permite detectarea sensibilă, selectivă și cu o stabilitate ridicată a vaporilor de etanol (~ 1.2 %/ppm) la temperatura de lucru 300 °C – 350 °C datorită intensificării activității de oxidare catalitică a moleculelor de etanol prin dehidrogenare.

2. Funcționalizarea suprafeței heterostructurilor de TiO₂/CuO/Cu₂O cu nanoparticule de Ag, AgPt sau Pd permite modificarea selectivității de la *n*-butanol (cazul funcționalizării suprafeței cu nanoparticule din Ag sau AgPt și domeniul temperaturilor de lucru de 250 °C – 350 °C) la H₂ (cazul funcționalizării cu nanoparticule din Pd și domeniul temperaturilor de lucru de 150 °C – 300 °C);

3. Obținerea heterostructurilor de Fe₂O₃-CuO/Cu₂O prin imprimarea 3D permite detectarea sensibilă și selectivă a vaporilor de acetonă cu concentrații de doar 0,5 ppm și putere de consum redusă în domeniul temperaturilor de lucru de 250 °C – 350 °C;

4. Crearea stabilității față de umiditatea relativă ridicată la detectarea sensibilă și selectivă a vaporilor de *n*-butanol prin elaborarea heterostructurilor CuO-Cu₂O/ZnO:Al, datorită implicării în mecanismul de detectare a interfeței dintre oxizi CuO-Cu₂O (tip *p*) și ZnO:Al (tip *n*);

5. Acoperirea nanostructurilor de CuO cu un strat ultra-subțire de Al₂O₃ permit detectarea sensibilă și selectivă la H₂ gaz și obținerea stabilității față de umiditatea relativă ridicată, inclusiv în testele de respirație, datorită formării heterojoncțiunii între Al₂O₃ și CuO.

Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ desfășurat în cadrul Universității Tehnice a Moldovei, precum și la elaborarea tezelor de licență ale studenților din cadrul Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală, specialitățile Microelectronică și Nanotehnologii și Inginerie Biomedicală. Ulterior, pe baza rezultatelor științifice a fost posibilă obținerea unui act de implementare la FCIM, UTM, precum și a două brevete de invenție.

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultatele de bază ale tezei de doctor au fost expuse și discutate la ședințele și seminarele Centrului Nanotehnologii și Nanosenzori, ale Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei (2016 – 2021); Seminarul științific al Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală a UTM (2021);

raportate, discutate, apreciate pozitiv și prezentate la 14 conferințe științifice internaționale și naționale, printre care: SPIE, Oxide-based Materials and Devices VIII (March 07, 2017, San Francisco, California, United States); International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 2018 (Zatoka), 2019 (Odesa), Ukraine; International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME), 2019, Chisinau, Moldova și Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4), 2017, Moldova.

Publicații la tema tezei. Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 27 lucrări științifice, și anume în 2 brevete de invenție a Republicii Moldova; 10 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS de circulație internațională, inclusiv **cu factor de impact mai mare ca 17** și unul ca prim-autor; 1 articol în revista JES din Registrul Național al revistelor de profil; precum și 14 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale. (Lista publicațiilor și brevetelor este anexată la sfârșitul tezei și a rezumatului). Numarul total de publicații este de 70 lucrări științifice, inclusiv 29 cotate ISI și SCOPUS. **h-indice = 13** SCI Hirsch index. Numărul de citări internaționale > 650 (conform SCOPUS).

Volumul și structura tezei. Teza este constituită din introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia din 297 de titluri și 5 anexe, respectiv. Conține 119 pagini text de bază, 51 figuri și 1 tabel.

Cuvinte-cheie: oxid de cupru, nanotehnologii, nanomateriale, heterojoncțiuni, senzori de gaze.

CONȚINUTUL TEZEI

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

În *Capitolul întâi* sunt expuse diferite metode și abordări de obținere a nanomaterialelor și heterojoncțiunilor non-planare pe bază de oxizi semiconductori, precum și conceptele de îmbunătățire a proprietăților acestora. Se efectuează o sinteză a domeniilor de aplicare a heterojoncțiunilor în calitate de senzori. Se face o analiză asupra necesității utilizării nanomaterialelor și heterojoncțiunilor ca senzori de gaze în medicină, industria alimentară și monitorizarea mediului ambiant.

În *Capitolul 2* sunt descrise metodele, experimentele și dispozitivele utilizate la caracterizarea proprietăților nanomaterialelor și heterostructurilor non-planare în bază de oxizi semiconductori; creșterea peliculelor de TiO₂ și Al₂O₃ prin metoda depunerii straturilor atomice, precum și a TiO₂ și CuO/Cu₂O prin pulverizare; obținerea heterostructurilor non-planare de CuO/Cu₂O și Fe₂O₃-CuO/Cu₂O imprimate 3D; depunerea peliculelor nanostructurate de CuO și ZnO prin metoda sintezei

chimice din soluții SCS; funcționalizarea cu nanoparticule din metale nobile cum ar fi Au, Ag, Pd, nanoaliaje de Ag-Au și Ag-Pt.

În *Capitolul 3* sunt raportate rezultatele cercetării proprietăților heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ca senzori de etanol cu stabilitate în timp datorită peliculei de TiO_2 , precum și dirijarea selectivității către hidrogen și *n*-Butanol a senzorilor de gaz, cu putere de consum redusă pe baza heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu nanoparticule din Pd (selectiv la hidrogen), Ag sau AgPt (selectiv la *n*-Butanol).

În figura 1(a) este prezentată imaginea SEM a probei de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, crescută utilizând abordarea reproductibilă de pulverizare/recoacere, datorită posibilității de a controla cu exactitate viteza creșterii prin pulverizare, care formează nano-granule interpenetrante între ele acoperind complet suprafața substratului.

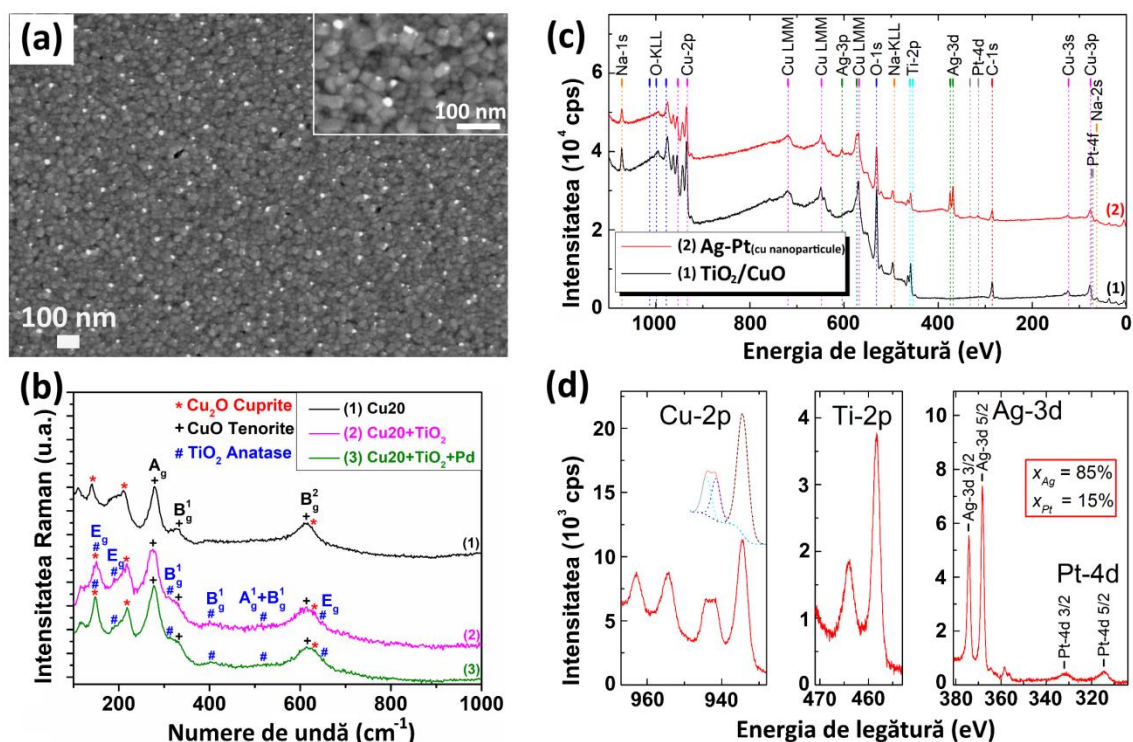


Fig.1. (a) Imagini SEM ale probelor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ nano-cristaline tratate termic la 420°C , timp de 30 de minute cu grosimea de 20 nm (inserția arată o imagine mărită). **(b)** Spectre micro-Raman pentru probele de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ tratate termic la 420°C timp de 30 de min. Spectrele fotoelectronice cu raze X (XPS) ale: **(c)** nano-heterojoncțiunii de $\text{AgPt}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (curba 2) și nano-heterojoncțiunii de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ nefuncționalizată (curba 1); **(d)** spectre de înaltă rezoluție ale liniilor Cu-2p și Ti-2p, precum și spectre pentru liniile Ag-3d și Pt-4d.

Spectrele micro-Raman ale nanocompozitelor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, care au fost investigate la temperatura camerei în intervalul $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, sunt

prezentate în figura 1(b) și demonstrează trei vârfuri la $\sim 144\text{ cm}^{-1}$, 212 cm^{-1} , 628 cm^{-1} , atribuite fazei cristaline de Cu_2O , trei vârfuri la 298 cm^{-1} , 345 cm^{-1} și 632 cm^{-1} atribuite fazei cristaline de CuO și șase vârfuri la $\sim 144\text{ cm}^{-1}$, $\sim 197\text{ cm}^{-1}$, $\sim 326\text{ cm}^{-1}$, $\sim 400\text{ cm}^{-1}$, $\sim 517\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 635\text{ cm}^{-1}$ atribuite fazei cristaline de TiO_2 . În figura 1(c)) sunt prezentate spectrele fotoelectronice cu raze X (XPS) ale heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule din AgPt, care au demonstrat detectarea elementelor de *Cu*, *O*, *Ti*, *Na* și *C*. Prezența *Cu*, *O* și *Ti* provine din stratul de bază $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, în timp ce semnalul *C* provine din contaminarea suprafeței cu carbon din atmosferă, de exemplu, din carbohidrați [20].

În figura 1(d)) sunt prezentate spectrele de înaltă rezoluție ale liniilor Cu-2p, Ti-2p, Ag-3d și Pt-4d, care relevă vârfuri clare ale satelitelui atât pentru liniile Cu-2p_{3/2}, cât și pentru Cu-2p_{1/2}, care sunt deplasate către energii de legare mai mari pentru linia Cu-2p. Linia Cu-2p_{3/2}, precum și sateliții corespunzători, au fost atribuiți nanocompozitului – a se vedea deconvoluția 2p_{3/2} cu vârfurile satelitelui în 3 vârfuri. Vârfurile de satelit observate sunt, de obicei, considerate ca o semnătură pentru apariția heterojoncțiunii $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ cu CuO expus la suprafață [23]. În consecință, semnalul de la cupru din spectru poate fi atribuit prezenței $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ în stratul de bază.

Un vârf Ti-2p_{3/2} între 459,6 eV și 458,0 eV este atribuit în mod obișnuit Ti^{4+} în TiO_2 . Evaluarea energiilor de legătură de înaltă rezoluție XPS Ti-2p arată că linia Ti-2p_{3/2} este poziționată în jurul valorii de 458,3 eV. Pozițiile de vârf ale Ti-2p_{3/2} și Ti-2p_{1/2} și separarea lor de 5,6 eV indică prezența *Ti* sub formă de TiO_2 în stratul de bază [24,25].

Ag și Pt au fost detectate alături de *Cu*, *Ti*, *O* și *C* în heterostructura de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizat, folosind nanoparticule de AgPt. Spectrele de înaltă rezoluție ale liniilor Ag-3d și Pt-4d au fost înregistrate pentru a cuantifica compoziția nanoparticulelor de AgPt. Au fost selectate liniile Pt-4d pentru cuantificare datorită suprapunerii Pt-4f cu liniile mai intensive ale Cu-3p. În cazul nanocompozitului AgPt/ $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, cuantificarea nanoparticulelor de nanoaliaje AgPt produce un conținut de platină de aproximativ 15% în nanoparticule.

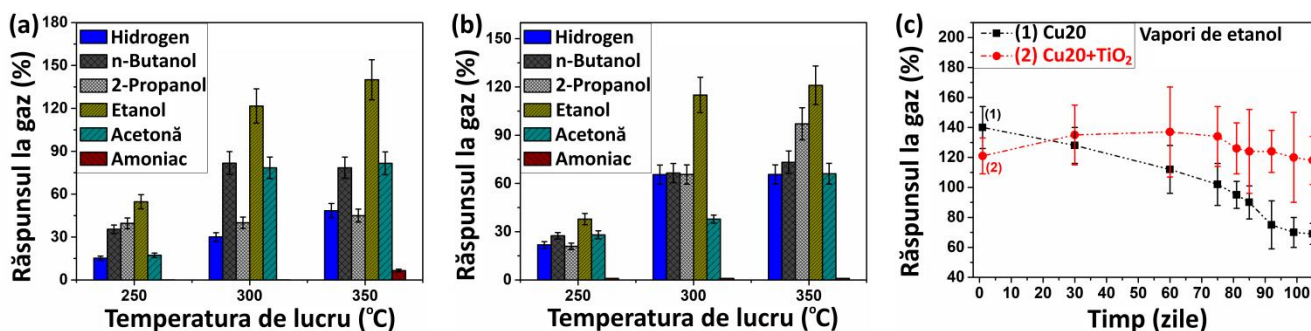


Fig.2. Răspunsul la diferite gaze și vapori în dependență de temperatura de lucru a probelor de:
(a) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$; și (b) $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (Cu20). (c) Variația răspunsului la vaporii de etanol în
timp pentru probele $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$.

În figura 2(a) este prezentat răspunsul probei de CuO/Cu₂O la diferiți compuși (H₂, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) la temperaturile de lucru cuprinse între 250 °C și 350 °C. Pentru vaporii de etanol, răspunsul senzorului la 350 °C este mai mare comparativ cu răspunsul la alți compuși de test. Seturile de probe testate la 250 °C, 300 °C și 350 °C au cel mai mare răspuns la etanol cu valori de ~24%, ~121% și, respectiv, ~140%. În cazul probei de TiO₂/CuO/Cu₂O se observă că la 250 °C, 300 °C și 350 °C, probele au cel mai mare răspuns la vaporii de etanol cu răspunsuri de ~38%, ~115% și ~121%, respectiv (a se vedea figura 2(b)). Comparativ (datele din figura 2(a) și figura 2(b)), valoarea răspunsului a fost îmbunătățită odată cu creșterea temperaturilor de lucru pentru nanomaterialul de TiO₂/CuO/Cu₂O. Răspunsul maxim este atins la o temperatură de lucru de 350 °C. În figura 2(c) este prezentată variația răspunsului probelor de CuO/Cu₂O și TiO₂/CuO/Cu₂O la 100 ppm de vaporii de etanol timp de 105 zile, care demonstrează că răspunsul la vaporii de etanol s-a micșorat pentru probele de CuO/Cu₂O, iar în cazul probelor TiO₂/CuO/Cu₂O a rămas practic neschimbat-stabil. Nu s-au observat modificări semnificative a performanțelor senzorului din cauza efectului de auto-curățare a joncțiunii de CuO/Cu₂O acoperită cu o peliculă subțire de TiO₂ [26,27].

În figura 3(a) este prezentat răspunsul la H₂, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă, amoniac și CH₄ a probelor funcționalizate de Pd/TiO₂/CuO/Cu₂O la diferite temperaturi de lucru. Acesta demonstrează un răspuns ridicat și selectiv la H₂ gaz cu valorile de ~405%, ~487%, ~543% și ~371% la temperaturile de lucru de 150 °C, 200 °C, 250 °C și 300 °C, respectiv, astfel identificând temperatura optimală de lucru în intervalul 200-250 °C. Răspunsul dinamic la diferite concentrații de H₂ gaz (5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) ale probelor de TiO₂/CuO/Cu₂O funcționalizate cu Pd, demonstrează un răspuns destul de mare de ~88% la concentrația de doar 5 ppm de H₂ gaz (figura 3(b)). În figura 3(c) este prezentat răspunsul la diferite gaze comparativ cu temperatura de lucru a probelor de TiO₂/CuO/Cu₂O funcționalizate cu Ag. Se poate observa că la temperaturi relativ scăzute de lucru de 200 °C, proba are conductibilitate de tip *n* și prezintă performanțe de detectare doar a vaporilor de 2-propanol și etanol, deoarece rezistența electrică scade după interacțiunile moleculare, ceea ce poate fi explicat prin faptul că la temperaturi relativ scăzute de lucru este implicat mecanismul de sesizare doar a stratului de TiO₂ (tip *n*) de la suprafață, iar la temperaturi de lucru de 250 °C, 300 °C și 350 °C, proba are deja o conductibilitate de tip *p*, datorită implicării heterojoncțiunii formate dintre TiO₂ (tip *n*) și CuO/Cu₂O (tip *p*). Prin urmare heterostructurile de TiO₂/CuO/Cu₂O funcționalizate cu Ag sunt selective la *n*-butanol, iar răspunsurile sunt de ~54%, ~200% și ~163%, respectiv. Acest fenomen este datorat compoziției probei (nanoparticulelor din Ag de la suprafață), care modifică activitatea de suprafață și produsele de reacție [13,19]. Răspunsul dinamic la diferite concentrații de *n*-butanol pentru probele de TiO₂/CuO/Cu₂O funcționalizate cu Ag, demonstrează detectarea chiar și pentru cea mai mică concentrație (5 ppm) a vaporilor de *n*-butanol cu un răspuns de ~31% (figura 3(d)).

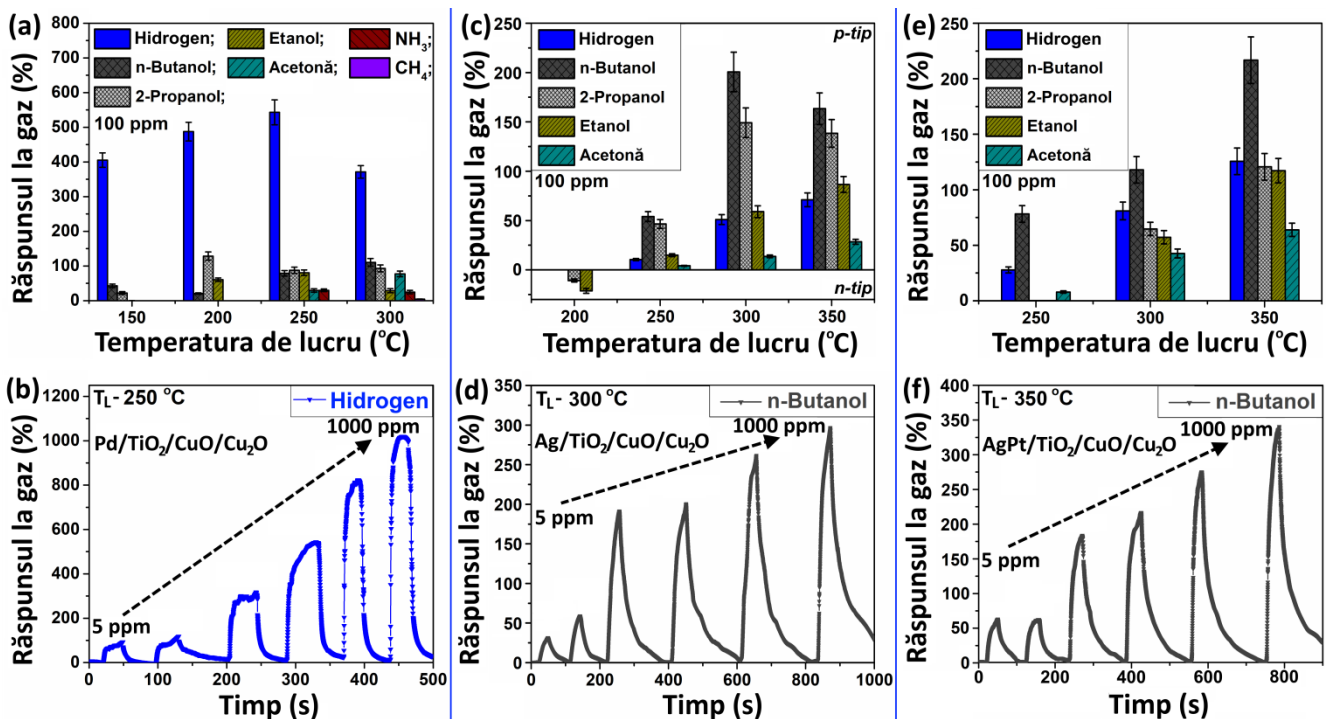


Fig.3. (a) Răspunsul la diferite gaze și compuși COV a probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu Pd la diferite temperaturi de lucru; (b) Răspunsul dinamic la diferite concentrații de hidrogen a probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu Pd. (c) Răspunsul la diferite gaze și compuși a probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu Ag la diferite temperaturi de lucru; (d) Răspunsul dinamic la diferite concentrații de *n*-butanol a probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu Ag. (e) Răspunsul la diferite gaze și compuși COV a probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu AgPt; (f) Răspunsul dinamic la diferite concentrații de *n*-butanol a probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu nanoaliaj AgPt.

În figura 3(e) este prezentat răspunsul la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă comparativ cu temperatura de lucru pentru probele $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu AgPt, care demonstrează că la temperaturi de lucru de 250 °C, 300 °C și 350 °C, proba este selectivă la *n*-butanol și răspunsurile sunt de ~78%, ~118% și ~216 %, respectiv, sugerând că temperatura optimă de lucru este de 350 °C. Răspunsul dinamic la 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm de *n*-butanol pentru probele de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu AgPt, înregistrează un răspuns de ~63% pentru doar 5 ppm de *n*-butanol (a se vedea figura 3(f)). Conform calculului computațional de tip DFT, a fost demonstrat că selectivitatea la hidrogen pentru probele de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu Pd se datorează energiei de adsorbție mai mică a moleculelor de hidrogen în comparație cu moleculele de etanol și *n*-butanol pe suprafața probei, iar în cazul probelor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ funcționalizate cu Ag sau AgPt energiei de adsorbție mai mici a moleculelor de *n*-butanol în comparație cu moleculele de hidrogen și etanol.

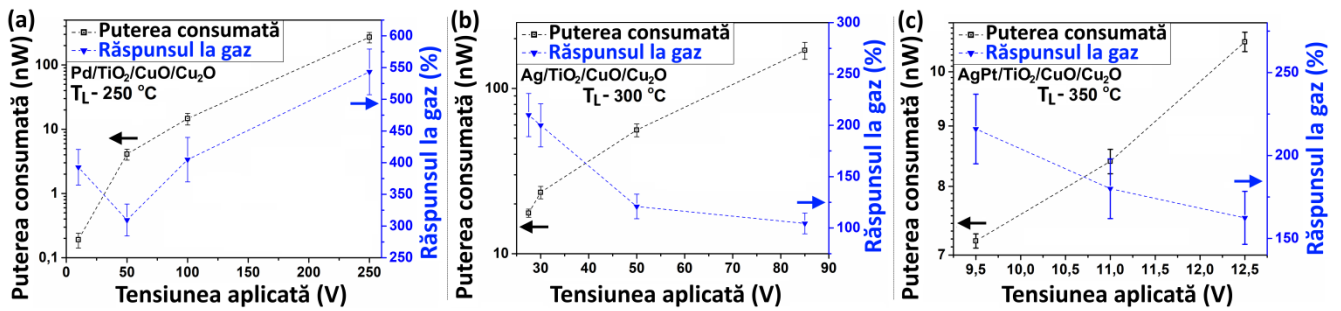


Fig.4. Dependența puterii de consum și a răspunsului la gaz față de tensiunea aplicată pentru: (b) Pd/TiO₂/CuO/Cu₂O, (c) Ag/TiO₂/CuO/Cu₂O și (d) AgPt/TiO₂/CuO/Cu₂O.

Dependențele puterii de consum și a răspunsului la 100 ppm de H₂ gaz în dependență de tensiunea aplicată pentru probele de Pd/TiO₂/CuO/Cu₂O (a se vedea figura 4(a)), demonstrează că atât puterea consumată, cât și răspunsul la gazul H₂ au scăzut atunci când tensiunea aplicată pe probă se micșorează. Cu toate acestea, s-a observat, de asemenea, că pentru o tensiune aplicată de 10 mV răspunsul a crescut, iar puterea de consum obținută este ~270, ~140, ~4.1 și ~0.19 nW, astfel răspunsurile fiind de ~588%, ~404%, ~310% și ~390% la tensiunile aplicate de 250, 100, 50 și 10 mV, respectiv. Dependențele puterii de consum și a răspunsului la 100 ppm de vapori de *n*-butanol față de tensiunea aplicată pentru Ag/TiO₂/CuO/Cu₂O sunt reprezentate în figura 4(b), unde se poate observa că puterea de consum obținută este ~170, ~56, ~23.5 și ~17.6 nW, iar răspunsurile respective sunt ~104%, ~121%, ~200% și ~210% la tensiunile aplicate de 85, 50, 30 și 27.5 mV, respectiv. Pentru probele AgPt/TiO₂/CuO/Cu₂O, puterea de consum la vaporii de *n*-butanol este de ~10.6, ~8.4 și ~7.2 nW, iar răspunsurile sunt de ~162%, ~180% și ~216% la 100 ppm la tensiunile aplicate de 12.5, 11.0 și respectiv 9.5 mV (a se vedea figura 4(c)).

Pentru a evalua ulterior selectivitatea și sensibilitatea heterostructurilor de TiO₂(111)/CuO($\bar{1}11$)/Cu₂O(111) la detectarea hidrogenului (H₂), vaporilor de etanol (C₂H₅OH) și *n*-butanol (C₄H₉OH), s-a calculat modificarea heterojoncțiunii prin adsorbția nanoparticulelor Pd₇, Ag₇ și Ag₆Pt (a se vedea figura 5). Scopul acestor calcule teoretice de tip DFT a fost de a ajuta la interpretarea tendințelor răspunsului la gazul detectat în experiențe pentru heterostructurile funcționalizate folosind nanoparticule de metale nobile.

Imaginile de microscopie cu scanare tunel, au fost calculate folosind codul HIVE [28], care se bazează pe teoria dezvoltată de Tersoff și Hamann [29] (a se vedea figura 5(d-f)). Cele mai strălucitoare pete de pe suprafața materialului de TiO₂(111)/CuO($\bar{1}11$)/Cu₂O(111) funcționalizat cu nanoparticule din Pd, corespund grupurilor de metale nobile. Simetria aproape perfectă de 5 ori a Pd₇, care este ruptă doar de atomul Pd situat departe de axa nanoparticulelor, poate fi clar observată din figura 5(d). După depunere, nanoparticula de Ag₇ se împarte în particule gemene îmbinate, fiecare conținând trei atomi de metal, conectați printr-o punte cuprinzând un atom de Ag (figura 5(e)).

Înlocuirea atomului de *Ag* axial și expus cu *Pt* are un efect de coeziune în particulele de același tip îmbinate, care se atașează din nou în formă de pentagon, deși sunt încă mai distorsionate decât Pd_7 (figura 5(f)).

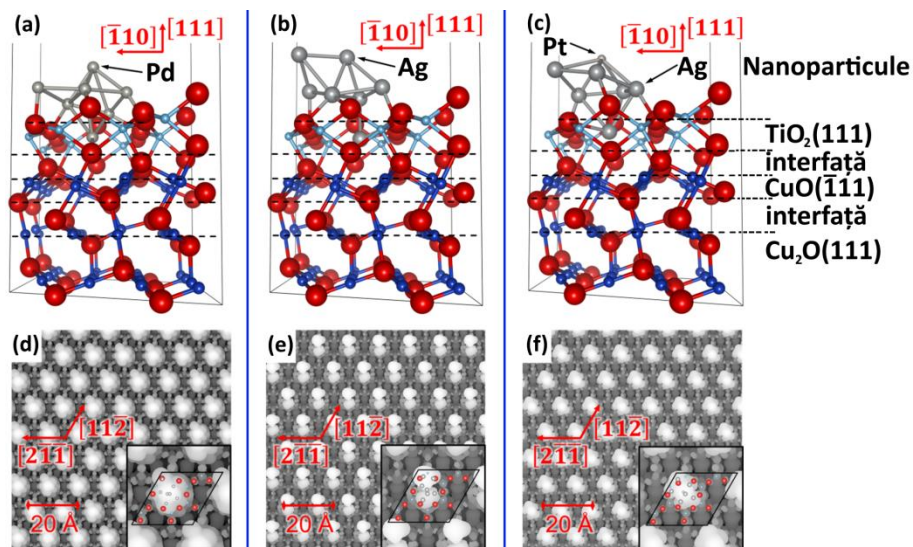


Fig. 5. Vedere laterală (Imaginile de sus) și imagini de microscopie cu scanare tunel (rândul de jos) cu scanare simulată (STM) ale joncțiunii heteroepitaxiale de $TiO_2(111)/CuO(\bar{1}11)/Cu_2O(111)$ funcționalizată utilizând nanoparticule de: (a și d) Pd_7 ; (b și e) Ag_7 ; și (c și f) Ag_6Pt . Inserția arată mărirea imaginii STM pentru celula unității de suprafață. Direcțiile cristalografice sunt indicate în raport cu substratul $Cu_2O(111)$. Atomii de *O* sunt în roșu, atomii de *Cu* sunt în albastru închis, atomii de *Ti* sunt în albastru deschis și atomii de *Pd*, *Ag* sau *Pt* sunt în gri [20].

Mecanismele de detectare a oxizilor semiconductori în cele mai frecvente cazuri se bazează pe efectele fizico-chimice care au loc la suprafața acestora [19,30]. Din moment ce se adăugă pe suprafața nanoparticule din *Pd*, *Ag* sau *AgPt*, mai multe specii de oxigen sunt adsorbite prin „efectul spillover” [17]. Selectivitatea la hidrogenul gazos pentru heterostructurile de $Pd/TiO_2/CuO/Cu_2O$ poate fi explicată prin faptul că *Pd* este cunoscut ca fiind un excelent catalizator de disociere a oxigenului și hidrogenului, la fel și la o temperatură de lucru mai mică [18]. Dacă temperatura de lucru crește, „efectul spillover” este predominant, deoarece este un eveniment activat termic [20].

În acest caz, sensibilizarea chimică se datorează disocierii moleculei de hidrogen peste nanoparticulele de *Pd* reduse, formând *H* atomic cu o reactivitate mai bună:



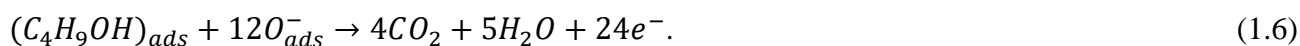
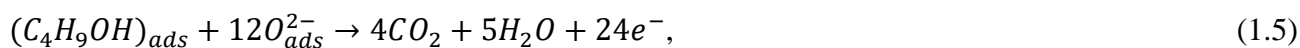
indicând faptul că densitatea nanoparticulelor de *Pd* pe suprafața materialului este un parametru extrem de important [20].

După cum s-a stabilit în rezultatele XPS ale WO₃ funcționalizat cu PdO, speciile de protoni (H⁺) generate formează hidruri de paladiu (PdH_x), care au funcții de lucru mai mici în comparație cu metalul de Pd pur [20]:



Formarea PdH_x simplifică transferul purtătorilor de sarcină de la nanoparticule către heterojuncțiunile de TiO₂/CuO/Cu₂O și scade regiunea de epuizare a electronilor, îmbunătățind astfel proprietățile de detectare a gazelor.

În timpul expunerii heterostructurilor de Ag/TiO₂/CuO/Cu₂O sau AgPt/TiO₂/CuO/Cu₂O la vapori de *n*-butanol, acestea interacționează cu speciile de oxigen adsorbite pentru a forma CO₂ și H₂O [14]. Proprietățile îmbunătățite de detectare a vaporilor se datorează heterojuncțiunilor unice și efectelor „spillover” și catalitice ale nanoparticulelor de Ag și AgPt [17]. Electronii sunt eliberați din speciile de oxigen, reducând dimensiunile regiunii de epuizare a electronilor și barierele de potențial. Acest proces produce o creștere a rezistenței electrice și este descris astfel [14]:



Aceste concepte susțin superioritatea comportamentului de detectare a gazelor de către heterojuncțiunile pe bază de Ag/TiO₂/CuO/Cu₂O sau AgPt/TiO₂/CuO/Cu₂O. Mai mult, suprafața mare a cristalelor și performanțele catalitice bune ale Ag și AgPt asigură un număr mare de locuri active care facilitează reacția de oxidare a vaporilor de COV. Gazul se poate difuza în porii senzorului, ceea ce mărește valoarea răspunsului la gaz.

Capitolul 4 se bazează pe cercetarea proprietăților morfologice, vibraționale, chimice, structurale și senzoriale ale heterostructurilor non-planare de Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O și CuO/Cu₂O imprimate 3D.

Imagini SEM ale nano-microsferelor din oxid de cupru care prezintă detalii la scară largă ale morfologiei senzorilor de CuO/Cu₂O/Cu imprimați 3D pe un substrat din sticlă sunt prezentate în figura 6(a,b,c). Imaginile SEM ale microparticulelor învecinate acoperite cu nanofire de CuO cu lungimea de 2-15 μm crescute din microparticula de CuO/Cu₂O la diferite scări, demonstrează că aceste nanofire au diametrul de 35-50 nm și se interpenetreză între două microparticule vecine, astfel, formează căi electrice. Difractogramele XRD pentru rețeaua de nanofire a heterojuncțiunii de CuO/Cu₂O imprimată 3D și supusă unui tratament termic la 425 °C timp de 120 min în aer, demonstrează o cristalinitate bună a probelor, care pot fi atribuite structurii de Cu și Cu₂O cubice cu fețe centrate (cfc), structurii monoclinice CuO, dar și Au metalic din contacte (a se vedea figura 6(d)). Cele mai înalte reflecții (*hkl*) după cum se observă din figura 6(d) sunt ale oxidului cupric CuO

(Tenorite) la valorile 2θ de 32.65° , 35.65° , 46.7° , 48.8° , 58.25° , 61.5° , 68.05° , 72.6° , 75.35° , 83.85° , 90.05° și 95.2° , respectiv. Reflecțiile 2θ la 36.5° , 42.35° , 52.75° , $73,35^\circ$ și 77.7° sunt atribuite fazei de Cu_2O (Cuprite). Datorită posibilității de măsurare cu rezoluție înaltă a compoziției chimice, pentru a determina starea de oxidare a nanofirelor cu o exactitate mai mare s-a utilizat spectroscopia fotoelectronică XPS. Spectrul XPS de vedere generală al microparticulelor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ cu rețeaua de nanofire din care se poate concluziona prezența Cu , O și C este prezentat în figura 6(e).

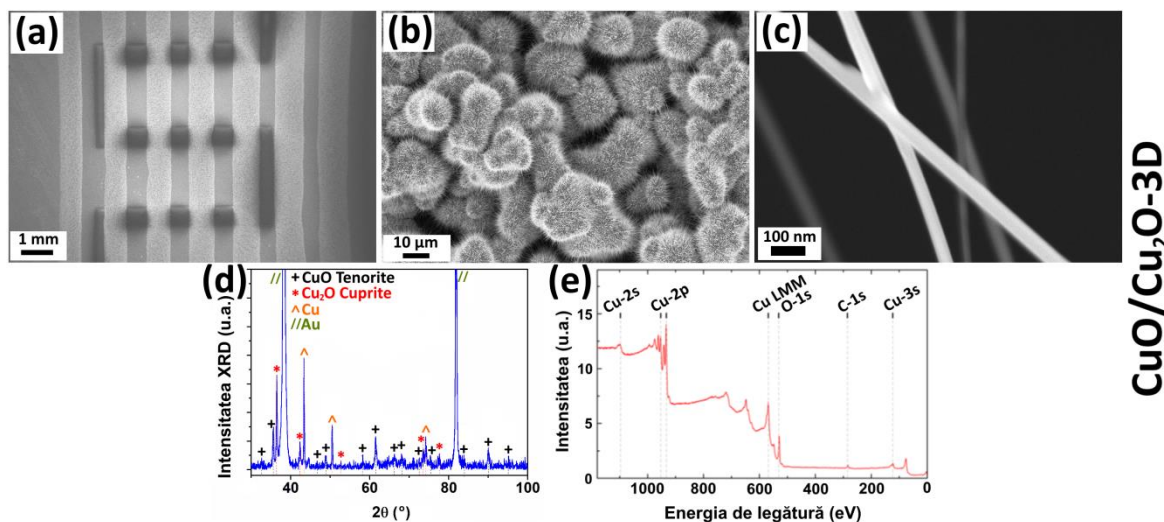
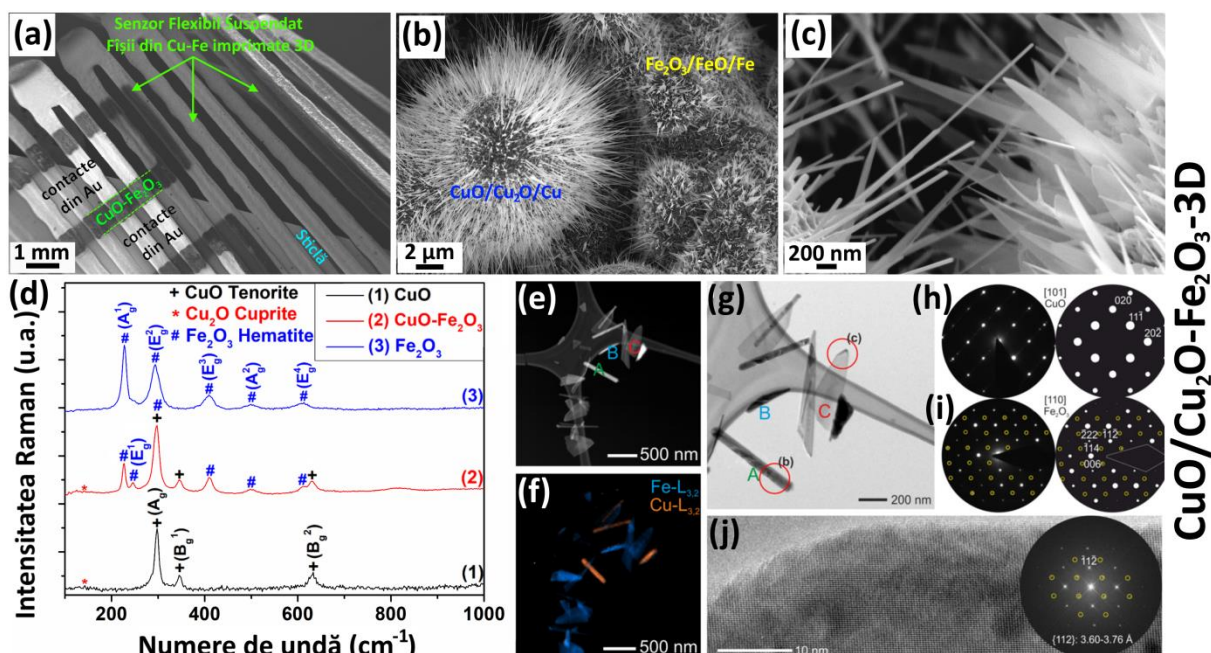


Fig. 6. (a) Imaginea SEM a microsferelor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ imprimate 3D pe substratul senzorului direct pe contactele din Au interdigitale. Imaginile SEM ale nano-microsferelor acoperite cu nanofire de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ reprezentând detalii despre morfologie la scara de: (b) $10\ \mu\text{m}$; și (c) $100\ \text{nm}$. (d) Difractograma XRD a rețelelor de nanofire a heterostructurii de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ imprimată 3D și supusă unui tratament termic la 425°C timp de $120\ \text{min}$ în aer. (e) Spectru XPS de vedere generală care indică prezența Cu , O și C .

Detaliile morfologice ale nanofirelor interpenetrate de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ de pe suprafața microparticulelor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și Fe_2O_3 sunt prezentate prin imaginile SEM obținute la diferite scări (a se vedea figura 7(a,b,c)). Morfologiile fiecărei probe sunt descrise ca nanofire și nanospice de diferite grosimi și lungimi, care sunt alcătuite din CuO și Fe_2O_3 , respectiv. Nanostructurile sunt aranjate într-o microstructură deschisă, ușor accesibilă, de tipul rețelei, greu de obținut pentru structurile planare de pelicule subțiri fabricate prin tehnici standard.

Pentru o analiză fizico-chimică mai avansată a proprietăților au fost realizate măsurările micro-Raman pe fâșiile imprimate 3D de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ la temperatura camerei în intervalul $100\text{-}1000\ \text{cm}^{-1}$, care au demonstrat prezența CuO ca Tenorite și Cu_2O ca Cuprite în microparticule, precum și existența $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) confirmate prin detectarea modurilor vibraționale (figura 7(d)). Investigația prin microscopie electronică cu transmisie a structurii cristaline și a detaliilor chimice a fost efectuată pe nanofirele de CuO și nanospice de Fe_2O_3 având morfologiile descrise anterior (a se vedea figura 7(a,b,c)) și sunt prezentate în imaginea STEM din figura 7(e).



CuO/Cu₂O-Fe₂O₃-3D

Fig. 7. Imaginile SEM ale elementului senzor cu microparticulele de Cu-Fe imprimate 3D: (a) benzile imprimate suspendate pe marginea substratului din sticlă cu fâșii flexibile cu contacte din Au în partea de sus; (b) joncțiunile între CuO/Cu₂O și Fe₂O₃ la mărirea mai mică a microparticulelor acoperite cu nanofire-spice; (c) mărirea mai mare a zonei dintre microparticulele imprimate, evidențiind nanofirele de CuO/Cu₂O și nanospice de Fe₂O₃ dintre microparticule. Spectrele micro-Raman ale fâșiiilor imprimate 3D: (d) spectru (1) nanofire de CuO/Cu₂O; curba (2) nanofire de CuO/Cu₂O – nanospice de Fe₂O₃; și curba (3) nanospice de Fe₂O₃/Fe. (e) Imagini TEM; pozițiile măsurărilor EELS sunt indicate cu majusculile A-C. (f) Maparea EFTEM care arată distribuția spațială a semnalelor de pierdere de bază a Fe și Cu. (g) Imaginea în câmp luminos TEM care arată nanostructurile de oxid respective, cu indicarea locațiilor pentru experimente de difracție electronică și imagistică de înaltă rezoluție. (h) Schema de difracție electronică a CuO monoclinic în orientarea [101] și modelul simulat. (i) Schema de difracție electronică a unui nanospic de Fe₂O₃ în orientare [110]. (j) Imaginile TEM de înaltă rezoluție și analiză FFT din zona evidențiată în (i).

O identificare directă a nanostructurilor care conțin cupru și fier a fost activată prin utilizarea microscopiei electronice cu transmisie cu energie filtrată (EFTEM) folosind electroni din funcțiile de pierdere în L pentru a crea imagini de contrast specifice elementului. Imaginile EFTEM suprapuse și colorate sunt redată în figura 7(f). Pentru a valida rezultatele măsurărilor spectroscopice pe un singur punct cu date cristalografice, în continuare, au fost efectuate măsurările difracției de electroni (ED) pe structurile marcate cu inscripțiile A și C. Aceste investigații sunt rezumate arătând o imagine filtrată cu spectru de vârf cu pierdere zero, incluzând indicatori pentru pozițiile diafragmei de difracție virtuală (a se vedea figura 7(g)).

Într-adevăr, modelele ED sunt atribuite modelului axei zonei [101] a CuO monoclinic și modelului [110] al Fe₂O₃ trigonale, ceea ce este în acord cu rezultatele EELS (a se vedea figura 7(h) și figura 7(i)). Modelul ED al nanofirului de CuO prezintă șiruri difuze de-a lungul direcției reciproce [11-1]*, efect care apare din cauza unei tulburări structurale (figura 7(h)). În ceea ce privește modelul Fe₂O₃, apar reflexii suplimentare în discrepanță cu grupul spațial trigonal al hematitei *R-3c* (cercuri galbene) (a se vedea figura 7(i)). O imagine HRTEM reprezentativă împreună cu un model FFT (Fast Fourier Transformation) sugerează variații locale, cele mai probabile din intervalul distanțelor *d* 3.60 Å – 3.76 Å măsurat pentru planurile {-11-2} (în hematite 3,68 Å) (a se vedea figura 7(j)).

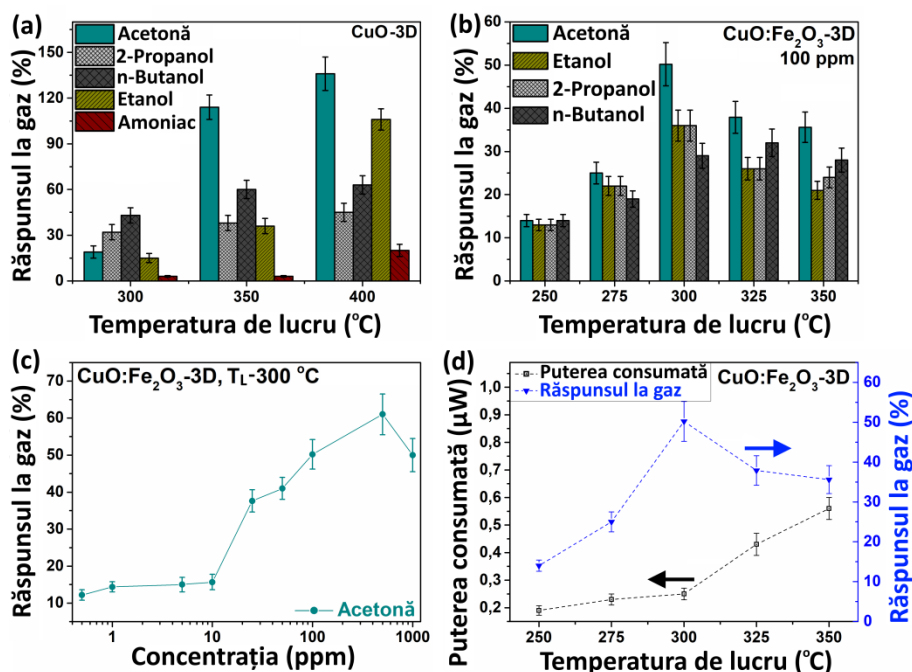


Fig. 8. Răspunsul la diferite gaze (100 ppm) față de temperatura de lucru pentru senzorii imprimați 3D pe bază de: (a) CuO/Cu₂O și (b) CuO/Cu₂O-Fe₂O₃. (c) Răspunsul față de concentrația vaporilor de acetonă la temperatura de lucru de 300 °C a probelor de CuO/Cu₂O-Fe₂O₃-3D. (d) Dependența puterii consumate și a răspunsului la acetonă față de temperatura de lucru a probelor CuO:Fe₂O₃-3D.

Răspunsul la diferite gaze (100 ppm) față de temperatura de lucru pentru senzorii de CuO/Cu₂O-3D demonstrează o sensibilitate și selectivitate pentru vaporii de acetonă, iar răspunsul cel mai mare cu valoarea de ~140% este la temperatura de lucru de 400 °C (a se vedea figura 8(a)). Răspunsul la diverși compuși organici volatili (acetonă, etanol, 2-propanol și *n*-butanol) cu o concentrație de gaz de 100 ppm pentru structurile de senzori imprimați 3D din CuO/Cu₂O-Fe₂O₃ este prezentat în figura 8(b). Astfel din datele obținute se observă că la toate temperaturile de lucru structurile de senzori imprimate 3D sunt selective pentru vaporii de acetonă la 100 ppm și temperatura de lucru optimă este de 300 °C cu un răspuns de aproximativ 50% (a se vedea figura 8(b)). În figura 8(c) este prezentat răspunsul față de concentrația vaporilor de acetonă de la 0.5 ppm la 1000 ppm la

temperatura de lucru de 300 °C, din care se poate observa că la concentrații mici, răspunsul este destul de mare și crește odată cu concentrația. Dependența puterii de consum și a răspunsului la acetonă față de temperatura de lucru a probelor de CuO:Fe₂O₃-3D, demonstrează că temperatura de lucru de 300 °C duce la cel mai mare răspuns de ~50% cu puterea de consum de aproximativ 0.26 μW, ceea ce reprezintă temperatura optimă de lucru pentru dispozitivele dezvoltate (a se vedea figura 8(d)). Acest fapt se datorează cel mai probabil proceselor stabilite pe suprafețele nanofirelor în timpul experienței.

Deasemenea, proprietățile heterojuncțiunilor non-planare pe baza micro- și nanofirelor de CuO/Cu₂O elucidează posibilitatea de a obține un senzor 3-în-1, datorită posibilității detectării vaporilor de 2-propanol doar la temperatura camerei, iar a vaporilor de etanol în intervalul temperaturilor de lucru de 150 - 200 °C și a hidrogenului în intervalul temperaturilor de lucru de 250 - 350 °C (a se vedea figura 9(d)).

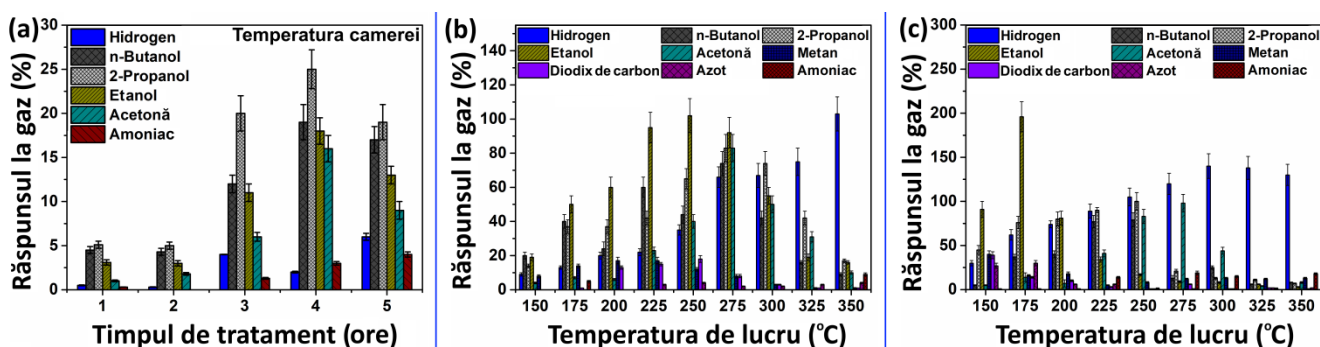


Fig. 9. (a) Răspunsul microfirului de CuO/Cu₂O/Cu complet acoperit cu nanofire de CuO tratat la 425 °C la diferite gaze (100 ppm) față de timpul de tratament termic. Răspunsul la diferite gaze față de temperatura de lucru pentru microfirul CuO/Cu₂O/Cu tratat termic la 425 °C, timp de: (b) 2 ore și (c) 4 ore, respectiv.

În *Capitolul 5* sunt elucidate cercetările heterostructurilor de CuO-Cu₂O/ZnO:Al pentru detectarea compușilor organici volatili datorită formării joncțiunii *p-n* lângă suprafața de detectare/senzor. Apoi sunt expuse rezultatele cercetării heterostructurilor de Al₂O₃/CuO pentru aplicații de detectare a gazelor H₂, inclusiv în teste de respirație. Astfel, obținând o metodă foarte simplă și rentabilă pentru fabricarea heterostructurilor de CuO-Cu₂O/ZnO:Al cu selectivitate sporită la vaporii de *n*-butanol, iar de Al₂O₃/CuO pentru detectarea H₂ gazos cu stabilitate la umiditatea relativă.

Proprietățile senzoriale au fost studiate pe mai multe tipuri de probe. Răspunsul la 100 ppm vapori de *n*-butanol la temperatura de lucru de 350 °C pentru structurile senzori pe bază de CuO-Cu₂O, ZnO:Al și (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al (în toate cazurile conținutul de Al este de aproximativ 0.1 at%) sunt prezentate în figura 10(a). Probele de ZnO:Al au prezentat un răspuns cu comportament de tip *n* – o scădere a rezistenței după expunerea la gazele reducătoare, în timp ce alte probe (CuO-Cu₂O și (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al) au prezentat un răspuns de tip *p* (reprezentând o creștere a rezistivității electrice după

expunerea la gaze reducătoare). Deci, răspunsul în cazul (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al este dominat de stratul CuO-Cu₂O și de jonctiune.

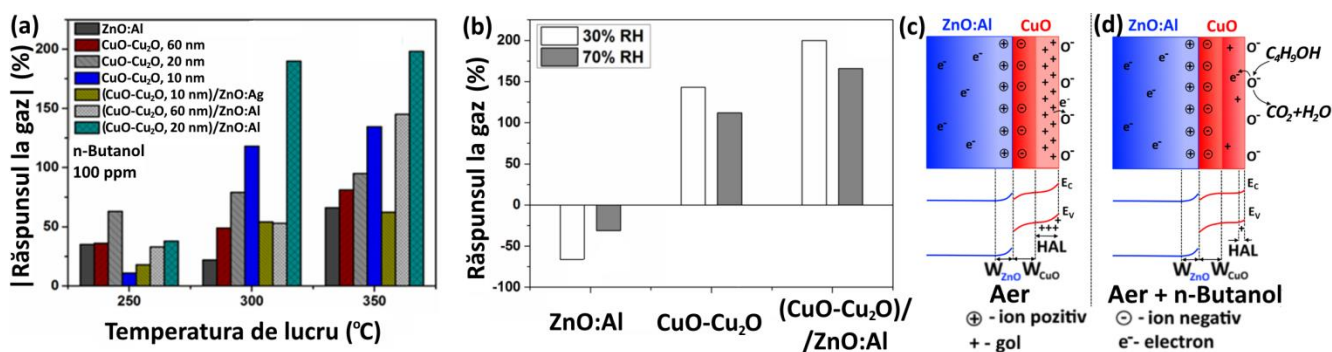
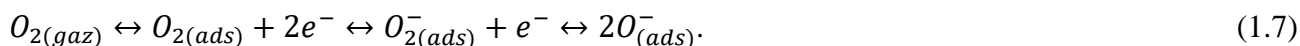


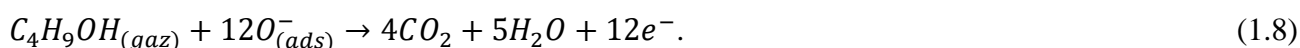
Fig. 10. (a) Răspunsul probelor de CuO-Cu₂O, ZnO:Al și (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al la 100 ppm de n-butanol la diferite temperaturi de lucru. (b) Răspunsul la 100 ppm de n-butanol la temperatura de lucru de 350 °C pentru diferite tipuri de senzori: ZnO:Al netratat cu 0.1 at% de Al, pelicule de CuO-Cu₂O cu grosimea de 20 nm și (CuO-Cu₂O, 20 nm)/ZnO:Al. Ilustrația schematică a mecanismului de detectare a gazelor pe baza heterostructurii CuO/ZnO:Al sub expunere la aerul înconjurător (c) și la vaporii de n-butanol (d).

Din figura 10(a) se poate observa că probele de ZnO:Al au cel mai mic răspuns la 100 ppm de vapori de n-butanol (-66%), iar straturile CuO-Cu₂O cu grosimea de 10 nm, 20 nm și 60 nm au prezentat un răspuns mai mare de ~134%, ~95% și ~81%, respectiv. Aceeași situație este cu heterostructurile de (CuO-Cu₂O)/ZnO. Pentru senzorii pe bază de CuO-Cu₂O-(60 nm)/ZnO/sticlă, răspunsul este comparabil cu cel al stratului CuO-Cu₂O/sticlă cu grosimea de 60 nm (~144%), iar cel mai mare răspuns a fost obținut pentru heterostructurile de (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al cu grosimea de 20 nm a stratului superior de CuO-Cu₂O (notate (CuO-Cu₂O, 20 nm)/ZnO:Al) și anume de ~200%. Efectul umidității care diminuează proprietățile oxidizilor de detectare a gazelor datorită scăderii concentrației oxigenului adsorbit la suprafață [7,8], este o problemă bine cunoscută și reprezintă un factor limitativ pentru comercializare și utilizare în aplicații practice. Astfel, au fost investigate proprietățile de detectare a gazelor pentru senzorii pe bază de oxid de metal în prezența umidității, vezi figura 10(b). Răspunsul la 100 ppm de n-butanol a fost măsurat la temperatura de lucru de 350 °C. Mediul umed (răspunsul a fost măsurat în prezența umidității, respectiv la 30% și 70% RH la 23 °C). Rezultatele obținute pentru senzorii pe bază de ZnO:Al, CuO-Cu₂O (20 nm) și (CuO-Cu₂O, 20 nm)/ZnO:Al, demonstrează că în cazul peliculelor nanostructurate de ZnO:Al, scăderea răspunsului este de ~53% (de la -66% la -31%), iar pentru probele de CuO-Cu₂O și (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al, scăderea răspunsului este de ~22% și ~17%, respectiv (a se vedea figura 10(b)). Aceste rezultate demonstrează, că în cazul senzorilor pe bază de oxid de cupru, valoarea RH mai mare are o influență mai mică asupra valorii răspunsului senzorilor cu heterostructuri, fapt care este foarte atractiv pentru aplicațiile reale de detectare a COV.

Mecanismul de detectare a gazelor propus se bazează pe efectele de ionosorbție care au loc la suprafața heterostructurii. Sub expunerea la aerul înconjurător, speciile de oxigen din atmosferă se vor adsorbi pe suprafața stratului de CuO-Cu₂O (a se vedea figura 10(c)) și a granulelor de ZnO:Al. La temperaturi mai mari de 150 - 200 °C, speciile de oxigen sunt adsorbite în principal sub formă atomică (O⁻) [14,31]:



La temperaturi mai scăzute, speciile moleculare (O₂⁻) sunt în principal adsorbite, despre care se știe că nu sunt reactive și reacționează foarte lent cu speciile gazoase [14]. Ca rezultat este absența/răspunsul scăzut al oxizilor metalici la temperaturi de lucru <150 °C. Datorită captării electronilor pe o stare de suprafață, în cazul oxizilor metalici de tip *p*, adsorbția speciilor de oxigen duce la formarea unui strat de acumulare a golurilor (HAL - cu rezistivitate electrică mai mică) în apropierea suprafeței. În cazul oxizilor metalici de tip *n*, are loc formarea unui strat de epuizare a electronilor (EDL - cu rezistivitate electrică mai mare) [31]. Sub expunerea la vapori de *n*-butanol (C₄H₉OH), moleculele de *n*-butanol reacționează cu speciile de oxigen adsorbit [14]:



În consecință, electronii sunt donați structurilor de oxid metalic. În cazul materialelor de tip *p*, aceasta duce la o îngustare a regiunii HAL, adică are loc o creștere a rezistivității electrice, iar în cazul materialelor de tip *n*, aceasta duce la o îngustare a EDL și micșorarea rezistivității electrice [31].

În cazul heterostructurilor (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al, proprietățile de detectare îmbunătățite trebuie explicate folosind mecanisme suplimentare. În timp ce mecanismul de ionosorbție rămâne în continuare mecanismul principal, este interfața (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al, care are cea mai mare influență asupra performanțelor de detectare. Rezultatele din literatură asupra materialelor hibride miez-înveliș, precum și a peliculelor nanostructurate de CuO/Cu₂O au demonstrat că dacă stratul superior este în intervalul a zeci de nanometri (~20 nm), ceea ce este comparabil cu lungimea Debye (λ_D) [32], interfața materialelor poate fi, de asemenea, afectată de reacțiile de suprafață și poate spori foarte esențial proprietățile de detectare în funcție de diferiți factori [13,32,33].

Lățimea unei regiuni de epuizare poate fi calculată utilizând următoarea relație [33]:

$$W_{CuO} = \left[\frac{2\varepsilon_{CuO}\varepsilon_{ZnO}N_{ZnO}V_0}{qN_{CuO}(\varepsilon_{CuO}N_{CuO} + \varepsilon_{ZnO}N_{ZnO})} \right]^{1/2}, \quad (1.9)$$

unde V_0 (~ 1.5 eV) este diferența de potențial de contact între ZnO și CuO [34], ε_{ZnO} (~4) și ε_{CuO} (~25) este permitivitatea ZnO și CuO [9,35], respectiv, N_{ZnO} (~10¹⁸ cm⁻³) și N_{CuO} (~10¹⁹ cm⁻³) sunt concentrațiile de electroni și goluri a ZnO și respectiv a CuO [9,35], iar q este sarcina unui electron. W_{CuO} estimat este de ~12 nm. Pe de altă parte, calculele anterioare au arătat că lățimea HAL superioară pentru CuO este în intervalul de ~10 nm [13,33]. Prin urmare, grosimea optimă a stratului superior este ~HAL + W_{CuO} , în mărime de ~20 nm. Sub expunerea la specii gazoase oxidante (cum ar fi vaporii de

COV), va avea loc o modulație de rezistență mai pronunțată (a se vedea figura 10(d)). Astfel, stratul inferior de ZnO:Al îmbunătățește foarte mult performanțele de detectare a gazului prin îngustarea regiunii active a stratului de CuO la o valoare comparabilă cu regiunea HAL, oferind o schimbare mai mare a rezistenței electrice [35].

În cazul heterostructurilor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ a fost demonstrată stabilitate excelentă la umiditatea relativă cu un raport crescut în interferența H_2 /umiditate/sensibilitate și capacitatea de a detecta concentrații mici de hidrogen gazos, obținând un răspuns de $\sim 27\%$ la o concentrație de doar 1 ppm.

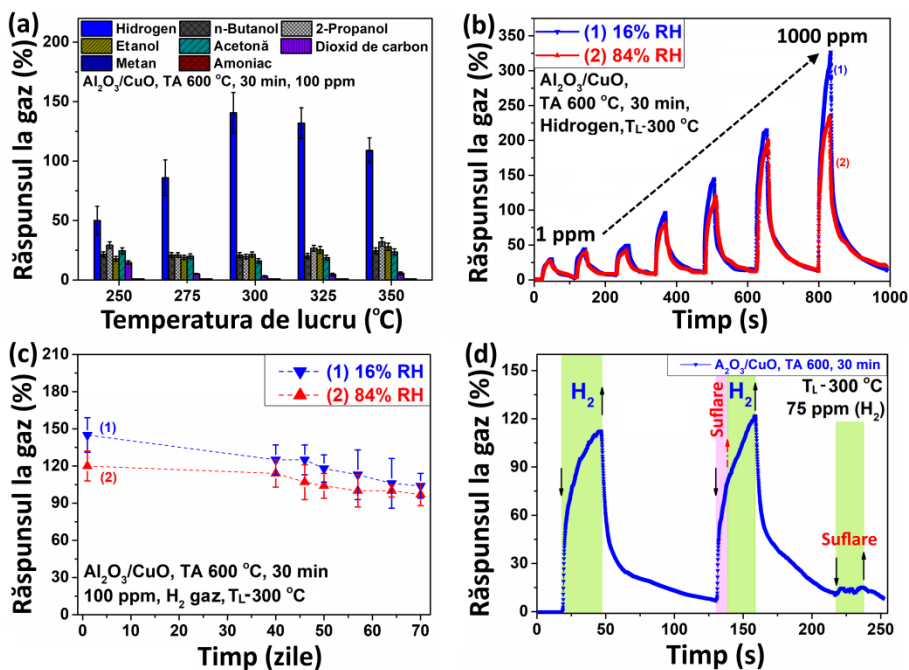


Fig. 11. (a) Răspunsul la diferite gaze (100 ppm) și temperaturi de lucru ale heterostructurilor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ cu tratament termic la 600 °C timp de 30 de minute. (b) Răspunsul dinamic la concentrații multiple de hidrogen (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) și temperatura de lucru de 300 °C a heterostructurilor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ tratate la 600 °C timp de 30 min pentru umiditate relativă scăzută și ridicată. (c) Stabilitatea pe termen lung a heterostructurilor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ pentru umiditate relativă scăzută și ridicată la temperatura de lucru de 300 °C și răspunsul la H_2 gaz cu concentrații de 100 ppm. (d) Influența expirației unei persoane sănătoase asupra răspunsului la hidrogen, pulsul 3.

Din măsurările proprietăților senzoriale la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, etanol, 2-propanol, acetonă, dioxid de carbon, metan și amoniac) cu concentrații de 100 ppm a heterostructurilor de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ la diferite temperaturi de lucru, s-a observat un răspuns ridicat și selectiv la H_2 , astfel obținând valorile de $\sim 50\%$, $\sim 86\%$, $\sim 140\%$, $\sim 131\%$ și $\sim 109\%$ la temperaturile de lucru de 250 °C, 275 °C, 300 °C, 325 °C și respectiv 350 °C, determinând temperatura optimă de lucru de 300 °C (a se vedea figura 11(a)). Răspunsul dinamic la diferite concentrații de hidrogen (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) la temperatura de lucru de 300 °C pentru heterostructurile de

Al₂O₃/CuO cu tratament termic la 600 °C timp de 30 min sub umiditate relativă scăzută (16% RH) și umiditate relativă ridicată (84% RH), demonstrează că pot fi detectate și concentrații de doar 1 ppm de H₂ cu un răspuns de ~27% (a se vedea figura 11(b)). La fel, se poate observa diferența de răspuns pentru umiditatea relativă scăzută și ridicată pentru 1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm de H₂, indicând modificări de ~10%, ~11%, ~13%, ~17 %, ~16%, ~7% și respectiv ~28%, din răspunsul maxim pentru fiecare concentrație. Stabilitatea pe termen lung a heterostructurilor de Al₂O₃/CuO la umiditate relativă scăzută (16%) și ridicată (84%) și răspunsul la H₂ la temperatura de lucru de 300 °C cu concentrații de 100 ppm timp de 70 de zile, demonstrează că în acest interval de timp răspunsul la gaz este aproximativ constant, variind cu doar 10-15%, demonstrând stabilitatea pe termen lung a senzorilor (a se vedea figura 11(c)). Testele de respirație au fost efectuate după cum urmează: la temperatura de lucru de 300 °C, un flux de H₂ gaz cu o concentrație de 75 ppm a fost aplicat probei (primul puls, figura 11(d)), în același timp cu fluxul de H₂ gaz are loc și expirarea aerului de la o persoană timp de 10 s (al doilea puls, figura 11(d)), iar al treilea puls din această figură se obține numai din expirarea aerului de la o persoană pentru a înregistra influența răspunsului în dependență de respirație. Se poate vedea că primul puls, unde se aplică numai hidrogen gazos cu o concentrație de 75 ppm la temperatura de lucru de 300 °C, duce la un răspuns de 112%. Un al doilea puls, compus din 75 ppm de hidrogen gazos și un test de expirație aplicat timp de 10 s, conduce la un răspuns maxim de 121%. Expirație test nu a arătat niciun efect asupra răspunsului, ceea ce dovedește stabilitatea excelentă a senzorului. Doar în al treilea puls, la aplicarea expirației are loc un răspuns neglijabil de aproximativ 5%, explicând răspunsul ridicat la al doilea puls de 121%.

Progresele într-un domeniu atât de competitiv ar putea contribui la dezvoltarea unei heterojuncțiuni eficiente din punct de vedere al costurilor, cu putere de consum redusă și reproductibile pentru detectarea pe scară largă a H₂ gazos în aplicațiile de baterii portabile, nu numai pentru analiza gazelor, ci și pentru aplicații de securitate, mediu, test de respirație și siguranță alimentară.

Fiecare capitol al lucrării are la sfârșit concluziile asupra cercetărilor și rezumatul principalelor rezultate obținute. **Concluziile și recomandările finale** exprimă rezultatele principale, publicate în reviste de specialitate, care justifică valoarea teoretică și practică a cercetărilor privind nanomaterialele și heterojuncțiunile non-planare în baza oxizilor semiconductori cercetați.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Domeniul propus spre cercetare a avut ca scop identificarea nanomaterialelor, heterostructurilor și heterojuncțiunilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H₂) și compuși organici volatili (acetonă, *n*-butanol, etanol și 2-propanol) și obținerea nanomaterialelor stabile la umiditatea relativă ridicată, inclusiv în testele de respirație. În baza cercetărilor și rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii generale:

1. Funcționalizarea cu nanoparticule din metale nobile (Au, Ag, Ag-Au și Ag-Pt) a peliculelor ultra-subțiri de TiO_2 rezultă în îmbunătățirea considerabilă a proprietăților senzoriale față de hidrogen gazos și radiație ultravioletă (aproximativ cu un ordin) [16,19].

2. Formarea heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ a demonstrat posibilitatea obținerii stabilității pe termen lung (timp de 105 zile) a senzorului datorită efectului de auto-curățare prin depunerea stratului subțire de TiO_2 [12].

3. Formarea heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și funcționalizarea cu nanoparticule din Pd, Ag sau Ag-Pt a demonstrat reglarea sensibilității selective cu putere de consum ultra-redușă, astfel obținând în cazul funcționalizării cu nanoparticule din Pd un răspuns la hidrogen de ~543%, cu nanoparticule din Ag un răspuns la vaporii de *n*-butanol de ~200% și cu nanoparticule din Ag-Pt un răspuns la vaporii de *n*-butanol de ~216%. Modificarea selectivității în dependență de nanoparticulele din Pd, Ag sau Ag-Pt se datorează energiilor de adsorbție mai mici la suprafața heterostructurii a moleculelor de hidrogen sau *n*-butanol, respectiv [20].

4. Formarea heterostructurilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ prin tehnologia imprimării 3D într-o singură etapă, au demonstrat obținerea rețelei de nanofire dense cu diametrele de 20 nm. Proprietățile de detectare a gazelor au arătat o selectivitate excelentă la vaporii de acetonă la temperatura de lucru 350 °C cu un răspuns de ~150% la 100 ppm. Răspunsul înalt este atribuit formării heterojoncțiunilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ datorită creșterii numărului mare de noduri în rețeaua de nanofire [21].

5. Formarea heterostructurilor de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ prin tehnologia imprimării 3D, au demonstrat proprietăți senzoriale la compuși organici volatili și selectivitate ridicată la vaporii de acetonă cu concentrații de până la 1 ppm precum și reducerea puterii consumate de până la 0.26 μW. Răspunsul înalt este atribuit formării heterojoncțiunilor de $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ datorită creșterii numărului de noduri dintre nanofirele de CuO și nanospicele de Fe_2O_3 [22].

6. Formarea heterostructurilor non-planare în baza unui microfir de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ fixat cu microparticule convertite în cristale de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și acoperite complet cu rețele de nanofire de CuO au demonstrat posibilitatea de a fabrica un senzor 3-în-1, datorită controlului detectării sensibile și selective a vaporilor de 2-propanol la temperatura camerei, a vaporilor de etanol în intervalul temperaturilor de lucru de 150 °C - 250 °C și a H_2 gazos în intervalul temperaturilor de lucru de 275 °C - 350 °C. Modificarea în selectivitate este atribuită proprietăților catalitice a heterojoncțiunilor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ de a oxida complet 2-propanolul la temperatura camerei, etanolul în intervalul temperaturilor de lucru de 150 °C - 250 °C și a H_2 gaz în intervalul temperaturilor de lucru de 275 °C - 350 °C [36].

7. Formarea heterostructurilor de $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ a demonstrat sensibilitate și selectivitate la vaporii de *n*-butanol de ~200% cu concentrația de 100 ppm la temperatura de lucru de 350 °C cu

dependență mică a răspunsului față de umiditate, ceea ce este extrem de atractiv pentru aplicații practice, datorită implicării în mecanismul de detectare a interfeței heterojoncțiunii dintre CuO-Cu₂O (tip *p*) și ZnO:Al (tip *n*) [14].

8. Formarea heterostructurilor de Al₂O₃/CuO prin depunerea stratului ultra-subțire de Al₂O₃ pe suprafața peliculei de CuO nanostructurat a demonstrat selectivitate ridicată la gazul H₂ cu o valoare de ~140%, la temperatura de lucru de 300 °C și capacitatea de a detecta concentrații mici de hidrogen, obținând un răspuns de ~27% la o concentrație de 1 ppm, precum și stabilitate la concentrații ridicate de umiditate relativă de 84%, adică cu răspunsul practic neschimbat [6].

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

1. Se recomandă utilizarea peliculelor ultra-subțiri de TiO₂ (cu grosimea de 15 nm prin metoda ALD și 40 nm prin metoda pulverizării) pentru detecția sensibilă și înalt selectivă a hidrogenului.

2. Se recomandă funcționalizarea peliculelor ultra-subțiri de TiO₂ cu nanoparticule de metale nobile (Au, Ag, Ag-Au și Ag-Pt), pentru a obține o majorare a răspunsului la radiație UV și schimbarea selectivității la amoniac și vapori de etanol.

3. Pentru stabilitatea pe termen lung a senzorului de CuO/Cu₂O sensibil și selectiv la vapori de etanol, se recomandă depunerea stratului ultra-subțire de TiO₂.

4. Funcționalizarea heterostructurilor de TiO₂/CuO/Cu₂O cu nanoparticule nobile, pentru a obține reglarea sensibilității selective precum și reducerea puterii de consum de până la 1 nW; Pd/TiO₂/CuO/Cu₂O pentru a obține selectivitate la gazul de hidrogen la temperatura de lucru de 250 °C; Ag/TiO₂/CuO/Cu₂O pentru a obține selectivitate la vaporii de *n*-butanol la temperatura de lucru de 300 °C; AgPt/TiO₂/CuO/Cu₂O pentru a obține selectivitate la vaporii de *n*-butanol la temperatura de lucru de 350 °C.

5. Se recomandă obținerea heterostructurilor non-planare de CuO/Cu₂O și Fe₂O₃-CuO/Cu₂O prin tehnologia imprimării 3D, pentru a obține o selectivitate înaltă la vaporii de acetonă cu concentrații de până la 1 ppm și putere de consum redusă.

6. Se recomandă utilizarea rețelelor de nanofire de CuO bazate pe un microfibr de CuO/Cu₂O/Cu fixat cu microparticule de CuO/Cu₂O, pentru a obține un dispozitiv-senzor 3-în-1, prin controlul detectării sensibile și selective a vaporilor de 2-propanol (la temperatura camerei), a vaporilor de etanol (la temperatura de lucru – 150 °C - 250 °C) și a H₂ (la temperatura de lucru de 275 °C - 350 °C).

7. Obținerea heterostructurilor de CuO-Cu₂O/ZnO pentru sensibilitate și selectivitate la vaporii de *n*-butanol la temperatura de lucru de 350 °C și stabilitate a răspunsului față de umiditate relativă.

8. Depunerea stratului ultra-subțire de Al₂O₃ pe suprafața peliculei de CuO pentru obținerea heterostructurilor de Al₂O₃/CuO ca detector de H₂ gaz cu stabilitate la concentrații ridicate de umiditate relativă.

Bibliografie

1. LUPAN, O., *Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive*: tz. de doct. habilitat în tehnică. Chișinău, 2011, 335 p.
2. SHAFIQUE, M., LUO, X. Nanotechnology in Transportation Vehicles: An Overview of Its Applications, Environmental, Health and Safety Concerns. In: *Materials*. 2019, vol. 12, pp. 2493. ISSN 1996-1944.
3. CHEN, X., LEISHMAN, M., BAGNALL, D., NASIRI, N. Nanostructured Gas Sensors: From Air Quality and Environmental Monitoring to Healthcare and Medical Applications. In: *Nanomaterials*. 2021, vol. 11, pp. 1927. ISSN 2079-4991.
4. Gas Sensors Market with COVID-19 Impact Analysis by Gas Type(Oxygen, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Nitrogen Oxide, Volatile Organic Compounds, Hydrocarbons), Technology, Output Type, Product Type, Application, and Geography - Global Forecast to 2026 Available online: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/gas-sensor-market-245141093.html>.
5. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., POLONSKYI, O., DUPPEL, V., KIDAS, V., LAZARI, E., **ABABII**, N., FAUPEL, F., KIENLE, L., ADELUNG, R. Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe₂O₃ Nanowire. In: *Small*. 2017, vol. 13, pp. 1602868. ISSN 16136810.
6. LUPAN, O., **ABABII**, N., MISHRA, A.K., BODDULURI, M.T., MAGARIU, N., VAHL, A., KRÜGER, H., WAGNER, B., FAUPEL, F., ADELUNG, R., DE LEEUW, N.H., HANSEN, S. Heterostructure-Based Devices with Enhanced Humidity Stability for H₂ Gas Sensing Applications in Breath Tests and Portable Batteries. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021, vol. 329, pp. 112804. ISSN 09244247.
7. VLACHOS, D.S., SKAFIDAS, P.D., AVARITSIOTIS, J.N. The Effect of Humidity on Tin-Oxide Thick-Film Gas Sensors in the Presence of Reducing and Combustible Gases. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, vol. 25, pp. 491–494. ISSN 09254005.
8. SERIN, N., SERIN, T., ÜNAL, B. The Effect of Humidity on Electronic Conductivity of an Au/CuO/Cu₂O/Cu Sandwich Structure. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2000, vol. 15, pp. 112–116. ISSN 0268-1242.
9. LUPAN, O., CHOW, L., PAUPOURÉ, T., ONO, L.K., ROLDAN CUENYA, B., CHAI, G. Highly Sensitive and Selective Hydrogen Single-Nanowire Nanosensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 173, pp. 772–780. ISSN 09254005.
10. PARK, S.Y., KIM, Y.H., LEE, S.Y., SOHN, W., LEE, J.E., KIM, D.H., SHIM, Y.-S., KWON, K.C., CHOI, K.S., YOO, H.J., SUH, J.M., KO, M., LEE, J.-H., LEE, M.J., KIM, S.Y., LEE, M.H., JANG, H.W. Highly Selective and Sensitive Chemoresistive Humidity Sensors Based on RGO/MoS₂ van Der Waals Composites. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 5016–5024. ISSN 2050-7488.
11. KIM, H.-J., JEONG, H.-M., KIM, T.-H., CHUNG, J.-H., KANG, Y.C., LEE, J.-H. Enhanced Ethanol Sensing Characteristics of In₂O₃ -Decorated NiO Hollow Nanostructures via Modulation of Hole Accumulation Layers. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, vol. 6, pp. 18197–18204. ISSN 1944-8244.
12. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., **ABABII**, N., MAGARIU, N., HANSEN, S., VAHL, A., ZIMOCH, L., HOPPE, M., PAUPOURÉ, T., GALSTYAN, V., SONTEA, V., CHOW, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R., DE LEEUW, N.H., COMINI, E. TiO₂/Cu₂O/CuO Multi-Nanolayers as Sensors for H₂ and Volatile Organic Compounds: An Experimental and Theoretical Investigation. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021, vol. 13, pp. 32363–32380. ISSN 1944-8244.
13. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., **ABABII**, N., POLONSKYI, O., KIDAS, V., SCHÜTT, F., MISHRA, Y.K., MONAICO, E., TIGINYANU, I., SONTEA, V., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F., ADELUNG, R. Enhanced Ethanol Vapour Sensing Performances of Copper Oxide Nanocrystals with Mixed Phases. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 224, pp. 434–448. ISSN 09254005.
14. HOPPE, M., **ABABII**, N., POSTICA, V., LUPAN, O., POLONSKYI, O., SCHÜTT, F., KAPS, S., SUKHODUB, L.F., SONTEA, V., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F., ADELUNG, R. (CuO-Cu₂O)/ZnO:Al Heterojunctions for Volatile Organic Compound Detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 255, pp. 1362–1375. ISSN 09254005.
15. 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 09258388.
16. LUPAN, O., POSTICA, V., **ABABII**, N., REIMER, T., SHREE, S., HOPPE, M., POLONSKYI, O., SONTEA, V., CHEMNITZ, S., FAUPEL, F., ADELUNG, R. Ultra-Thin TiO₂ Films by Atomic Layer

- Deposition and Surface Functionalization with Au Nanodots for Sensing Applications. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018, vol. 87, pp. 44–53. ISSN 13698001.
17. YANG, B., LIU, J., QIN, H., LIU, Q., JING, X., ZHANG, H., LI, R., HUANG, G., WANG, J. PtO₂ - Nanoparticles Functionalized CuO Polyhedrons for n-Butanol Gas Sensor Application. In: *Ceramics International*. 2018, vol. 44, pp. 10426–10432. ISSN 02728842.
 18. LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., MAJÉRUS, O., KIENLE, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R. PdO/PdO₂ Functionalized ZnO:Pd Films for Lower Operating Temperature H₂ Gas Sensing. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10, pp. 14107–14127. ISSN 2040-3364.
 19. **ABABII, N.**, HOPPE, M., SHREE, S., VAHL, A., ULFA, M., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., CRETU, V., MAGARIU, N., POSTICA, V., SONTEA, V., TERASA, M.-I., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Effect of Noble Metal Functionalization and Film Thickness on Sensing Properties of Sprayed TiO₂ Ultra-Thin Films. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019, vol. 293, pp. 242–258. ISSN 09244247.
 20. LUPAN, O., **ABABII, N.**, SANTOS-CARBALLAL, D., TERASA, M.-I., MAGARIU, N., ZAPPA, D., COMINI, E., PAUपोर्टÉ, T., SIEBERT, L., FAUPEL, F., VAHL, A., HANSEN, S., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Tailoring the Selectivity of Ultralow-Power Heterojunction Gas Sensors by Noble Metal Nanoparticle Functionalization. In: *Nano Energy*. 2021, vol. 88, pp. 106241. ISSN 22112855.
 21. SIEBERT, L., LUPAN, O., MIRABELLI, M., **ABABII, N.**, TERASA, M.-I., KAPS, S., CRETU, V., VAHL, A., FAUPEL, F., ADELUNG, R. 3D-Printed Chemiresistive Sensor Array on Nanowire CuO/Cu₂O/Cu Heterojunction Nets. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019, vol. 11, pp. 25508–25515. ISSN 1944-8244.
 22. SIEBERT, L., WOLFF, N., **ABABII, N.**, TERASA, M.-I., LUPAN, O., VAHL, A., DUPPEL, V., QIU, H., TIENKEN, M., MIRABELLI, M., SONTEA, V., FAUPEL, F., KIENLE, L., ADELUNG, R. Facile Fabrication of Semiconducting Oxide Nanostructures by Direct Ink Writing of Readily Available Metal Microparticles and Their Application as Low Power Acetone Gas Sensors. In: *Nano Energy*. 2020, vol. 70, pp. 104420. ISSN 22112855.
 23. VAHL, A., DITTMANN, J., JETTER, J., VEZIROGLU, S., SHREE, S., **ABABII, N.**, LUPAN, O., AKTAS, O.C., STRUNSKUS, T., QUANDT, E., ADELUNG, R., SHARMA, S.K., FAUPEL, F. The Impact of O₂/Ar Ratio on Morphology and Functional Properties in Reactive Sputtering of Metal Oxide Thin Films. In: *Nanotechnology*. 2019, vol. 30, pp. 235603. ISSN 0957-4484.
 24. STICKLE, W.F., SOBOL, P.E., BOMBEN, K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Eden Prairie. In: *Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division*. 1992.
 25. POWELL, C. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), Doi:10.18434/T4T88K, (Retrieved 2018-02-08). 1989.
 26. BANERJEE, S., DIONYSIOU, D.D., PILLAI, S.C. Self-Cleaning Applications of TiO₂ by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, vol. 176–177, pp. 396–428. ISSN 09263373.
 27. ADACHI, T., LATTHE, S.S., GOSAVI, S.W., ROY, N., SUZUKI, N., IKARI, H., KATO, K., KATSUMATA, K., NAKATA, K., FURUDATE, M., INOUE, T., KONDO, T., YUASA, M., FUJISHIMA, A., TERASHIMA, C. Photocatalytic, Superhydrophilic, Self-Cleaning TiO₂ Coating on Cheap, Light-Weight, Flexible Polycarbonate Substrates. In: *Applied Surface Science*. 2018, vol. 458, pp. 917–923. ISSN 01694332.
 28. VANPOUCKE, D.E.P., BROCKS, G. Formation of Pt-Induced Ge Atomic Nanowires on Pt/Ge(001): A Density Functional Theory Study. In: *Physical Review B*. 2008, vol. 77, pp. 241308. ISSN 1098-0121.
 29. TERSOFF, J., HAMANN, D.R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review B*. 1985, vol. 31, pp. 805–813. ISSN 0163-1829.
 30. POSTICA, V., VAHL, A., MAGARIU, N., TERASA, M.-I., HOPPE, M., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUपोर्टÉ, T., 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*. 2018, vol. XXV, pp. 41–51.
 31. BARSAN, N., WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. In: *Journal of Electroceramics*. 2001, vol. 7, pp. 143–167. ISSN 1573-8663.
 32. KIM, J.-H., KATOCH, A., KIM, S.S. Optimum Shell Thickness and Underlying Sensing Mechanism in p–n CuO–ZnO Core–Shell Nanowires. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 222, pp. 249–256.

ISSN 09254005.

33. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., POLONSKYI, O., **ABABII, N.**, SCHÜTT, F., KAIAS, V., FAUPEL, F., ADELUNG, R. Non-Planar Nanoscale p-p Heterojunctions Formation in $Zn_xCu_{1-x}O_y$ Nanocrystals by Mixed Phases for Enhanced Sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 230, pp. 832–843. ISSN 09254005.
34. ZHOU, L.-J., ZOU, Y.-C., ZHAO, J., WANG, P.-P., FENG, L.-L., SUN, L.-W., WANG, D.-J., LI, G.-D. Facile Synthesis of Highly Stable and Porous Cu_2O/CuO Cubes with Enhanced Gas Sensing Properties. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 188, pp. 533–539. ISSN 09254005.
35. CHOI, S.-W., KATOCH, A., KIM, J.-H., KIM, S.S. Remarkable Improvement of Gas-Sensing Abilities in p-Type Oxide Nanowires by Local Modification of the Hole-Accumulation Layer. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, pp. 647–652. ISSN 1944-8244.
36. LUPAN, O., **ABABII, N.**, MISHRA, A.K., GRONENBERG, O., VAHL, A., SCHÜRMAN, U., DUPPEL, V., KRÜGER, H., CHOW, L., KIENLE, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R., DE LEEUW, N.H., HANSEN, S. Single $CuO/Cu_2O/Cu$ Microwire Covered by a Nanowire Network as a Gas Sensor for the Detection of Battery Hazards. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, vol. 12, pp. 42248–42263. ISSN 1944-8244.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

Articole în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS:

1. LUPAN, O., **ABABII, N.**, SANTOS-CARBALLAL, D., TERASA, M.-I., MAGARIU, N., ZAPPA, D., COMINI, E., PAUORTE, TH., SIEBERT, L., FAUPEL, F., VAHL, A., HANSEN, S., DE LEEUW, N. H., ADELUNG, R. Tailoring the selectivity of ultralow-power heterojunction gas sensors by noble metal nanoparticle functionalization. În: *Nano Energy*. 2021, vol. 88, pp. 106241. ISSN 2211-2855. (**Factor de Impact: 17.881**).
2. SIEBERT, L., WOLFF, N., **ABABII, N.**, TERASA, M.-I., LUPAN, O., VAHL, A., DUPPEL, V., QIU, H., TIENKEN, M., MIRABELLI, M., SONTEA, V., FAUPEL, F., KIENLE, L., ADELUNG, R. Facile fabrication of semiconducting oxide nanostructures by direct ink writing of readily available metal microparticles and their application as low power acetone gas sensors. În: *Nano Energy*. 2020, vol. 70, pp. 104420. ISSN 2211-2855. (**Factor de Impact: 17.881**).
3. LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., **ABABII, N.**, MAGARIU, N., HANSEN, S., VAHL, A., ZIMOCH, L., HOPPE, M., PAUORTE, TH., GALSTYAN, V., SONTEA, V., CHOW, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R., DE LEEUW, N. H., COMINI, E. $TiO_2/Cu_2O/CuO$ Multi-Nanolayers as Sensors for H_2 and VOCs: An Experimental and Theoretical Investigation. În: *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021, vol. 13, nr. 27, pp. 32363-32380. ISSN 1944-8244. (**Factor de Impact: 9.229**).
4. SIEBERT, L., LUPAN, O., MIRABELLI, M., **ABABII, N.**, TERASA, M.-I., KAPS, S., CRETU, V., VAHL, A., FAUPEL, F., ADELUNG, R. 3D-Printed Chemiresistive Sensor Array on Nanowire $CuO/Cu_2O/Cu$ Heterojunction Nets. În: *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019, vol. 11, nr. 28, pp. 25508-25515. ISSN 1944-8244. (**Factor de Impact: 9.229**).
5. LUPAN, O., **ABABII, N.**, MISHRA, A. K., GRONENBERG, O., VAHL, A., SCHÜRMAN, U., DUPPEL, V., KRÜGER, H., CHOW, L., KIENLE, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LEEUW, N. H., HANSEN, S. Single $CuO/Cu_2O/Cu$ Microwire Covered by a Nanowire Network as a Gas Sensor for the Detection of Battery Hazards. În: *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020, vol. 12, nr. 37, pp. 42248-42263. ISSN 1944-8244. (**Factor de Impact: 9.229**).
6. HOPPE, M., **ABABII, N.**, POSTICA, V., LUPAN, O., POLONSKYI, O., SCHÜTT, F., KAPS, S., SUKHODUB, L. F., SONTEA, V., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F., ADELUNG, R. $CuO-Cu_2O/ZnO:Al$ heterojunctions for volatile organic compound detection. În: *Sensors and Actuators B*. 2018, vol. 255, pp. 1362-1375. ISSN 0925-4005. (**Factor de Impact: 7.46**).
7. LUPAN, O., POSTICA, V., **ABABII, N.**, REIMER, T., SHREE, S., HOPPE, M., POLONSKYI, O., SONTEA, V., CHEMNITZ, S., ADELUNG, R. Ultra-thin TiO_2 films by atomic layer deposition and surface functionalization with Au nanodots for sensing applications. În: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018, vol. 87, pp. 44–53. ISSN 1369-8001. (**Factor de Impact: 3.927**).
8. VAHL, A., DITTMANN, J., JETTER, J., VEZIROGLU, S., SHREE, S., **ABABII, N.**, LUPAN, O., AKTAS, O. C., STRUNSKUS, T., QUANDT, E., ADELUNG, R., SHARMA, S. K., FAUPEL, F. The impact of O_2/Ar ratio on morphology and functional properties in reactive sputtering of metal oxide thin films. În: *Nanotechnology*. 2019, vol. 30, pp. 235603. ISSN 0957-4484. (**Factor de Impact: 3.878**).

9. **ABABII, N.**, HOPPE, M., SHREE, S., VAHL, A., ULFA, M., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., CRETU, V., MAGARIU, N., POSTICA, V., SONTEA, V., TERASA, M.-I., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Effect of noble metal functionalization and film thickness on sensing properties of sprayed TiO₂ ultra-thin films. În: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019, vol. 293, pp. 242-258. ISSN 0924-4247. **(Factor de Impact: 3.407)**.
10. LUPAN, O., **ABABII, N.**, MISHRA, A. K., BODDULURI, M. T., MAGARIU, N., VAHL, A., KRÜGER, H., WAGNER, B., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LEEUW, N. H., HANSEN, S. Heterostructure-based devices with enhanced humidity stability for H₂ gas sensing applications in breath tests and portable batteries. În: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021, vol. 329, pp. 112804. ISSN 0924-4247. **(Factor de Impact: 3.407)**.

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

11. **ABABII, N.**, TROFIM, V., LUPAN, O. Microheaters for copper oxide-based gas sensors. În: *Journal of Engineering Sciences*, categoria B+. 2020, vol. XXVII, nr. 2, p. 52-61. ISSN 2587-3474.

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

12. **ABABII, N.**, POSTICA, V., HOPPE, M., ADELUNG, R., LUPAN, O., RAILEAN, S., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B. H₂ gas sensing properties of a ZnO/CuO and ZnO/CuO/Cu₂O Heterostructures. În: *Proceedings of SPIE Oxide-based Materials and Devices VIII*, March 07, 2017, San Francisco, California, U.S.A., vol. 10105, art. 101052A, ISSN 0277-786X.
13. POLONSKYI, O., VAHL, A., DREWES, J., HINZ, A., STRUNSKUS, T., **ABABII, N.**, REIMER, T., CHEMNITZ, S., LUPAN, O., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Plasma Based Nanoparticle Synthesis: from Preparation to Function. În: *International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties*. Zatoka, Ukraine, September 09-14, vol. 7, 2018, pp. 01SPN91, ISBN: 978-1-5386-5333-3.
14. CRETU, V., **ABABII, N.**, CHISTRUGA, A., MAGARIU, N., POSTICA, V., LUPAN, O. CuO/Cu₂O Nanostructured Films for Gas Sensors. În: *International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties*. Odesa, Ukraine, September 15-20, Vol. 2, 2019, pp. 02NEE19-1 - 02NEE19-4, ISBN: 978-1-7281-2830-6.
15. SIEBERT, L., TERASA, M.I., **ABABII, N.**, LUPAN, O., ADELUNG, R. 3D-Printed Sensor Array of Semiconducting Oxides. În: *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, September 18-21, 2019, Chisinau, Moldova, vol. 77, pp. 3-6, ISBN 978-3-030-31865-9.
16. CRETU, V., **ABABII, N.**, POSTICA, V., MAGARIU, N., HOPPE, M., VERJBITKI, V., SONTEA, V., ADELUNG, R., LUPAN, O. Acetone Sensing Properties of Nanostructured Copper Oxide Films on Glass Substrate. În: *International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, September 18-21, 2019, Chisinau, Moldova, vol. 77, pp. 285-290, ISBN978-3-030-31865-9.

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

17. **ABABII, N.**, POSTICA, V., CRETU, V., LAZARI, E., SONTEA, V., LUPAN, O. Acetone sensor structure for biomedical applications. În: *International Conference Health Technology Management*, October 6-7, 2016, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 78, ISBN 978-9975-51-774-4
18. **ABABII, N.**, REIMER, T., POSTICA, V., HOPPE, M., CHEMNITZ, S., SONTEA, V., BENECKE, W., ADELUNG, R., LUPAN, O. Influence of TiO₂ Ultra-Thin Films on Gas Sensing Properties of CuO:Zn. În: *International Conference "Microelectronics and Computer Science"*, October 19-21, 2017, Chisinau, Moldova, pp. 33 – 34, ISBN 978-9975-4264-8-0.
19. **ABABII, N.**, SONTEA, V., CHOW, L., LUPAN, O. Highly sensitive and selective Acetone gas sensors based on Au - surface decorated CuO nanostructures. În: *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*, August 28-31, 2017, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 309, ISBN 978-3-940237-47-7.
20. **ABABII, N.**, MAGARIU, N., SONTEA, V., TROFIM, V., CRETU, V., RAILEAN, S., LUPAN, O. Efectele Co-dopării și Tratatamentului de Lungă Durată Asupra Proprietăților Peliculelor din Oxid de Cupru. În: *Conferința Internațională "Telecomunicații, Electronică și Informatică"*, May 24-27, 2018, Chisinau, Moldova, pp. 113-114, ISBN 978-9975-45-540-4.
21. TROFIM, V., **ABABII, N.**, LUPAN, O. Microheaters for copper oxide based gas sensors. În: *International Conference on Electronics, Communications and Computing*, October 23–26, 2019, Chisinau, Moldova, pp. 56, ISBN 978-9975-108-84-3.

22. LUPAN, O., POCAZNOI, I., **ABABII, N.**, CRETU, V., SECU, I. Sensitivity investigation to formaldehyde of the vapors of nanostructured films from ZnO semiconductor oxides for medical application. În: *International Conference on Electronics, Communications and Computing*, October 23–26, 2019, Chisinau, Moldova, pp. 70, ISBN 978-9975-108-84-3.

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

23. **ABABII, N.** Creșterea localizată și cercetarea proprietăților senzoriale ale nanostructurilor oxizilor mixti de Fe-Cu. În: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, UTM*, 26-29 Martie, 2019, Chisinau, Moldova, vol. I, pp. 357-360, ISBN 978-9975-45-588-6.
24. **ABABII, N.**, ULFA, M., HOPPE, M., VAHL, A. Efectele funcționalizării oxidului de titan asupra performanțelor senzoriale. În: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, UTM*, 26-29 Martie, 2019, Chisinau, Moldova, vol. I, p. 353-356, ISBN 978-9975-45-588-6.
25. **ABABII, N.**, MAGARIU, N., HOPPE, M., TERASA, M.-I., POSTICA, V., CREȚU, V. Nanoheterojoncțiuni din oxid de cupru CuO/Cu₂O pentru senzori de gaze explozive și compuși volatili. În: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, UTM*, 26-29 martie, 2019, Chisinau, Moldova, vol. I, p. 349-352, ISBN 978-9975-45-588-6.

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

26. **ABABII, N.**, POSTICA, V., TROFIM, V., LUPAN, O., *Senzor de etanol pe bază de oxid de cupru*, Brevet de invenție MD 4495. Nr. depozit: A 2016 0101. Data depozit: 2016.09.09. Publicat 2017.06.30. În: BOPI. 2017, nr. 6.
27. LUPAN, O., **ABABII, N.**, TROFIM, V. *Procedeu de obținere a senzorului de hidrogen stabil la umiditate*, Brevet de invenție MD 1588. Nr. depozit: s 2020 0110. Data depozit: 2020.09.10. Publicat 2021.12.31. În: BOPI. 2021, nr. 12.

ADNOTARE

la teza cu titlul ”**Nanomateriale și heterojoncțiuni non-planare în bază de oxizi semiconductori**”, înaintată de competitorul **ABABII Nicolai**, pentru conferirea gradului științific de doctor în științe inginerești, 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). Este scrisă în limba română și constă din introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 297 de titluri, 119 pagini text de bază, 51 figuri și 1 tabel. Rezultatele obținute au fost publicate în 27 lucrări științifice, inclusiv: 2 brevete de invenție; 10 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS (dintre care două cu Factor de Impact: 17.881); 1 articol în reviste din Registrul Național al revistelor de profil; 14 lucrări prezentate, recenzate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale.

Cuvinte-cheie: CuO, nanotehnologii, nanomateriale, heterojoncțiuni, senzori de gaze.

Scopul lucrării: constă în obținerea nanomaterialelor, heterojoncțiunilor și heterostructurilor non-planare în bază de oxizi semiconductori, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al și Al₂O₃/CuO, prin metode și tehnologii cost-eficiente; identificarea nanomaterialelor și heterostructurilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H₂) și compuși organici volatili (COV) (acetona, n-butanol, etanol și 2-propanol); obținerea structurilor senzor stabili la umiditatea relativă înaltă în baza nanomaterialelor și heterojoncțiunilor elaborate.

Obiectivele cercetării: cercetarea proprietăților, inclusiv senzoriale, ale nanomaterialelor și heterojoncțiunilor în bază de: (i) pelicule de TiO₂/CuO/Cu₂O și funcționalizarea lor; (ii) heterostructuri non-planare de Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O imprimate 3D; (iii) heterostructuri de CuO-Cu₂O/ZnO:Al; (iv) heterostructuri de Al₂O₃/CuO cu un răspuns stabil la umiditatea relativă; (v) analiza fizico-chimică avansată și caracterizarea proprietăților; cercetarea stabilității caracteristicilor la umiditatea relativă înaltă.

Noutatea și originalitatea științifică: asigurarea stabilității caracteristicilor pe termen lung, reglarea sensibilității selective, precum și îmbunătățirea răspunsului la gaze și compuși organici volatili (COV) a nanomaterialelor și heterostructurilor de TiO₂, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al și Al₂O₃/CuO. Pentru prima dată s-au obținut heterostructuri de CuO/Cu₂O și Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O prin metoda imprimării 3D și cercetate proprietățile lor. Prin intermediul tehnicilor SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS s-au efectuat cercetările pentru determinarea calității și caracteristicile nanomaterialelor și heterostructurilor elaborate. Calculele teoriei funcționale a densității (DFT) a heterojoncțiunilor, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz/COV cu suprafața nanomaterialelor modelate, au fost efectuate pentru modelarea mecanismelor de detectare propuse și de a înțelege efectele și fenomenele care au loc la suprafața și interfața heterojoncțiunilor elaborate.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în identificarea nanomaterialelor și heterojoncțiunilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H₂) și compuși organici volatili (COV: acetona, n-butanol, etanol și 2-propanol) și obținerea stabilității lor la umiditatea relativă înaltă.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării se bazează pe aprofundarea și elaborarea mecanismelor fizico-chimice de detectare a gazelor/COV și a radiației UV de către nanomaterialele și heterostructurile obținute pe bază de TiO₂, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al și Al₂O₃/CuO, precum și prezentarea aplicațiilor practice de detectare sensibilă și selectivă a gazelor/vaporilor de hidrogen, etanol, acetona, n-butanol și 2-propanol cu stabilitate în timp și la umiditatea relativă înaltă ale acestora. Modelele mecanismelor de detectare propuse au fost susținute de calculele teoriei funcționale a densității elaborate, în combinație cu simulările DFT, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz/COV cu suprafața heterojoncțiunilor.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ desfășurat în cadrul UTM, 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 inovatoare la Facultatea CIM, UTM, precum și a două brevete de invenție.

ABSTRACT

of the thesis with title "Non-planar nanomaterials and heterojunctions based on semiconducting oxides" presented by **ABABII Nicolai**, for conferring the scientific degree of Doctor in Engineering Sciences at speciality 233.01 "Nano-Microelectronics and Optoelectronics"

Thesis structure: The thesis was realised at the Technical University of Moldova (TUM), Center for Nanotechnologies and Nanosensors (CNN), Department of Microelectronics and Biomedical Engineering (DMBE). It is written in Romanian language and consists of introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 297 references, 119 pages of basic text, 51 figures and 1 table. The obtained results were published in 27 scientific papers, including: 2 patents; 10 peer-review papers in international journals listed ISI and SCOPUS database (two of which have an Impact Factor: 17.881); 1 article in journals from the National Register of specialized journals; 14 papers presented, revised and published in proceeding of National and International Conferences.

Keywords: CuO, nanotechnologies, nanomaterials, heterojunctions, gas sensors.

Aim of the study: consists in obtaining non-planar nanomaterials, heterostructures, and heterojunctions based on semiconductor oxides, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al and Al₂O₃/CuO, through cost-effective methods and technologies; identification of nanomaterials and heterostructures with sensitivity and selectivity to gases (H₂) and volatile organic compounds (VOC: acetone, n-butanol, ethanol and 2-propanol); obtaining sensor structures stable at high relative humidity based on developed nanomaterials and heterostructures.

Objectives: research of the sensor properties of nanomaterials and heterostructures based on: (i) TiO₂/CuO/Cu₂O films and their functionalization; (ii) 3D printed Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O heterostructures; (iii) CuO-Cu₂O/ZnO:Al heterostructures; (iv) Al₂O₃/CuO heterostructures with a stable response at high relative humidity; advanced physico-chemical analysis and characterization of properties; stability research at high relative humidity.

Scientific novelty and originality: ensuring long-term stability of response, regulating selective sensitivity, as well as improving the gas and VOC response of TiO₂, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al and Al₂O₃/CuO nanomaterials and heterostructures. For the first time, heterostructures of CuO/Cu₂O and Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O were obtained by the 3D printing method and investigated their properties. Through the techniques of SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX and XPS, research was performed to determine the quality and characteristics of obtained nanomaterials and heterostructures. Calculations (DFT) of heterojunctions, by simulating the interaction of gas/VOCs molecules with the surface of modeled structures were performed to model the proposed detection mechanisms and to understand the effects and phenomena that occurs at the surface and interface of heterojunctions developed in this thesis.

The solved scientific and research problem is to identify nanomaterials and heterojunctions with sensitivity and selectivity to gases (H₂) and VOCs (acetone, n-butanol, ethanol and 2-propanol) and to obtain stability at high relative humidity.

The theoretical significance and applicative value of the work are based on the deepening and elaboration of physico-chemical mechanisms for detecting gases/VOCs and UV radiation by nanomaterials and heterostructures developed based on TiO₂, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al and Al₂O₃/CuO, as well as the presentation of practical applications for sensitive and selective detection of hydrogen, ethanol, acetone, n-butanol and 2-propanol gases/vapors with stability of response over time and at high relative humidity. The models of the proposed detection mechanisms were supported by the calculations of the elaborated functional theory, in combination with DFT simulations, by simulating the interaction of gas/VOCs molecules with the surface of heterojunctions.

Implementation of scientific results. The scientific results were partially implemented in the instructive-educational process carried out within TUM, and in the elaboration of the undergraduate theses of the students within the MBE Department, Subsequently, based on the acquired scientific results, it was possible to obtain an act for the implementation of innovative research at the Faculty of CIM, TUM, as well as two patents.

АННОТАЦИЯ

к диссертации „**Непланарные наноматериалы и гетеропереходы на основе полупроводниковых оксидов**”, представленной соискателем **АБАБИЙ Николай**, для присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 233.01 “Нано-микроэлектроника и оптоэлектроника”.

Структура диссертации: диссертация была выполнена в Техническом Университете Молдовы (ТУМ), Центр Нанотехнологий и Наносенсоров (ЦНН), Департамент Микроэлектроники и Биомедицинской Инженерии (ДМБИ). Написана на румынском языке и состоит из введения, 5 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии из 297 наименований, 119 страниц основного текста, 51 рисунков и 1 таблица. Полученные результаты опубликованы в 27 научных работах, в том числе: 2 патента; 10 статей, рецензируемых в журналах ISI и SCOPUS (две из которых имеют импакт-фактор: 17.881); 1 статья в журналах из Национального реестра профильных журналов; 14 докладов представлены и опубликованы на национальных и международных конференциях.

Ключевые слова: CuO, нанотехнологии, наноматериалы, гетеропереходы, газовые сенсоры.

Цель работы: получение непланарных наноматериалов, гетероструктур и гетеропереходов на основе полупроводниковых оксидов, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O, CuO-Cu₂O/ZnO:Al и Al₂O₃/CuO, экономичными методами и технологиями; идентификация наноматериалов и гетеропереходов с чувствительностью и селективностью к газам (H₂) и летучим органическим соединениям (ЛОС: ацетон, н-бутанол, этанол и 2-пропанол); получение сенсорных структур стабильных при высокой относительной влажности на основе разработанных наноматериалов и гетероструктур.

Задачи исследования: исследование свойств, включая сенсорные, наноматериалов и гетероструктур на основе: (i) пленок TiO₂/CuO/Cu₂O и их функционализации; (ii) 3D-печатные гетероструктуры Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O; (iii) гетероструктуры CuO-Cu₂O/ZnO:Al; (iv) стабильные гетероструктуры Al₂O₃/CuO к относительной влажности; расширенный физико-химический анализ и определение свойств; исследование стабильности гетероструктур при высокой относительной влажности.

Научная новизна и оригинальность: обеспечение долговременной стабильности, регулирование селективной чувствительности, а также улучшение газового и ЛОС-отклика наноматериалов и гетероструктуры TiO₂, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Cu₂O/ZnO:Al и Al₂O₃/CuO. Впервые были получены гетероструктуры CuO/Cu₂O и Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O методом 3D-печати и исследованы их свойства. С помощью методов SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX и XPS были проведены исследования для определения качества и характеристик полученных наноматериалов и гетеропереходов. Расчеты (DFT) гетеропереходов путем моделирования взаимодействия молекул газа/ЛОС с поверхностью моделируемых структур были выполнены для моделирования предложенных механизмов обнаружения и понимания эффектов и явлений, которые происходят на поверхности и на границе раздела разработанных гетеропереходов.

Решенная научно-исследовательская задача заключается в идентификации наноматериалов и гетероструктур обладающих чувствительностью и селективностью к газам (H₂) и ЛОС (ацетон, н-бутанол, этанол и 2-пропанол) и получению стабильности отклика при высокой относительной влажности.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы основана на углублении и разработке физико-химических механизмов обнаружения газов/ЛОС и УФ-излучения наноматериалами и гетероструктурами разработанных на основе TiO₂, CuO/Cu₂O, TiO₂/CuO/Cu₂O, Fe₂O₃ - CuO/Cu₂O, Cu₂O/ZnO:Al и Al₂O₃/CuO, а также презентация практических приложений для чувствительного и селективного обнаружения газов/паров водорода, этанола, ацетона, н-бутанола и 2-пропанола со стабильностью характеристик во времени и при высокой относительной влажности. Модели предложенных механизмов обнаружения были подтверждены расчетами разработанной функциональной теории в сочетании с DFT-моделированием путем моделирования взаимодействия молекул газа/ЛОС с поверхностью гетеропереходов.

Внедрение научных результатов. Научные результаты были частично внедрены в учебно-образовательном процессе, проводимом в рамках ТУМ, и при разработке дипломных работ студентов Департамента МБИ. На основании научных результатов удалось получить акт внедрения инновационных исследований на факультете КИМ, ТУМ, а также два патента.

ABABII NICOLAI

NANOMATERIALE ȘI HETEROJONȚIUNI NON-PLANARE

ÎN BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Rezumatul științific al tezei de doctor în științe ingineresti

Aprobat spre tipar: 27.05.2022
Hârtie ofset. Tipar RISO
Coli de tipar 2,5

Formatul hârtiei 60×84 1/16
Tirajul 50 ex.
Comanda nr.

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