

**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  
” \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_

# **DISPOZITIV DINTR-UN NANOFIR DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Teză de master**

<b>Student:</b>	<b>Pozdneakov Dumitru, MN-211M</b>
<b>Conducător:</b>	<b>Lupan Oleg, profesor universitar, doctor habilitat</b>
<b>Consultant:</b>	<b>Lupan Cristian, asistent universitar</b>

**Chișinău, 2023**

## REZUMAT

la teza de master a studentului Pozdneakov Dumitru  
tema „Dispozitiv dintr-un nanofir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ”

**Lucrarea cuprinde:** 3 capitole, 34 figuri, 1 tabel și 36 surse bibliografice.

**Cuvinte-cheie:** Senzor de gaz,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oxid, amoniac, gaz.

**Scopul lucrării** constă în analiza proprietăților oxizilor de fier pentru detecția compușilor volatili, și studiul dependenței rezultatelor de metoda de confecționare a nanosenzorului.

**Obiectivele generale** – analiza bibliografică în domeniu, fabricarea nanoparticulelor din oxizi de fier ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sensibile la compuși volatili, integrarea nanoparticulelor/nanofirelor în chip-uri care vor permite conectarea multimetrului și măsurarea proprietăților acestora, studiul și evaluarea performanțelor oxizilor de fier în detecția gazelor.

**Domeniul de cercetare** îl constituie aspectele teoretice și practice de sintetizare a nanoparticulelor de oxizi de fier, crearea nanosenzorilor pe baza acestora și testarea lor.

**Originalitate științifică**, o reprezintă folosirea oxizilor de fier nanostructurați pentru detectarea compușilor volatili de joasă concentrație.

**Capitolul 1** descrie clasificarea și parametrii cheie ai nanosenzorilor, și metode de fabricare a nanoparticulelor de oxizi de fier.

**Capitolul 2** conține descrierea procesului tehnologic de fabricare a substratului, și analiza datelor experimentale.

**Capitolul 3** conține analiza datelor experimentale rezultate din studierea senzorilor peliculari și de asemenea include tehnologia lor de fabricare.

**În concluzie** se remarcă că scopul principal al proiectului a fost atins, au fost sintetizați oxizi de fier și senzori pe baza nanoparticulelor respective, au fost cercetate și confirmate proprietățile de detectare a compușilor volatili a acestora.

## ANNOTATION

to the Master thesis of Pozdneakov Dumitru student  
theme "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire based device"

**The thesis includes:** 3 chapters, 34 figures, 1 table, and 31 bibliographic sources.

**Keywords:** Gas sensor, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ammonia.

**The purpose** of the research lies in the analysis of the properties of iron oxides for the detection of volatile compounds, and the study of the dependence of the results on the manufacturing method of the nanosensor.

**The general objectives** - the bibliographic analysis in the field, manufacturing of nanoparticles from iron oxides (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sensitive to volatile compounds, integration of nanoparticles / nanowires in chips that will connect the multimeter and measure their properties, study and evaluation of the performance of iron oxides in gas detection.

**The field of research** is represented by the theoretical and synthetic methods of iron oxide nanoparticles, the creation of nanosensors based on these and their testing.

**Scientific originality** of that work is the use of nanostructured iron oxides for the detection of low concentration volatile compounds.

**Chapter one** contains the classification and key parameters of nanosensors, and methods of manufacturing iron oxide nanoparticles.

**The second chapter** contains the description of the technological process of manufacturing the substrate, and the analysis of experimental data.

**The third chapter** contains the analysis of experimental data obtained during studying film-base nanosensor and also includes their manufacturing technology.

**In conclusion** it is noted that the main goal of the project was achieved, iron oxides and sensors were synthesized based on the respective nanoparticles, the detection properties of their volatile compounds were researched and confirmed.

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	9
<b>1. SENZORI DE GAZE. GENERALITĂȚI</b> .....	10
1.1. Notiuni generale .....	10
1.2. Despre utilizarea nanosenzorilor .....	11
1.3. Utilizarea oxidului de fier în calitate de material .....	13
1.4. Nanosenzori pe bază de oxizi de metal.....	14
1.4.1. Senzori pe bază de oxid de aluminiu .....	14
1.4.2. Senzori pe bază de oxid de cupru .....	15
1.4.3. Senzori pe bază de oxid de titan .....	15
1.4.4. Senzori pe bază de oxid de zinc.....	15
1.4.5. Senzori pe bază de oxid de fier.....	16
1.5. Nanosenzori pe bază de carbon .....	16
1.6. Nanosenzori pe bază de polimeri .....	18
1.7. Clasificarea dimensională .....	19
1.7.1. Senzori de gaz zerodimensionali (0D) .....	19
1.7.2. Senzori de gaz unidimensionali (1D).....	20
1.7.3. Senzori de gaz bidimensionali (2D).....	21
1.7.4. Senzori de gaz tridimensionali (3D) .....	22
1.8. Metode de fabricare a nanosenzorilor.....	23
1.8.1. Fabricarea de jos în sus .....	24
1.8.2. Fabricarea de sus în jos .....	27
1.9. Caracteristici ale unui nanosensor .....	29
<b>2. PARTEA TEHNOLOGICA SI EXPERIMENTALA</b> .....	31
2.1. Mecanismul de detectie a gazului.....	31
2.2. Mecanismul de detecție folosind razele UV .....	33
2.3. Fabricarea substratului.....	35
2.4. Procesul de fabricare a nanostructurilor .....	38
2.5. Studiul structurii materialului.....	40
2.5.1. SEM .....	40
2.5.2. Spectrografia micro – Raman.....	40
2.5.3. Analiza EDX .....	41

2.6. Analiza rezultatelor obținute .....	44
2.6.1. Analiza probei FeO – 1g (2-4) .....	44
2.6.2. Analiza probei FeO – 1d (1-4) .....	46
2.6.3. Analiza probei FeO-1b (2-4).....	47
<b>3. CONFECTIONAREA SI STUDIUL SENZORILOR PE BAZA DE NANOPELICULE..</b>	<b>49</b>
3.1. Metoda 3D Printing .....	49
3.2. Rezultate obtinute din cercetarea nanosenzorilor confectionati.....	51
3.2.1. Analiza probei 1GR550_REF .....	51
3.2.2. Analiza probei 1GR550_REF .....	55
<b>CONCLUZII .....</b>	<b>60</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>61</b>

## INTRODUCERE

Odată cu creșterea pieței industriale și creșterea producției care include diferiți compuși volatili în procesul tehnologic, a apărut necesitatea de asigurare a detecției acestor materiale. Acest lucru este necesar atât pentru siguranța procesului de producție și a personalului implicat, cât și în situațiile cotidiene de uz a diferitor agenți chimici. Se așteaptă ca piața globală a produselor chimice de specialitate să își crească valoarea de la 588,2 miliarde de dolari SUA în 2020 la aproape 895 miliarde de dolari SUA până în 2028.

Compușii volatili reprezintă un pericol sporit pentru sănătatea umană. Acestea sunt aplicați inclusiv în uzul casnic, cum ar fi de exemplu acetona sau amiacul. Inhalarea vaporilor acestor compuși este deseori neglijată, însă aceasta poate produce daune serioase organismului uman: începînd de la amețeală pînă la sufocare și moarte.

Nanosenzorii reprezintă un domeniu extrem de perspectiv pentru studii și producție. Avantajele lor principale sunt gabaritele mici, și respectiv portabilitatea înaltă și consumul mic de energie. O atenție deosebită este acordată senzorilor pe bază de nanostructuri de oxid de fier. Acest lucru se datorează proprietăților excelente a acestui material la temperaturile ambientale și a ușurinței procesului de fabricație a nanostructurilor. De asemenea acest material are un cost mic și nu reprezintă pericol pentru sănătatea umană.

Actualmente există o mulțime de cercetări ale proprietăților senzoriale a diferitor materiale. Varietatea acestora și gama de detecție generală largă demonstrează ca pentru fiecare agent chimic poate fi găsit un material detector, iar proprietățile de detecție a acestuia pot fi modelate bidirecțional atât adaptînd parametrii materialului precum porozitatea, doparea cu alte materiale, cât și modificarea condițiilor ambientale de funcționare cum ar fi temperatura de operare sau umiditatea.

La moment nanotehnologia rămîne o ramură scumpă și necesită implicarea personalului foarte calificat, însă producția acestui domeniu în curînd ar putea fi prezentă atât la uzine și fabrici cât și în gospodării.

## BIBLIOGRAFIE

1. KUMAR, A. Nanosensors: Applications and Challenges. In: *International Journal of Science and Research*. 2019. (IJSR), ISSN: 2319-7064.
2. HWANG, S.; FRANCONI, N.; ROTHFUSS, M.; BOCAN, K.; BIAN, L.; WHITE, D.; BURKERT, S.; EULER, R.; SOPHER, B.; VINAY, M.; SEJDIC, E. Tetrahydrocannabinol detection using semiconductor-enriched single-walled carbon nanotube chemiresistors. In: *ACS sensors*. 2019, 4(8), pp. 2084-2093.
3. WANG, B.; CANCELLA, J.; TORRECILLA, J.; HAICK, H. Artificial sensing intelligence with silicon nanowires for ultraselective detection in the gas phase. In: *Nano letters*. 2014, 14(2), pp.933-938.
4. HOBBS, R.; PETKOV, N.; HOLMES, J. Semiconductor nanowire fabrication by bottom-up and top-down paradigms. In: *Chemistry of Materials*. 2012, 24(11), pp.1975-1991.
5. TOMIOKA, K.; MOTOHISA, J.; HARA, S.; FUKUI, T. Control of InAs nanowire growth directions on Si. In: *Nano letters*. 2008, 8(10), pp.3475-3480.
6. SHIMIZU, T.; XIE, T.; NISHIKAWA, J.; SHINGUBARA, S.; SENZ, S.; GÖSELE, U. Synthesis of vertical high-density epitaxial Si (100) nanowire arrays on a Si (100) substrate using an anodic aluminum oxide template. In: *Advanced Materials*. 2007, 19(7), pp.917-920.
7. KUMAR, D.; REDDY, K.; SADHU, V.; SHETTI, N.; REDDY, C.; CHOUHAN, R.; NAVEEN, S. Metal oxide-based nanosensors for healthcare and environmental applications. In: *Nanomaterials in Diagnostic Tools and Devices*. 2020, pp.113-129.
8. CHEN, X.; WONG, C.; YUAN, C.; ZHANG, G. Nanowire-based gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, 177, pp.178-195.
9. DEVI, G.; MANORAMA, S.; RAO, V. High sensitivity and selectivity of an SnO<sub>2</sub> sensor to H<sub>2</sub>S at around 100° C. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, 28(1), pp.31-37.
10. NAKAMURA, Y.; ZHUANG, H.; KISHIMOTO, A.; OKADA, O.; YANAGIDA, H. Enhanced CO and CO<sub>2</sub> gas sensitivity of the CuO/ZnO heterocontact made by quenched CuO ceramics. In: *Journal of the Electrochemical Society*. 1998, 145(2), p.632.
11. GEATCHES, R.; CHADWICK, A.; WRIGHT, J. Single-crystal metal oxide gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991, 4(3-4), pp.467-472.
12. WANG, C.; JIA, G.; TAHERABADI, L.; MADOU, M. A novel method for the fabrication of high-aspect ratio C-MEMS structures. In: *Journal of microelectromechanical systems*. 2005, 14(2), pp.348-358.
13. MALLADI, K.; WANG, C.; MADOU, M. Fabrication of suspended carbon microstructures by e-beam writer and pyrolysis. In: *Carbon*. 2006, 44(13), pp.2602-2607.

14. LIU, H.; KAMEOKA, J.; CZAPLEWSKI, D.; CRAIGHEAD, H. Polymeric nanowire chemical sensor. In: *Nano letters*. 2004, 4(4), pp.671-675.
15. Kameoka, J.; Verbridge, S.; Liu, H.; Czaplewski, D.; Craighead, H. Fabrication of suspended silica glass nanofibers from polymeric materials using a scanned electrospinning source. In: *Nano Letters*. 2004, 4(11), pp.2105-2108.
16. SHARMA, C.; KATEPALLI, H.; SHARMA, A.; MADOU, M. Fabrication and electrical conductivity of suspended carbon nanofiber arrays. In: *Carbon*. 2011, 49(5), pp.1727-1732.
17. GONG, D.; PAULOSE, M.; ONG, K.; GRIMES, C.; DICKEY, E. Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance. In: *Journal of materials research*. 2002, 17(5), pp.1162-1171.
18. DICKEY, E.; VARGHESE, O.; ONG, K.; GONG, D.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. Room temperature ammonia and humidity sensing using highly ordered nanoporous alumina films. In: *Sensors*. 2002, 10(3), pp.91-110.
19. LIU, H.; LI, M.; VOZNYI, O.; HU, L.; FU, Q.; ZHOU, D.; XIA, Z.; SARGENT, E.; TANG, J. Physically flexible, rapid-response gas sensor based on colloidal quantum dot solids. In: *Advanced Materials*. 2014, 26(17), pp.2718-2724.
20. SHAO, F.; HOFFMANN, M.; PRADES, J.; ZAMANI, R.; ARBIOL, J.; MORANTE, J.; VARECHKINA, E.; RUMYANTSEVA, M.; GASKOV, A.; GIEBELHAUS, I.; FISCHER, T. Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO<sub>2</sub> (nanowire) devices for selective H<sub>2</sub>S detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, 181, pp.130-135.
21. SEDGHI, S.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. Low temperature CO and CH<sub>4</sub> dual selective gas sensor using SnO<sub>2</sub> quantum dots prepared by sonochemical method. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, 145(1), pp.7-12.
22. RIGHETTONI, M.; TRICOLI, A.; PRATSINIS, S. Si: WO<sub>3</sub> sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis. In: *Analytical chemistry*. 2010, 82(9), pp.3581-3587.
23. GONG, J.; LI, Y.; HU, Z.; ZHOU, Z.; DENG, Y. Ultrasensitive NH<sub>3</sub> gas sensor from polyaniline nanograin enched TiO<sub>2</sub> fibers. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, 114(21), pp.9970-9974.
24. DU, N.; ZHANG, H.; CHEN, B.; WU, J.; MA, X.; LIU, Z.; ZHANG, Y.Q.; YANG, D.; HUANG, X.; TU, J. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes derived from Co<sub>4</sub> (CO)<sub>12</sub> clusters on carbon nanotube templates: a highly efficient material for Li-Battery applications. In: *Advanced Materials*. 2007, 19(24), pp.4505-4509.
25. QI, Q.; WANG, P.; ZHAO, J.; FENG, L.; ZHOU, L.; XUAN, R.; LIU, Y.; LI, G. SnO<sub>2</sub>



- nanoparticle-coated  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofibers with improved  $\text{NH}_3$  sensing properties. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, 194, pp.440-446.
26. LI, X.; LI, X.; LI, Z.; WANG, J.; ZHANG, J.  $\text{WS}_2$  nanoflakes based selective ammonia sensors at room temperature. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, 240, pp.273-277.
27. GAUTAM, M.; JAYATISSA, A. Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles. In: *Solid-State Electronics*. 2012, 78, pp.159-165.
28. DRMOSH, Q.; YAMANI, Z.; HENDI, A.; GONDAL, M.; MOQBEL, R.; SALEH, T.; KHAN, M. A novel approach to fabricating a ternary rGO/ZnO/Pt system for high-performance hydrogen sensor at low operating temperatures. In: *Applied Surface Science*. 2019, 464, pp.616-626. *On Chemical Sensors-IMCS*, 2018, p. 525.
29. YANG, S.; JIANG, C.; WEI, S. Gas sensing in 2D materials. In: *Applied Physics Reviews*. 2017, 4(2), p.021304.
30. DRMOSH, Q.; YAMANI, Z.; HENDI, A.; GONDAL, M.; MOQBEL, R. P1GS. 3-A low Temperature  $\text{H}_2$  Gas Sensor Based on Pt-loaded Reduced Graphene Oxide/ZnO Nanocomposites. In: *Proceedings IMCS*. 2018, pp.525-526.
31. DAI, Z.; LEE, C.; KIM, B.; KWAK, C.; YOON, J.; JEONG, H.; LEE, J. Honeycomb-like periodic porous  $\text{LaFeO}_3$  thin film chemiresistors with enhanced gas-sensing performances. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, 6(18), pp.16217-16226.
32. PARKINSON, G.S. Iron oxide surfaces. In: *Surface Science Reports*. 2016, 71(1), pp.272-365.
33. TEJA, A.; KOH, P. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. In: *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 2009, 55(1-2), pp.22-45.
34. LUPAN, O.; POSTICA, V.; WOLFF, N.; POLONSKYI, O.; DUPPEL, V.; KAIDAS, 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanowire. In: *Small*. 2017, 13(16), p.1602868.
35. FAN, S.; SRIVASTAVA, A.; DRAVID, V. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO. In: *Applied Physics Letters*. 2009, 95(14), p.142106.
36. SIEBERT, L.; WOLFF, N.; ABABII, N.; TERASA, M.; LUPAN, O.; VAHL, A.; DUPPEL, V.; QIU, H.; TIENKEN, M.; MIRABELLI, M.; SONTEA, V. 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, 70, p.104420.
37. GARCÍA-BETANCOURT, M.; JIMÉNEZ, S.; GONZÁLEZ-HODGES, A.; SALAZAR, Z.; ESCALANTE-GARCÍA, I.; APARICIO, J. Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water. In: *Trace Metals in the*

*Environment-New Approaches and Recent Advances*, IntechOpen, 2020.

38. YANG, B.; AKSAK, B.; LIN, Q.; SITTI, M. Compliant and low-cost humidity nanosensors using nanoporous polymer membranes. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(1), pp.254-262, 2006.

39. CHEN, X.; WONG, C.; YUAN, C.; ZHANG, G. Nanowire-based gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, pp.178-195, 2013.

40. LUPAN, O.; CRETU, V.; POSTICA, V.; AHMADI, M.; CUENYA, B.; CHOW, L.; TIGINYANU, I.; VIANA, B.; PAUपोर्टÉ, T.; ADELUNG, R. Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, pp.893-903, 2016.