

# IMPACTUL SUBSTRATULUI ASUPRA MORFOLOGIEI ȘI ORDONĂRII NANOFIRELOR DE OXID DE ZINC

**Simon BUSUIOC**

Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei,  
Chișinău, Republica Moldova

Autorul corespondent: Simon Busuioc, [simon.busuioc@cnstm.utm.md](mailto:simon.busuioc@cnstm.utm.md) ORCID ID 0009-0006-2601-4015

Îndrumătorul/coordonatorul științific **Eduard MONAICO**, dr., conf. cerc., Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

**Rezumat.** În lucrare se investighează influența diferitor configurații de substrat asupra morfologiei și proprietăților nanofirelor de ZnO obținute prin creșterea hidrotermală. Scopul constă în identificarea unei platforme potrivite pentru dezvoltarea senzorilor electrochimici non-enzimatici pentru glucoză, peroxid de hidrogen, acid lactic și alți analiți chimici sau biologici. Creșterea nanofirelor de ZnO este explorată pe diverse substraturi, precum sticlă, sticlă pulverizată cu aur, sticlă pulverizată cu aur și tratată termic pentru formarea nanodotelor de Au, strat de germinație de acetat de zinc pre-depus pe ambele tipuri de sticlă. O atenție sporită a fost atrasă cristalelor de arseniură de galiu (GaAs), utilizate pentru creșterea ZnO atât ca substraturi planare cât și rețele de nanofire de GaAs. Aceste configurații specifice au fost alese pentru potențialul ce-l pot avea asupra morfologiei și proprietăților electrice ale nanofirelor de ZnO, influențând în cele din urmă capacitatea lor de a se lega și de a detecta selectiv analiții doriți. Microscopia electronică cu scanare (SEM) a fost utilizată pentru a caracteriza nanofirele obținute. Această analiză își propune să dezvăluie impactul configurației substratului asupra morfologiei, proprietăților cristalografice și potențialului pentru viitoare aplicații de senzori.

**Cuvinte cheie:** substrat de GaAs, nanofire de ZnO, nanodote de Au, strat de germinație.

## 1. Introducere

Oxidul de zinc (ZnO) sub formă de nanofire a devenit un material promițător pentru diverse aplicații datorită proprietăților sale unice, printre care o bandă energetică largă, biocompatibilitate și caracteristici excelente piezoelectrice, semiconductoare și fotocatalitice [1,2]. Raportul înalt a suprafeței către volum sporește considerabil potențialul de utilizare în diverse domenii precum senzori de gaze, tranzistoare cu efect de câmp și biosenzori [3].

Senzorii electrochimici non-enzimatici oferă avantaje semnificative față de alternativele bazate pe enzime, deoarece sunt cost-efective, stabile pe termen lung de funcționare și rezistente la condiții de mediu dure [4]. Nano-firele de ZnO sunt promițători pentru dezvoltarea unor astfel de senzori datorită mecanismelor de detectare controlate și a suprafeței active mari, care facilitează interacțiunea eficientă cu analitul dorit [3].

Cu toate acestea, performanța senzorilor bazate pe nano-fire de ZnO este puternic influențată de morfologia și proprietățile acestora, care sunt la rândul lor afectate semnificativ de substratul pe care cresc[5]. Respectiv, optimizarea platformei de substrat este crucială pentru obținerea unor senzori cu sensibilitate și selectivitate ridicată.

Straturile de germinație joacă un rol vital în promovarea creșterii controlate a nano-firelor. Acestea oferă locuri de nucleație, influențând densitatea, orientarea și diametrul nano-firelor [6]. Un strat de germinație, precum acetatul de zinc, poate promova creșterea orientată a nano-firelor de ZnO prin furnizarea de locuri de nucleație preferențiale pentru ionii Zn și O [7]. ITO este un mix din oxid de indiu și selenium, un material transparent și electric conductiv și are o compatibilitate structurală bună cu ZnO. Această combinație are potențial în aplicații fotoelectrice.

Acest studiu investighează influența diferitelor configurații de substrat indicate în Tabelul 1 asupra morfologiei și proprietăților nanofirelor de ZnO crescute hidrotermal. Alegerea substratului de sticlă în detrimentul substraturilor de GaAs în unele aplicații poate fi motivată în principal de accesibilitate și costuri reduse. Sticla este un material abundent, ieftin, ceea ce o face atractivă pentru diverse aplicații tehnologice. Cu toate acestea, în unele cazuri, în special în domeniul optoelectronicii și nanotehnologiei, substraturile de GaAs pot oferi avantaje semnificative datorită proprietăților lor intrinseci. Prin îmbinarea substraturilor de GaAs cu nanostructuri de ZnO pot fi create structuri hibride cu proprietăți îmbunătățite.

Tabelul 1

**Sistematizarea datelor referitor la substraturile utilizate pentru creșterea nanofirelor de ZnO**

Nr.	Substrat	Funcționalizare cu strat de aur	Strat de germinație
1	Sticlă	-	-
2	Sticlă	-	Aplicat
3	Sticlă	Aur pulverizat	-
4	Sticlă	Aur pulverizat	Aplicat
5	Sticlă	Aur pulverizat + tratare termică (300°C, 60 min)	Aplicat
6	ITO pe Sticlă	-	Aplicat
7	GaAs	-	Aplicat
8	GaAs	Electrochimic ( $t_{on}=50$ ms, $t_{off}=1$ s, $t_{dep}=90$ s)	-
9	GaAs	Electrochimic ( $t_{on}=300$ ms, $t_{off}=1$ s, $t_{dep}=90$ s)	-

Aceste configurații specifice au fost alese datorită impactului asupra proprietăților cristaline, caracteristici de suprafață și morfologiei generale a nanofirelor. Înțelegerea interacțiunii dintre acești factori este crucială pentru adaptarea a nanofirelor pentru aplicații de detecție eficiente și fiabile.

Microscopia electronică cu scanare (SEM) a fost folosită pentru a caracteriza vizual nanofirele rezultate, dezvăluind morfologia acestora și oferind o înțelegere clară în ceea ce privește influența substratului subiacent. Această analiză stabilește o corelație între caracteristicile structurale ale nanofirelor și potențialul lor pentru viitoare aplicații de detecție.

Prin identificarea configurației optime a substraturilor care promovează o sensibilitate și selectivitate ridicate față de analiții țintă precum glucoza, peroxidul de hidrogen și acidul lactic, această lucrare deschide calea pentru dezvoltarea de senzori electrochimici non-enzimatici eficienți și fiabili bazați pe nanofire de ZnO.

## 2. Materiale și metode

### 2.1. Reactivi chimici

Pentru stratul de germinație s-a utilizat acetat de zinc dihidrat (Sigma-Aldrich), etanol și dietanolamină (Sigma-Aldrich). Pentru creșterea firelor de ZnO în soluție hidrotermală s-a utilizat azotat de zinc hexahidrat 98% (Sigma-Aldrich), hidroxid de potasiu 90% (Sigma-Aldrich).

### 2.2. Obținerea stratului de aur

Pentru pulverizare s-a utilizat Cressington Sputter 108auto. Pe probă s-a pulverizat aur cu grosimea de 17 nm în plasmă de argon. Tratarea termică a avut loc la 300 °C timp de 60 minute. Pentru probele de GaAs, aurul s-a aplicat prin metoda electrochimică cu durata impulsului de 300 ms și 50 ms respectiv, ambele cu pauza între impulsuri de 1 secundă și durata totală de 90 secunde.

### 2.3 Prepararea stratului de germinație (seed-layer)

A fost amestecat 1,3gr de acetat de zinc dihidrat cu 10 ml de etanol, apoi amestecată cu un magnet la 400 rpm timp de 1 h. După 15 minute de amestec s-au picurat 15 picături de dietanolamină pentru a o dilua până a devenit transparent. Între timp, probele au fost spălate în acetonă, apoi izopropanol și în final apă deionizată. După finisarea amestecului, soluția s-a picurat pe probe cu o pipetă, astfel încât să acopere toată suprafața. După aceasta proba a fost

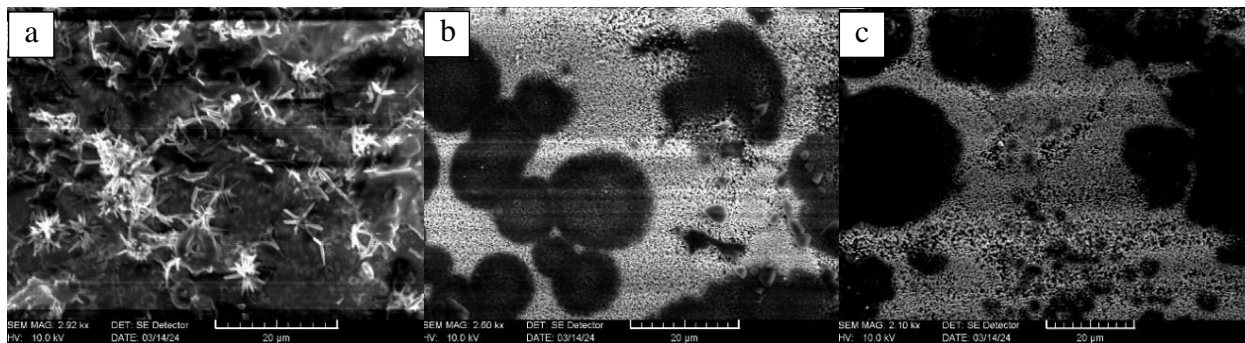
plasată pe centrifugă și rotită la 6000 rpm timp de 40 sec pentru a repartiza soluția uniform pe toată suprafața. Ulterior, probele au fost tratate termic timp de 135 minute (45 min de la temperatura camerei până la 500 °C, apoi 90 min la temperatura de 500 °C).

### Creșterea firelor de ZnO

Pentru soluția în care se cresc hidrotermal firele de ZnO au fost utilizate mixturi de 9,6 g de hidroxid de potasiu cu 40 ml apă deionizată într-un vas de 50 ml și alta soluție de 6 g de nitrură de zinc hexahidrată cu 40 ml apă deionizată într-un vas de 100 ml. Ambele au fost amestecate separat la 400 rpm timp de 10 min. Imediat după finisare, soluția din vasul de 50 ml a fost turnată în vasul de 100 ml și amestecată mai departe la aceeași viteză a magnetului timp de 20 min. Apoi soluția a fost încălzită la 50 °C și vasul scufundat în alt vas de 250 ml cu apă cu temperatura de 80 °C. Vasul cu apă servește ca baie termică pentru vasul de 100 ml. Probele au fost scufundate în soluția hidrotermală de zinc cu fața spre magnet. Vasul de 250 ml a fost acoperit cu o folie de aluminiu.. Soluția a fost amestecată la 300 rpm timp de 2 h la temperatura de 80 °C cu controlul temperaturii prin inserat în apă a termocontrolerului mesei Sigma Aldrich.

### 3. Rezultate experimentale

Ca referință, s-a încercat de a crește fire de ZnO pe substraturi simple (Fig. 1). Pe sticlă curată (Fig. 1a) au crescut puține fire, iar formele neregulate fiind prezente cel mai mult. Celelalte două probe (Fig. 1b,c) nu au permis o creștere propriu-zisă de nanofire, formându-se doar o suprafață mai mult poroasă cu multe defecte locale.



**Figura 1. Creșterea nanofirelor de ZnO pe substraturi de: (a) Sticlă curată; (b) Sticlă acoperită cu strat de germinație; (c) Sticlă acoperită cu aur prin pulverizare cu grosimea de 17 nm.**

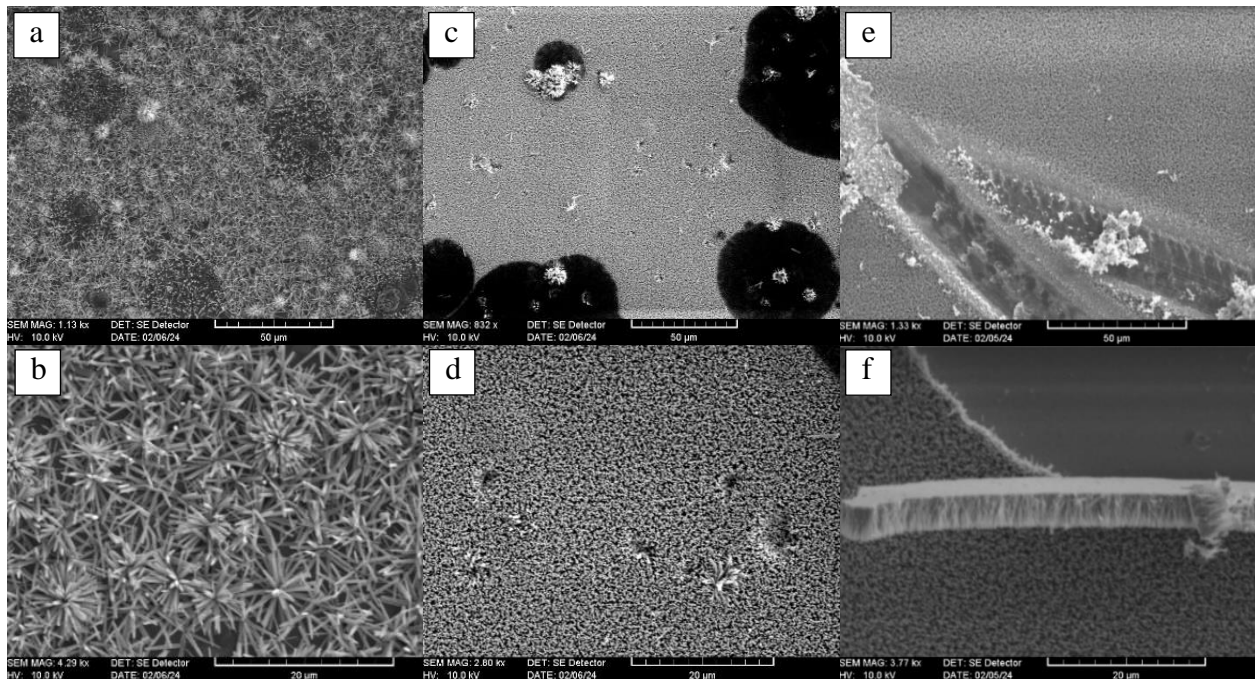
Următorul substrat investigat reprezintă aur pulverizat pe sticlă (Fig. 2a,b), ulterior acoperit cu strat de germinație. Nanofirele sunt bine definite, neordonate, cu o lungime mai mare ca în probele anterioare, fiind vizibile mici defecte locale după cum este prezentat în Fig. 1b,c. Cu toate că astfel de aranjament al nanofirelor ar favoriza modificarea suprafeței lor, se dorește totuși, pentru eficiență mai mare, nanofire crescute perpendicular pe suprafață. O explicație pentru această creștere ar fi că pulverizarea creează de obicei o suprafață rugoasă cu vârfuri și denivelări microscopice, ce favorizează creșterea în diverse direcții.

Pe următorul substrat de aur pulverizat pe sticlă și tratat termic, acoperit ulterior cu strat de germinație (Fig. 2c,d), firele au crescut perpendicular pe substrat și sunt bine definite. Există câteva zone mici de defect unde nanofirele au crescut neordonat. În zonele negre fie nu au crescut sau au fost distruse în timpul sintetizării. Motivul creșterii ordonate a nanofirelor constă în faptul că stratul de germinare netezește suprafața și elimină tensiunile structurale care ar putea să existe, astfel facilitând creșterea perpendiculară a nanofirelor pe substrat. Întrucât densitatea nanofirelor este mare, pe viitor se dorește răirirea lor prin creștere controlată pentru a putea modifica suprafețele lor, de exemplu funcționalizare pentru îmbunătățirea performanței [8,9].

Cele mai reușite morfologii au fost obținute pe substrat de ITO (a se vedea Fig. 2.e,f), unde sunt observate defecte minime. Din imaginea SEM în secțiune transversală se observă



aranjarea lor ordonată și cu o distribuție uniformă a diametrului. Compatibilitate parțială a structurilor cristaline a permis acest aranjament al nanofirelor de ZnO. Aici se dorește pe viitor de a rări densitatea nanofirelor în primul rând pentru aplicații fotoelectrice, întrucât ITO este un material transparent și pătrunderea luminii este absolut necesară.



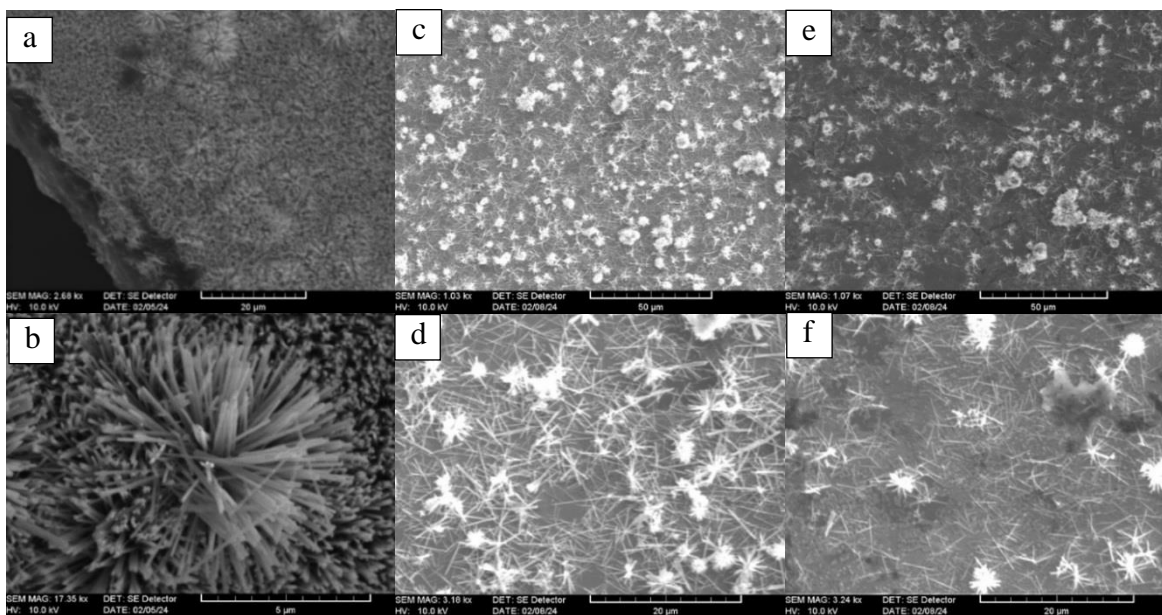
**Figura 2. Creșterea nanofirelor de ZnO pe substrat de: (a,b) Sticlă cu aur pulverizat, acoperit ulterior cu strat de germinație; (c,d) Sticlă cu aur urmat de tratat termic cu strat de germinație; (e,f) ITO pe sticlă cu strat de germinație**

Morfologii mai complexe, cu un raport suprafață/volum mare pot fi obținute prin utilizarea straturilor poroase. În ultimul deceniu a fost demonstrat că compușii semiconductorilor poroși sunt folosiți ca template pentru formarea structurilor hibride, în special metal-semiconductor [10-15].

Substraturile de GaAs poros sunt un material semiconductor de înaltă performanță, utilizat în diverse aplicații tehnologice, inclusiv în creșterea nanostructurilor de ZnO. Această combinație oferă o platformă promițătoare pentru dezvoltarea dispozitivelor optoelectronice și a altor aplicații în domeniul nanotehnologiilor.

S-a încercat sintetizarea nanofirelor de ZnO și pe substrat de *n*-GaAs pentru a observa tendința de creștere (a se vedea Fig. 3). Astfel, pe substrat de GaAs cu strat de germinație au crescut rețele de nanofire ordonate și de asemenea pot fi observate unele cluster, asemenea unor arici conform Fig. 3a,b. Deci GaAs are potențial de a fi utilizat în calitate de substrat, dar suprafața necesită îmbunătățiri.

Un alt set de probe de GaAs (Fig. 3c-f) constă din depunerea prin metoda electrochimică a nanodotelor de Au cu diametrul de 20 nm, întrucât tratarea termică poate induce defecte în GaAs, precum oxidarea. Depunerea a fost efectuată la diferite durate a impulsului, dar cu aceeași pauză și durată totală. În ambele cazuri nanofirele au crescut haotic cu diametre variabile. Pentru proba cu durata impulsului de 300 ms (Fig. 3c,d), unde stratul de aur depus este mai gros, s-au format mai multe fire și cluster decât pe proba cu durata impulsului de 50 ms (Fig. 3e,f). O cauză a creșterii haotice ar fi suprafața de aur neuniformă. Pentru îmbunătățirea creșterii, se dorește pe viitor de optimizat parametrii de sintetizare. În dependență de scopul utilizării, este necesar de luat în considerație și bariera Schottky care se formează la interfața dintre Au și GaAs (metal și semiconductor).



**Figura 3.** Creșterea firelor de ZnO pe substrat de: (a,b) GaAs cu strat de germinație; (c,d) GaAs acoperit cu nanodote de aur obținute prin depunerea electrochimică în impulsuri: (e)  $t_{on}=300$  ms,  $t_{off}=1$  sec,  $t_{tot}=1,5$  min și pentru (f)  $t_{on}=50$  ms,  $t_{off}=1$  sec,  $t_{tot}=1,5$  min.

### Concluzii

Aceste cercetări experimentale vor permite dezvoltarea în viitor a diferitor nanostructuri pe diverse substraturi. Au un potențial deosebit în optoelectronică și senzorică. Creșterea hidrotermală fiind versatilă și rentabilă, va permite ușor de optimizat sintetizarea nanofirelor de ZnO. Proprietățile materialelor utilizate în lucrare, precum ZnO, GaAs, ITO, sunt foarte bine cunoscute și pe larg cercetate în literatura științifică, ceea ce va contribui și mai mult la avansarea acestei teme. Pe lângă creșterea nanofirelor, se dorește și sporirea eficienței de lucru fie prin diversificarea metodei de creștere sau prin tratarea suprafețelor cu metale nobile sau grupe funcționale.

### Mulțumiri

Autorul aduce mulțumiri coordonatorului științific dr., conf. Eduard MONAICO și îndrumătorului dr. Vladimir CIOBANU pentru suport și asistența tehnică. Lucrarea a fost susținută financiar parțial din cadrul subprogramului instituțional 02.04.02 nr. 4/FI „Elaborarea tehnologiilor și investigarea proprietăților compușilor semiconductori stratificați, nanostructurilor hibride și ale surselor laser”.

### Referințe

- [1] Ü. ÖZGÜR, Y. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. RESHCHIKOV, & H. MORKOÇ. „A comprehensive review of ZnO materials and devices”. *Proceedings of the IEEE*, 93(10), pp. 1733-749, 2005. doi:10.1063/1.1992666.
- [2] Z. L. WANG. „Functional oxide nanobelts: Materials, properties and applications”. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22(8), pp. 3983-3992, 2012. doi: 10.1146/annurev.physchem.55.091602.094416
- [3] S. GASSO, A. MAHAJAN, “Development of Highly Sensitive and Humidity Independent Room Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensor Using Two Dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> Nanosheets and One Dimensional WO<sub>3</sub> Nanorods Nanocomposite,” *ACS Sens.*, vol. 7, no. 8, pp. 2454–2464, Aug. 2022, doi: 10.1021/acssensors.2c01213.
- [4] G. CHEN, J. ZHENG, “Non-enzymatic electrochemical sensor for nitrite based on a graphene oxide–polyaniline–Au nanoparticles nanocomposite,” *Microchemical Journal*, vol. 164, p. 106034, May 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106034.

- [5] G. JING, X. ZHANG, D. YU, “Effect of surface morphology on the mechanical properties of ZnO nanowires,” *Appl. Phys. A*, vol. 100, no. 2, pp. 473–478, Aug. 2010, doi: 10.1007/s00339-010-5736-7.
- [6] Z. H. AZMI, S. N. MOHD ARIS, S. ABUBAKAR, S. SAGADEVAN, R. SIBURIAN, S. PAIMAN, “Effect of Seed Layer on the Growth of Zinc Oxide Nanowires by Chemical Bath Deposition Method,” *Coatings*, vol. 12, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2022, doi: 10.3390/coatings12040474.
- [7] M. C. AKGUN, Y. E. KALAY, H. E. UNALAN, “Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt,” *Journal of Materials Research*, vol. 27, no. 11, pp. 1445–1451, Jun. 2012, doi: 10.1557/jmr.2012.92.
- [8] S. AHOULOU, E. PERRET, J.-M. NEDELEC. Functionalization and characterization of silicon nanowires for sensing applications: A review. *Nanomaterials*, Vol. 11(4), 999, 2021. doi:10.3390/nano11040999
- [9] E. FORMO, E. LEE, D. CAMPBELL, Y. XIA. Functionalization of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers with Pt nanoparticles and nanowires for catalytic applications. *Nano Letters*, Vol. 8(2), pp. 668-672, 2008. doi: 10.1021/nl073163v
- [10] E. MONAICO, I. TIGINYANU, V. URSAKI. Porous semiconductor compounds. *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 35(10), 103001, 2020. doi: 10.1088/1361-6641/ab9477
- [11] E. V. MONAICO, E. I. MONAICO, V. V. URSAKI, I. M. TIGINYANU. Porous semiconductor compounds with engineered morphology as a platform for various applications. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, Vol. 17(2), 2300039, 2023. doi:10.1002/pssr.202300039
- [12] E. V. MONAICO, V. V. URSAKI, I. M. TIGINYANU. Gold coated microstructures as a platform for the preparation of semiconductor-based hybrid 3D micro-nano-architectures. *The European Physical Journal Plus*, Vol. 138(7), 827, 2023. doi:10.1140/epjp/s13360-023-04462-8
- [13] E. V. MONAICO, V. MORARI, V. V. URSAKI, K. NIELSCH, I. M. TIGINYANU. Core-shell GaAs-Fe nanowire arrays: Fabrication using electrochemical etching and deposition and study of their magnetic properties. *Nanomaterials*, Vol. 12(9), 1506, 2022. doi: 10.3390/nano12091506
- [14] E. V. MONAICO, V. MORARI, M. KUTUZAU, V. V. URSAKI, K. NIELSCH, I. M. TIGINYANU. Magnetic properties of GaAs/NiFe coaxial core-shell structures. *Materials*, Vol. 15(18), 6262, 2022. doi: 10.3390/ma15186262
- [15] V. V. URSAKI, S. LEHMANN, V. V. ZALAMAI, V. MORARI, K. NIELSCH, I. M. TIGINYANU, E. V. MONAICO. Core-shell structures prepared by atomic layer deposition on GaAs nanowires. *Crystals*, Vol. 12(8), 1145, 2022. doi: 10.3390/cryst12081145