

Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova

**Universitatea Tehnică a Moldovei
Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală**

**Admis la susținere
Șef interimar departament MIB:
conf.univ., dr. Serghei RAILEAN**

„_____” _____ **2023**

Cercetarea oxizilor micști ale metalelor de Zn-Cu pentru dispozitive

Teză de master

Student: _____ Litra Dinu, grupa MN-211M

**Coordonator: _____ Lupan Oleg,
prof. univ., dr. hab.**

**Consultant: _____ Trofim Viorel,
prof. univ., dr. hab.**

**Consultant: _____ Ababii Nicolai,
lect. univ., dr.**

Chișinău, 2023

ADNOTARE

la teza de master a studentului Litra Dinu
tema „, Cercetarea oxizilor micști ale metalelor de Zn-Cu pentru dispozitive”

Lucrarea cuprinde: 3 capitole, 38 figuri, 17 surse bibliografice și 2 anexe.

Cuvinte-cheie: ZnO/CuO, nanostructuri, mixt, oxid, senzor.

Scopul lucrării constă în cercetarea senzorilor în baza nanostructurilor mixte de ZnO/CuO cu scopul identificării unor materiale mai eficiente cu proprietăți senzoriale unice pentru dispozitive.

Obiectivele generale: Analiza informației teoretice și a publicațiilor științifice, cercetarea, colectarea și prelucrarea datelor experimentale, identificarea proprietăților senzoriale și corelarea cu rezultatele altor autori, realizarea raportului pe tema cercetată.

Domeniul de cercetare prezintă investigarea proprietăților senzoriale a nanostructurilor mixte de ZnO/CuO. Colectarea, prelucrarea și analizarea datelor obținute experimental în urma măsurărilor cu scopul detectării unor proprietăți senzoriale unice pentru dispozitive.

Capitolul 1 descrie aspecte teoretice despre tipurile oxizilor semiconductori, sinteza acestora, clasificarea senzorilor și nanosenzorilor în baza oxizilor metalici, mecanismului de detecție a gazului ș.a.

Capitolul 2 conține etapele tehnologice de fabricare a senzorilor de gaze pe bază nanostructurilor mixte de ZnO/CuO, rezultatele spectroscopiei Raman și XRD, imaginile SEM, rezultatele obținute în urma cercetării proprietăților senzoriale ș.a.

Capitolul 3 conține informația teoretică despre metoda imprimării 3D a nanostructurilor de ZnO/CuO, deasemenea analiza imaginilor SEM morfologiei, rezultatele obținute în urma cercetării proprietăților senzoriale a nanostructurilor obținute prin metoda 3D imprimării.

În concluzie au fost analizate informațiile teoretice și publicațiile științifice actuale, inclusiv și rezultatele altor autori, s-au cercetat, colectat și prelucrat datele obținute experimental, au fost identificate proprietățile senzoriale și că în general scopul proiectului a fost atins.

ANNOTATION

to the master's thesis of Litra Dinu student
theme " Research on mixed metal Zn-Cu oxides for devices "

The thesis includes: 3 chapters, 38 figures, 17 bibliographic sources and 2 annexes.

Keywords: ZnO/CuO, nanostructures, mixed, sensor.

The purpose consists in the research of sensors based on mixed ZnO/CuO nanostructures with the aim of identifying a more effective materials with unique sensory properties for devices.

The general objectives. Analysis of theoretical information and scientific publications, research, collection and processing of experimental data, identification of sensory properties and correlation with doping, making the report on the investigated topic.

The research field presents the investigation of the sensory properties of mixed ZnO/CuO nanostructures. Collection, processing and analysis of data obtained experimentally from measurements with the aim of detecting unique sensory properties for devices.

Chapter one describes theoretical aspects about the types of semiconductor oxides, their synthesis, the classification of sensors and nanosensors based on metal oxides, the gas detection mechanism, etc.

The second chapter contains the technological stages of manufacturing gas sensors based on mixed ZnO/CuO nanostructures, the results of Raman and XRD spectroscopy, the SEM images, the results obtained from the research of sensory properties, etc.

The third chapter contains the theoretical information about the 3D printing method of ZnO/CuO nanostructures, as well as the analysis of SEM images, the results obtained from the research of the sensory properties of the nanostructures obtained by the 3D printing method.

In conclusion, the theoretical information and scientific publications including the results of other authors were analyzed, the data obtained experimentally were studied, collected and processed, the sensory properties were identified and that in general the goal of the project was achieved.

АННОТАЦИЯ

к магистерской диссертации студента Litra Dinu
тема «Исследование смешанных оксидов металлов Zn-Cu для приборов»

Работа включает: 3 главы, 38 рисунков, 17 библиографических источников и 2 приложения.

Ключевые слова: ZnO/CuO, наноструктуры, смешанные, сенсор.

Цель состоит в исследовании сенсоров на основе смешанных наноструктур ZnO/CuO с целью выявления эффективных материалов с уникальными сенсорными свойствами для устройств.

Общие задачи: Анализ теоретической информации и научных публикаций, исследование, сбор и обработка экспериментальных данных, выявление органолептических свойств и корреляции с допингом, составление отчета по исследуемой теме.

Область исследований представляет собой исследование сенсорных свойств смешанных наноструктур ZnO/CuO. Сбор, обработка и анализ данных, полученных экспериментальным путем в результате измерений, с целью выявления уникальных сенсорных свойств устройств.

В главе 1 описаны теоретические аспекты типов полупроводниковых оксидов, их синтеза, классификации сенсоров и наносенсоров на основе оксидов металлов, механизма обнаружения газа и т. д.

Глава 2 содержит технологические этапы изготовления газовых сенсоров на основе смешанных наноструктур ZnO/CuO, результаты спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифракции, РЭМ-изображения, результаты исследования сенсорных свойств и др.

Глава 3 содержит теоретическую информацию о методе 3D-печати наноструктур ZnO/CuO, а также анализ СЭМ-изображений, результаты, полученные в результате исследования сенсорных свойств наноструктур, полученных методом 3D-печати.

В заключение была проанализирована теоретическая информация и научные публикации, включая результаты других авторов, исследованы, собраны и обработаны данные, полученные экспериментальным путем, определены органолептические свойства и, в целом, цель проекта достигнута.

CUPRINS

INTRODUCERE	10
I. ANALIZA ȘI METODE DE OBȚINERE A OXIZILOR SEMICONDUCTORI	11
1.1 Tipuri de oxizi semiconductori.....	11
1.2 Sinteza CuO-ZnO	12
1.2.1 Metoda co-precipitării	12
1.2.2 Metoda CVD.....	13
1.2.3 Metoda sol-gel	13
1.2.4 Metoda de impregnare umedă	14
1.2.5 Metoda electrospining	15
1.2.6 Oxidare termică.....	15
1.2.7 Metoda hidrotermală	16
1.3 Senzori de gaze în baza oxizilor de ZnO-CuO.....	17
1.3.1 Senzori în baza nanostructurilor de CuO/ZnO asemenătoare florilor.....	20
1.3.2 Nanobaghetete de CuO/ZnO heterostructurat	24
1.3.3 Microcuburi de CuO/ZnO heterostructurat	26
1.4 Mecanismul de detecție a gazului	29
II. DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ȘI ANALIZA STRUCTURALĂ A OXIZILOR MICȘTI DE ZnO/CuO	31
2.1 Etapele tehnologice de fabricare a senzorilor	31
2.2 Spectroscopia micro-Raman a oxidului mixt de ZnO/CuO	33
2.3 Spectroscopia XRD a oxidului mixt de ZnO/CuO	35
2.4 Analiza morfologică a oxidului mixt de ZnO/CuO	38
2.5 Analiza proprietăților senzoriale a oxidului mixt de ZnO/CuO.....	42
III. PROPRIETĂȚILE SENZORIALE A OXIZILOR MICȘTI DE ZnO/CuO LA UMIDITATE	50
3.1 Imprimarea 3D a nanostructurilor de oxizi micști ZnO/CuO.....	50
3.2 Analiza SEM a nanostructurilor 3D printate de ZnO/CuO	52
3.3 Analiza rezultatelor obținute în urma cercetării proprietăților senzoriale a nanostructurilor 3D printate de oxizi micști ZnO/CuO	54

CONCLUZII.....	62
BIBLIOGRAFIE.....	63
ANEXE.....	65

INTRODUCERE

În ultimul deceniu, semiconductori cu oxizi metalici amestecați sau micști au câștigat o mare atenție din partea cercetătorilor din diverse domenii, cum ar fi fizica, chimia și știința materialelor, datorită diverselor aplicații practice, cum ar fi fotocatalizatorul, senzorul, fabricarea circuitelor microelectronice, dispozitivele piezoelectrice, pile de combustie, și celula solară. Semiconductorii de oxid de metal au câteva proprietăți interesante, cum ar fi caracteristicile naturale p-n, absorbția largă a luminii, răspunsul dinamic rapid și o sensibilitate mai bună la schimbarea umidității. Mai important, reglarea energiei benzii interzise prin adăugarea a două materiale diferite este un mare avantaj în domeniul nanotehnologiei. În plus, producția de nanocompozit cu forme, dimensiuni și proprietăți de suprafață controlabile este importantă pentru diferite aplicații practice.

Interesul pentru nanomateriale a crescut în ultimii ani datorită proprietăților lor fizice și chimice unice și portabilității. Condițiile experimentale utilizate la prepararea acestor materiale joacă un rol important în dimensiunea particulelor produsului. ZnO este un semiconductor important cu forma cristalografică de tip wurtzit cu energie benzii interzise de 3,37 eV la temperatura camerei. De asemenea, are proprietăți chimice, acustice, optice și electrice interesante. Au fost dezvoltate diferite metode pentru sinteza nanoparticulelor de ZnO, cum ar fi depunerea chimică în vapori pe substraturi de Si, electrodepunerea, procesul vapor-lichid-solid (VLS) pe un substrat și tratamentul hidrotermal sau solvotermal. Nanoparticulele de oxid de cupru (II) (CuO) sunt, de asemenea, un semiconductor anorganic important, cu o valoare a benzii interzise de 1,85 eV. Acest material are un potențial mare pentru diferite aplicații tehnologice, cum ar fi senzori de gaz, tranziții de fază magnetică, catalizatori și supraconductori. Recent, au fost dezvoltate diverse metode de obținere a nanoparticulelor de CuO, inclusiv ruta alcohotermică, în care cantități mari de solvenți organici sunt utilizate în procesul de preparare [1].

Recent, imprimarea tridimensională (3D) a atras o atenție importantă pentru fabricarea diferitelor componente 3D, unde cel mai important domeniu este fabricarea de microstructuri funcționale sau chiar dispozitive datorită tehnologiei sale low-cost și procesării ușoare. În această privință, senzorii imprimați 3D au câștigat o atenție semnificativă, datorită posibilităților noi de proiectare, de exemplu, pentru senzori inovatori de deformare sau componente electronice complete. Multe dispozitive sunt produse cu metode sofisticate, cum ar fi imprimarea cu jet de cerneală și lipsite de simplitate.

BIBLIOGRAFIE

- [1] FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; HECHENLEITNER, A. W. ; RADOVANOVIC, E. ; MELO, M. C.; PINEDA, E. G.. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(1), pp. 110-115.
- [2] DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications. In: *Nanotechnology Reviews*. – 2018. – T. 7. – №. 3. – C. pp. 267-282.
- [3] DAS, S; SRIVASTAVA, VC. Hierarchical nanostructured ZnO-CuO nanocomposite and its photocatalytic activity. In: *J. Nano. Res.* 2016, 35, pp. 21–26.
- [4] SIEBERT, L. et al. 3D-Printed chemiresistive sensor array on nanowire CuO/Cu₂O/Cu heterojunction nets. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – T. 11. – №. 28. – C. pp. 25508-25515.
- [5] RIU, J.; MAROTO, A.; RIUS, F. X. Nanosensors in environmental analysis. In: *Talanta*. – 2006. – T. 69. – №. 2. – C. pp. 288-301.
- [6] SATHISHKUMAR, P.; SWEENA, R.; WU, J.J.; ANANDAN, S. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. In: *Chem. Eng. J.* 2011, 171, pp. 136–140.
- [7] ZHOU, C.; XU, L.; SONG, J.; XING, R.; XU S.; LIU, D.; SONG, H. Ultrasensitive non-enzymatic glucose sensor based on three-dimensional network of ZnO-CuO hierarchical nanocomposites by electrospinning. In: *Sci. Report* 2014, 4, pp. 1–9
- [8] ZHAO, J.; ZHANG, C.; WANG, D. A facile one-step synthesis of p-CuO/n-ZnO nanowire heterojunctions by thermal oxidation route. In: *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 35, pp. 55–58.
- [9] CHOUDHARY, MA.; AHMAD, Z.; HASSAN, A.; KHAN, Y.; ASLAM, M. Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposites on porous 3d ni substrate and its photoelectric behavior. In: *Synth. React. Inorg. M* 2016, 46, pp. 1618–1621.
- [10] HUANG, J.; DAI, Y.; GU, C.; SUN, Y.; & LIU, J. (2013). Preparation of porous flower-like CuO/ZnO nanostructures and analysis of their gas-sensing property. In: *Journal of alloys and compounds*, 575, pp. 115-122.
- [11] KIM, J.; KIM, W.; YONG, K. CuO/ZnO heterostructured nanorods: photochemical synthesis and the mechanism of H₂S gas sensing. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116. – №. 29. – C. pp. 15682-15691.

- [12] YIN, M.; WANG, F.; FAN, H.; XU, L.; & LIU, S.. Heterojunction CuO@ ZnO microcubes for superior p-type gas sensor application. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 672, pp. 374-379.
- [13] SIEBERT, L.; LUPAN, O.; MIRABELLI, M.; ABABII, N.; TERASA, M. I.; KAPS, S.; & ADELUNG, R. 3D-Printed chemiresistive sensor array on nanowire CuO/Cu₂O/Cu heterojunction nets. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28), pp. 25508-25515.
- [14] HANLON, E. B.; MANOHARAN, R., Koo, T.; SHAFER, K. E.; MOTZ, J. T.; FITZMAURICE, M.; & FELD, M. S.. Prospects for in vivo Raman spectroscopy. In: *Physics in Medicine & Biology*, 2000,45(2), R1.
- [15] WHITTIG, L. D.; & ALLARDICE, W. R.. X-ray diffraction techniques. In: *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, 1986, 5, pp.331-362.
- [16] ZHOU, W.; APKARIAN, R.; WANG, Z. L.; & JOY, D.. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In: *Scanning microscopy for nanotechnology*. Springer, New York, NY, 2006, pp. 1-40.
- [17] Dinu, LITRA; Cristian, LUPAN; Tudor, ZADOROJNEAC; Maxim, CHIRIAC; Nadine, DEPRI; Oleg, LUPAN; Rainer, ADELUNG; Leonard, SIEBERT. "CuO-PLATE DECORATED ZnO NANOSTRUCTURES AND THEIR SENSING PERFORMANCES ". In: International Conference on Electronics, Communications and Computing, october 20-21, (2022).