

Ministerul Educației, Culturii 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**

Dipozitiv dintr-o microbaghetă de ZnO:Au

Teză de master

Student:	Podmoghilnii Artiom, grupa MN-211M
Coordonator:	Lupan Oleg, prof. univ., dr. hab.
Consultant:	Lupan Cristian, asistent. univ.

Chișinău – 2023

REZUMAT

la teza de master a studentului Podmoghilnii Artiom
tema „Dipozitiv dintr-o microbaghetă de ZnO: Au ”

Lucrarea cuprinde: 3 capitole, 37 figuri, 2 tabele și 26 surse bibliografice.

Cuvinte-cheie: Senzor de gaz, ZnO: Au, microbaghetă, hidrogen, gaz.

Scopul lucrării constă în analiza proprietăților oxizilor de zinc și utilizarea acestora ca senzor de gaz. Identificarea dependenței de sensibilitate a senzorului de structura materialului utilizat.

Obiectivele generale – Studiul literaturii necesare. Fabricarea nanostructurilor din oxid de zinc. Funcționarea nanostructurilor. Fabricarea unui senzor pe baza unei microtige. Studierea caracteristicilor senzorului fabricat.

Domeniul de cercetare cautare unei metode mai eficiente de fabricare a nanostructurilor. Îmbunătățirea proprietăților sensibile la gaz ale senzorului. Dezvoltarea produsului final.

Originalitate științifică, constă în fabricarea și studiul unui senzor cu selectivitate ridicată și tensiune scăzută de funcționare.

Capitolul 1 include o descriere a diferitelor metode de fabricare a nanostructurilor, inclusiv informații despre tema nanostructurilor și nanosenzorilor.

Capitolul 2 conține o descriere a procesului de fabricație a nanosenzorului. Acest capitol analizează și datele obținute.

Capitolul 3 conține date experimentale obținute în timpul măsurărilor.

În concluzie obiectivele stabilite au fost atinse. A fost realizat un senzor bazat pe o microrod și au fost efectuate măsurători pentru a identifica caracteristicile senzoriale ale acestui senzor.

ANNOTATION

to the Master thesis of Podmoghilnii Artiom student
theme " Device from a ZnO:Au microrod "

The thesis includes: 3 chapters, 37 figures, 2 tables, and 26 bibliographic sources.

Keywords: Gas sensor, ZnO:Au, microrod, hydrogen, gas.

The purpose of the research is to analyze the properties of zinc oxides and their use as a gas sensor. Identification of the dependence of the sensitivity of the sensor on the structure of the material used.

The general objectives - Study of the necessary literature. Fabrication of nanostructures from zinc oxide. Functioning of nanostructures. Manufacture of a sensor based on a microrod. Studying the characteristics of the manufactured sensor.

The field of research Finding a more efficient method for manufacturing nanostructures. Improving the gas sensitive properties of the sensor. End product development.

Scientific originality of that work lies in the manufacture and study of a sensor with high selectivity and low operating voltage.

Chapter one includes a description of various methods for fabricating nanostructures, including information on the topic of nanostructures and nanosensors.

The second chapter contains a description of the manufacturing process of the nanosensor. This chapter also analyzes the obtained data.

The third chapter contains experimental data obtained during measurements.

In conclusion As a result of the project, the set goals were achieved. A sensor based on a microrod was made and measurements were taken to identify the sensory characteristics of this sensor.

АННОТАЦИЯ

к магистерской диссертации Подмогильного Артема
на тему " Устройство на базе микростержня из ZnO:Au "

Диссертация включает: 3 главы, 37 рисунков, 2 таблицы, and 26 библиографических источников.

Ключевые слова: Газовый сенсор, ZnO:Au, микростержень, водород, газ.

Цель исследования анализ свойств оксидов цинка и их использование в качестве газового сенсора. Выявление зависимости чувствительности датчика от структуры используемого материала.

Общие цели - Изучение необходимой литературы. Изготовление наноструктур из оксида цинка. Функционирование наноструктур. Изготовление датчика на основе микростержня. Изучение характеристик изготовленного датчика.

Область исследований Поиск более эффективного метода изготовления наноструктур. Улучшение газочувствительных свойств сенсора. Разработка конечного продукта.

Научная оригинальность этой работы заключается в изготовлении и исследовании датчика с высокой селективностью и низким рабочим напряжением.

Первая глава включает описание различных методов изготовления наноструктур, включая информацию по теме наноструктур и наносенсоров.

Вторая глава содержит описание процесса изготовления наносенсора. В этой главе также проводится анализ полученных данных.

Третья глава содержит экспериментальные данные, полученные в ходе измерений.

Заключение в результате проекта поставленные цели были достигнуты. Был изготовлен датчик на основе микростержня и проведены измерения для определения сенсорных характеристик этого датчика.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ИЗУЧЕНИЕ ЛИТЕРАТУРЫ. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ	9
1.1. Общая информация.....	9
1.2. Параметры газовых сенсоров	10
1.3. Виды наносенсоров	11
1.3.1. Наносенсоры на базе нанотрубок.....	13
1.3.2. Наносенсоры на базе полимеров	17
1.3.3. Наносенсоры на базе полупроводников.....	19
1.3.4. Наносенсоры на базе микро/наностержней	22
1.4. Методы изготовления наноструктур	24
1.4.1. Гидротермальный метод.....	24
1.4.2. Электрохимическое осаждение	26
1.4.3. CVD- химическое осаждение из паровой фазы	26
1.5. Ионная имплантация	28
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	30
2.1. Механизм обнаружения газов	30
2.2. Технология изготовления газового сенсора	31
2.3. SEM - Scanning electron microscope.....	35
2.4. Анализ сенсорных характеристик	37
2.4.1. Анализ образца ZnO: Au, 18A 1-1	38
2.4.2. Анализ образца ZnO: Au, 18A 1-3	39
2.4.3. Анализ образца ZnO: Au, 46A 1-4.....	40
2.4.3. Анализ образца ZnO: Au, 47A 1-2.....	42
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ДРУГИХ НАНОСТРУКТУР	44
3.1. Метод Ink-Jet Printing	44
3.2. EDS - Energy-dispersive X-ray spectroscopy.....	45
3.2. Анализ результатов измерения	47
3.2.1. Анализ образца ZnO: Au 7128 Tea (b).....	47
3.2.2. Анализ образца ZnO: Au 7427 Tea (c).....	48
3.2. Сравнительный анализ результатов.....	54
ВЫВОДЫ	58
БИБЛИОГРАФИЯ	59

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии помогают найти новые решения в различных сферах жизнедеятельности человека. Нанотехнологии позволяют улучшить как качество производимой продукции в военной сфере, так и качество продукции, используемой в повседневной жизни.

Если сравнить технологическое развитие человечества конца 1970-80х годов и 2020-2022 годов можно проследить невероятную разницу. К примеру, персональный компьютер начала 70-80х был крайне большим, а современные компьютеры могут уместиться в габаритах листа А4. Такой скачек в прогрессе привел переход на полупроводниковые технологии. Если раньше, транзисторы, диоды, конденсаторы и прочие компоненты измерялись в см, то сейчас данные компоненты измеряются в габаритах от микрометров до миллиметров.

Данный скачек в развитии технологий, позволил людям открыть новые технологии, улучшить и уменьшить различные приборы, а самое главное сделать доступными данные технологии для простого обывателя.

В медицине появились высокотехнологичные приборы, для проведения диагностики и выявления различных заболеваний. Появились различные портативные приборы, которые используются для постоянного мониторинга состояния здоровья человека, такие как: смарт часы, абнализаторы глюкозы в крови и т.п.

В области безопасности, технологии так же сделали большой скачек. На данный момент существует большое разнообразие сенсоров, которые используются для детекции тех или иных веществ. Датчики и сенсоры благодаря наноматериалам были уменьшены в размерах, а благодаря хорошим физическим характеристикам, компактному размеру (благодаря использованию наноматериалов) и высокой автономности, их можно постоянно носить при себе.

Оксид цинка (ZnO) является одним из перспективным полупроводниковым материалом. Благодаря наличию отличных механических, химических и физических свойств данный материал имеет обширные области применения в промышленности и науке. ZnO — это широкозонный полупроводник у которого ширина запрещенной зоны равна $E_g \approx 3.94$ эВ при $T=0$ К и 3.37 ± 0.01 эВ при комнатной температуре и обладает n-типом проводимости. В основном оксид цинка можно встретить в виде структуры типа вюрцит. Наноструктуры ZnO можно применять в качестве полевых транзисторов, биосенсоров, газовых сенсоров и нано электромеханических систем.

В данной работе будет описано исследование микро/наноструктурной из оксида цинка с примесями золота (ZnO:Au) и их использование в приборах в частности газовых сенсорах.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. MAHBUB, Tariq. Introduction to nanomaterials and nanomanufacturing for nanosensors. In: *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications*, (2020). 1–20. doi:10.1016/B978-0-12-820702-4.00001-5
2. VINOD, Khanna. Nanosensors. *CRC Press*, 2016.
3. NAZEMI, Haleh; JOSEPH, Aashish; PARK, Jaewoo; EMADI, Arezoo. Advanced Micro- and Nano-Gas Sensor Technology. In: *A Review. Sensors*, 2019, 19(6), pp.1285–???. doi:10.3390/s19061285
4. MUKESH, Kumar. Nanosensors for gas sensing applications. In: *Nanomaterials for Air Remediation*, (2020), 107–130. doi:10.1016/B978-0-12-818821-7.00006-3
5. YUN Wang; YEOW John T. W. A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors. In: *Journal of Sensors*, 2009, Article ID 493904, 2009, 24 pages. doi.org/10.1155/2009/493904
6. NAGY L. Torad and MOHAMAD M. Ayad. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Gas Sensors*. In: IntechOpen. 2019. doi: 10.5772/intechopen.89888.
7. BAI H, SHI G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors (Basel)*. 2007 Mar 7;7(3):267–307. PMID: PMC3756721.
8. ANANYA, Dey. Semiconductor metal oxide gas sensors. In: *A review. Materials Science and Engineering: B*, Volume 229, 2018, Pages 206-217, ISSN 0921-5107, doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036.
9. BARSAN, N.; KOZIEJ D.; WEIMAR U. Metal oxide-based gas sensor research: How to?. , 2007, 121(1), 18–35. doi:10.1016/j.snb.2006.09.047
10. KISHORE KUMAR, D. Metal oxide-based nanosensors for healthcare and environmental applications. In: *Nanomaterials in Diagnostic Tools and Devices*. 2020. 113–129. doi:10.1016/B978-0-12-817923-9.00004-3
11. SARUHAN, Bilge.; LONTIO FOMEKONG, Roussin.; NAHIRNIAK Svitlana. Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics. In: *Frontiers in Sensors 2* 2021. doi:10.3389/fsens.2021.657931
12. WANG, L.; KANG, Y.; LIU, X.; ZHANG, S.; HUANG, W.; WANG, S. ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162(1), 2012. 237–243. doi:10.1016/j.snb.2011.12.073
13. HASSAN, J.; MAHDI, M.; CHIN, C.; ABU HASSAN, Haslan.; HASSAN, Zainuriah. Room temperature hydrogen gas sensor based on ZnO nanorod arrays grown on a SiO₂/Si substrate via a microwave-assisted chemical solution method. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. 546. 107-111. doi:10.1016/j.jallcom.2012.08.040.

14. WANG, Y. ZnO Nanorods for Gas Sensors. In *Nanorods and Nanocomposites*. London, United Kingdom, IntechOpen, 2020. [citat 18 iunie 2017]. doi: 10.5772/intechopen.85612
15. HAMZAN, Najwa binti; BIN Ng, CALVIN Yi; SADRI, Rad; LEE, Min Kai; CHANG, Lieh-Jeng; Tripathi, Manoj; DALTON, Alan; GOH, Boon Tong Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. 851(), 156693–. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156693
16. LUPAN, O.; POSTICA, V.; WOLFF, N.; SU, J.; LABAT, F.; CIOFINI, I.; CAVERS, H.; ADELUNG, R.; POLONSKYI, O.; FAUPEL, F.; KIENLE, L.; VIANA, B.; PAUPOURTE, T. (2019). Low-Temperature Solution Synthesis of Au-Modified ZnO Nanowires for Highly Efficient Hydrogen Nanosensors. In: *ACS applied materials & interfaces*, 11(35), 32115–32126. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08598>
17. LUPAN, Oleg; EMELCHENKO, Gennady A.; URSAKI, Veacheslav; CHAI, Guangyu; REDKIN, A.N.; GRUZINTSEV, Alex N.; TIGINYANU, Ion; CHOW, Lee; ONO, Luis K.; ROLDANCUENYA, B.; HEINRICH, Helge; YAKIMOV, Eugeny. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications. In: *Materials Research Bulletin*. 2010, nr. 8(45), pp. 1026-1032. ISSN 0025-5408.10.1016/j.materresbull.2010.03.027.
18. WANG, Chengxiang; YIN, Longwei; ZHANG, Luyuan; XIANG, Dong; GAO, Rui. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. In: *Sensors*. 2010. 10(3), 2088–2106. doi:10.3390/s100302088
19. NAGARJUNA Y.; HSIAO Yu-Jen. Au Doping ZnO Nanosheets Sensing Properties of Ethanol Gas Prepared on MEMS Device In: *Coatings*, 10,945 2020, doi.org/10.3390/coatings10100945
20. RASCH, F.; POSTICA, V.; SCHÜTT, F.; MISHRA, Y. K.; NIA, A. S.; LOHE, M. R.; LUPAN, O. Highly selective and ultra-low power consumption metal oxide based hydrogen gas sensor employing graphene oxide as molecular sieve. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* (2020)., 128363. doi:10.1016/j.snb.2020.128363
21. AZAD, Mohammed.; AVIN, Abdullah. Scanning Electron Microscopy (Sem): A Review ISSN 1454 -8003 Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX November 7-9, Băile Govora, Romania
22. KHALIL, A. S. G.; HARTNER, S.; ALI, M.; WIGGERS, H.; WINTERER, M. Stable Aqueous Dispersions of ZnO Nanoparticles for Ink-Jet Printed Gas Sensors. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2011). 11(12), 10839–10843. doi:10.1166/jnn.2011.4043
23. SIEBERT, L.; LUPAN, O.; MIRABELLI, M.; ABABII, N.; TERASA, M.-I.; KAPS, S.; ADELUNG, R. 3D-Printed Chemiresistive Sensor Array on Nanowires CuO/Cu₂O/Cu Heterojunction Net. *ACS Applied Materials & Interfaces*. doi:10.1021/acsami.9b04385

24. SHEN, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, C. The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method. *Thin Solid Films*, (2005). 483(1-2), 382–387.
doi:10.1016/j.tsf.2005.01.015
25. TAPASH R. RAUTRAY.; NARAYANAN R.; KYO-HAN Kim Ion implantation of titanium based biomaterials. (2011), 56(8), 1137–1177. *doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.002*
26. STEPHEN J.B Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) *Reed*, 1995