

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**



Cu titlul 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**

Teză de doctor în științe inginerești

Conducător științific:

LUPAN Oleg  
doctor habilitat în tehnică,  
conferențiar universitar.  
05.27.01-Electronica corpului solid,  
microelectronică, nanoelectronică

Autor:

ABABII Nicolai

**CHIȘINĂU, 2022**

**© Ababii Nicolai, 2022**

## CUPRINS

ADNOTARE .....	5
ABSTRACT .....	6
АННОТАЦИЯ.....	7
LISTA ABREVIERILOR.....	8
INTRODUCERE .....	9
1. METODEDE ȘI TEHNICI DE OBȚINERE A NANOMATERIALELOR ȘI HETEROJONCTIUNILOR ÎN BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI .....	17
1.1. Nanomateriale și heterojoncțiuni 2D în baza peliculelor ultra-subțiri.....	17
1.2. Tehnologia imprimării 3D a oxizilor semiconductori și domeniile de aplicare .....	22
1.3. Detectarea gazelor/COV cu ajutorul heterojoncțiunilor pe bază de corp solid și stabilitatea la umiditatea relativă.....	24
1.4. Concluzii la capitolul 1 .....	27
2. METODEDE ȘI TEHNICI UTILIZATE LA OBȚINEREA ȘI CERCETAREA NANOMATERIALELOR OXIDICE ȘI HETEROJONCTIUNILOR.....	29
2.1. Metode și tehnici utilizate la caracterizarea proprietăților nanomaterialelor oxidice, heterostructurilor și a heterojoncțiunilor.....	29
2.2. Sinteza peliculelor de TiO <sub>2</sub> și Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prin metoda depunerii de straturi atomice și a TiO <sub>2</sub> și CuO/Cu <sub>2</sub> O prin pulverizare.....	32
2.3. Obținerea heterostructurilor non-planare de CuO/Cu <sub>2</sub> O și Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CuO/Cu <sub>2</sub> O imprimate 3D.....	37
2.4. Depunerea peliculelor nanostructurate de CuO și ZnO prin metoda sintezei chimice din soluții.....	39
3. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURILOR DE TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O ȘI EFECTUL FUNȚIONALIZĂRII LOR.....	42
3.1. Cercetarea proprietăților senzoriale ale peliculelor ultra-subțiri de TiO <sub>2</sub> și efectul funcționalizării cu metale nobile.....	42
3.2. Studiarea proprietăților senzoriale la H <sub>2</sub> și compuși organici volatili a heterostructurilor de TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O .....	50
3.3. Dirijarea selectivității senzorilor de gaz cu putere redusă pe baza heterostructurilor de TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O prin funcționalizare cu nanoparticule din metale nobile .....	63
3.4. Concluzii la capitolul 3 .....	76
4. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR HETEROSTRUCTURILOR NON-PLANARE DE Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CuO/Cu <sub>2</sub> O IMPRIMATE 3D .....	77

4.1. Heterostructuri non-planare de CuO/Cu <sub>2</sub> O/Cu imprimate 3D.....	77
4.2. Cercetarea proprietăților rețelelor de heterostructuri non-planare de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CuO/Cu <sub>2</sub> O imprimate 3D .....	85
4.3. Heterostructuri non-planare pe baza micro- și nanofirelor de CuO/Cu <sub>2</sub> O pentru dispozitivul senzor 3 – în – 1 .....	94
4.4. Concluzii la capitolul 4 .....	107
5. CERCETAREA HETEROSTRUCTURILOR DE CuO-Cu <sub>2</sub> O/ZnO:Al ȘI Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuO.....	108
5.1. Heterostructuri de CuO-Cu <sub>2</sub> O/ZnO:Al pentru detectarea compușilor organici volatili ...	108
5.2. Heterostructuri de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuO pentru aplicații de detectare a H <sub>2</sub> gazos în teste de respirație stabile la umiditatea relativă înaltă .....	119
5.3. Concluzii la capitolul 5 .....	133
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI .....	134
BIBLIOGRAFIE .....	137
ANEXA 1. Proprietățile morfologice, structurale și senzoriale ale peliculelor ultra-subțiri de TiO <sub>2</sub> obținute prin metoda depunerii straturilor atomice și pulverizare nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile .....	167
ANEXA 2. Proprietățile structurale și senzoriale ale heterostructurilor de CuO/Cu <sub>2</sub> O și TiO <sub>2</sub> /CuO/Cu <sub>2</sub> O și funcționalizarea lor.....	172
ANEXA 3. Proprietățile heterostructurilor non-planare de CuO/Cu <sub>2</sub> O și Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CuO/Cu <sub>2</sub> O imprimate 3D.....	179
ANEXA 4. Proprietățile heterostructurilor non-planare pe baza micro- și nanofirelor de CuO/Cu <sub>2</sub> O.....	182
ANEXA 5. Proprietățile heterostructurilor de CuO-Cu <sub>2</sub> O/ZnO:Al și Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuO stabile la umiditatea relativă înaltă .....	187
ANEXA 6. Implementarea rezultatelor științifice .....	195
MULȚUMIRI.....	198
Declarația privind asumarea răspunderii .....	199
CURRICULUM VITAE.....	200
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE-DIDACTICE LA TEMA TEZEI.....	203

## 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/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO, prin metode și tehnologii cost-eficiente; identificarea nanomaterialelor și heterostructurilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze (H<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și funcționalizarea lor; (ii) heterostructuri non-planare de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O imprimate 3D; (iii) heterostructuri de CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al; (iv) heterostructuri de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 TiO<sub>2</sub>, CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO. Pentru prima dată s-au obținut heterostructuri de CuO/Cu<sub>2</sub>O și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O 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 (H<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>, CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 inovaționale 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/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO, through cost-effective methods and technologies; identification of nanomaterials and heterostructures with sensitivity and selectivity to gases (H<sub>2</sub>) 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) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O films and their functionalization; (ii) 3D printed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O heterostructures; (iii) CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al heterostructures; (iv) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 TiO<sub>2</sub>, CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO nanomaterials and heterostructures. For the first time, heterostructures of CuO/Cu<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O 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 (H<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>, CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO, экономичными методами и технологиями; идентификация наноматериалов и гетеропереходов с чувствительностью и селективностью к газам (H<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O и их функционализации; (ii) 3D-печатные гетероструктуры Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O; (iii) гетероструктуры CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al; (iv) стабильные гетероструктуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 TiO<sub>2</sub>, CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO. Впервые были получены гетероструктуры CuO/Cu<sub>2</sub>O и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O 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 (H<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>, CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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.

## LISTA ABREVIERILOR

1-D – unidimensional

2-D – bidimensional

3-D – tridimensional

DIW – metoda scrierii directe a cernelii (Direct Ink Writing)

IoT – internetul lucrurilor (Internet of Things)

UV – ultraviolet

SEM – microscopia electronică cu scanare (Scanning Electron Microscopy)

XRD – difracția cu raze-X (X-ray diffraction)

TEM – microscopia electronică cu transmisie (Transmission Electron Microscopy)

HRTEM – microscopia electronică cu transmisie de rezoluție înaltă (High Resolution TEM)

SAED – difracția de electroni într-o arie selectă (Selected Area Electron Diffraction)

EDX – dispersia energiei razelor-X (Energy Dispersive X-ray Analysis)

XPS – spectroscopia fotoelectronică cu raze-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

DFT – metoda funcționalei de densitate (Density Functional Theory)

OMS – oxizi metalici semiconductori

ALD – depunerea straturilor atomice (Atomic Layer Deposition)

COV – compuși organici volatili

RH – umiditate relativă (Relative Humidity)

HAL – stratul de acumulare a golurilor (Hole Accumulation Layer)

EDL – strat de epuizare a electronilor (Electron Depletion Layer)

PED – difracția cu electroni de precesie (Precession Electron Diffraction)

$T_L$  – temperatura de lucru

MFC – controler de debit de masă (Mass Flow Controller)

RT – temperatura camerei (Room Temperature)

TA – tratament termic în sobă

RTA – procesarea termică rapidă (Rapid Thermal Processing)

SCS – sinteza chimică din soluții



## INTRODUCERE

**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 heterojuncțiunilor 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 cu pericol ridicat asupra sănătății umane, 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 heterojuncțiunile 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/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> 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 [7–9]. 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 [10–15]. O altă metodă este combinarea a două structuri de același tip a conductivității electrice cum ar fi  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  ( $n\text{-}n$ ) [16],  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  ( $p\text{-}p$ ) [17–20] sau de tip diferit ( $p\text{-}n$ )  $\text{CuO-TiO}_2$ ,  $\text{CuO-ZnO}$  [20–24], 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 [10,25–29]. 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 [30–39].

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 microscopic [40–44]. 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 ( $\text{H}_2$ ) 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  $\text{NH}_3$  și etanol ale peliculelor ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ .
- Modificarea selectivității la  $\text{H}_2$  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  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  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  $\text{CuO-Cu}_2\text{O/ZnO:Al}$  cu sensibilitate și selectivitate la vapori de *n*-butanol și a heterostructurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu sensibilitate și selectivitate la  $\text{H}_2$  gaz.
- Analiza fizico-chimică detaliată a peliculelor de  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  și heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  (funcționalizate cu nanoparticule din metale nobile (Au, Ag, Pd, Ag-Au și Ag-Pt)),  $\text{CuO-Cu}_2\text{O/ZnO:Al}$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  prin intermediul tehnicilor SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS.

**Noutatea științifică a rezultatelor cercetărilor** constă în dezvoltarea dispozitivelor de tip senzor cu o eficiență mai înaltă datorită implicării/formării heterojuncțiunilor și pe baza heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO-Cu}_2\text{O/ZnO:Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ , precum și obținerea în premieră a heterostructurilor de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO/Cu}_2\text{O}$  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  $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  permit obținerea stabilității în timp (105 zile) a performanțelor, datorită efectului de auto-curățare a peliculei de  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{H}_2$  gaz. Aceste rezultate elucidează relația importantă dintre performanța senzorilor și efectele sinergice ale nanomaterialelor combinate, printre care proprietățile catalitice și fenomenele de la interfața heterojuncțiunilor și heterostructurilor formate.

**Problema științifică de cercetare soluționată** constă în identificarea nanomaterialelor și heterojuncțiunilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze ( $\text{H}_2$ ) și compuși organici volatili

(acetonă, *n*-butanol, 2-propanol și etanol) și obținerea stabilității la umiditatea relativă după cum urmează: heterostructurile de CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO pentru detecția selectivă a vaporilor de *n*-butanol și H<sub>2</sub> 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 heterojuncțiunile elaborate, pe baza mecanismelor existente în literatură la moment. Conform studiilor, proprietățile catalitice la suprafață și fenomenele la interfața nanomaterialelor și heterojuncțiunilor 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 heterojuncțiunilor 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 heterojuncțiunilor din oxizii semiconductori elaborați.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în următoarele:

- Funcționalizarea peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> (prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule din Ag-Au);
- Depunerea peliculei ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu nanoparticule de Pd, Ag sau nanoaliaje de AgPt permite modificarea selectivității pentru H<sub>2</sub> și respectiv *n*-butanol, precum și reducerea puterii de consum de până la 1 nW;
- Imprimarea 3D a heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O permite elaborarea dispozitivelor pentru detectarea sensibilă și selectivă a vaporilor de acetonă (~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 microfîrului de cupru (diametru 30 μm) permite obținerea microcristalelor și nanofirelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub> (~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-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al și a hidrogenului gazos (~140%) în cazul heterostructurilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O 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 TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub> (cazul funcționalizării cu nanoparticule din Pd și domeniul temperaturilor de lucru de 150 °C – 300 °C);

3. Obținerea heterostructurilor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO/Cu<sub>2</sub>O 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-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al, datorită implicării în mecanismul de detectare a interfeței dintre oxizi CuO-Cu<sub>2</sub>O (tip *p*) și ZnO:Al (tip *n*);

5. Acoperirea nanostructurilor de CuO cu un strat ultra-subțire de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permit detectarea sensibilă și selectivă la H<sub>2</sub> gaz și obținerea stabilității față de umiditatea relativă ridicată, inclusiv în testele de respirație, datorită formării heterojoncțiunii între Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

**Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale Republicii Moldova:** Proiectul ”Instituțional 45inst-15.817.02.29A” – 1 (2015-2019); Proiectele ”STCU #5989 și STCU #6229” – 2 (2015-2017; 2017-2019); Proiectul ”Tineri Cercetători 17-TC-19.80012.50.04A” – 1 (2019); Proiectul ”NATO Science for Peace and Security Programme (SPS) G5634” – 1 (2019-2022).

**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 de bază al lucrării.**

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  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prin metoda depunerii straturilor atomice, precum și a  $\text{TiO}_2$  și  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  prin pulverizare; obținerea heterostructurilor non-planare de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Cu}_2\text{O}$  imprimate 3D; depunerea peliculelor nanostructurate de  $\text{CuO}$  și  $\text{ZnO}$  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 prezentate studii asupra cercetărilor posibilelor aplicații senzoriale ale peliculelor ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$ . La fel sunt reprezentate cercetările efectelor funcționalizării cu metale nobile și a grosimii asupra proprietăților senzoriale ale peliculelor ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$ . În cazul heterojoncțiunilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  au fost studiate proprietățile senzoriale la  $\text{H}_2$  gaz și compuși organici volatili (COV), precum și dirijarea selectivității senzorilor de gaz cu putere de consum redusă pe baza heterojoncțiunilor funcționalizate cu nanoparticule din Pd ( $\text{Pd/TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  selectiv la hidrogen), Ag sau AgPt ( $\text{Ag/TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  sau  $\text{AgPt/TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  selectiv la *n*-Butanol). Au fost efectuate calcule teoretice de tip DFT pentru simularea interacțiunii moleculelor de gaz/VOC cu interfața heterojoncțiunilor cu scopul de a înțelege mai detaliat fenomenele care au loc la interfața și suprafața acestora.

**Capitolul 4** se bazează pe elaborarea și studierea pe heterojoncțiunilor non-planare de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO/Cu}_2\text{O}$  imprimate 3D, în particular se cercetează proprietățile morfologice, vibraționale, chimice, structurale și senzoriale ale heterojoncțiunilor non-planare de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO/Cu}_2\text{O}$  și  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  imprimate 3D. Rezultatele obținute au demonstrat clar că aceste heterojoncțiuni sunt selective la vapori de acetonă cu concentrații de doar 1 ppm și funcționează cu un consum de putere redus la 0,26  $\mu\text{W}$ . La fel sunt studiate proprietățile heterojoncțiunilor non-planare pe baza micro- și nanofirelor de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  demonstrând posibilitatea detectării vaporilor de 2-propanol doar la temperatura camerei, iar a vaporilor de etanol în intervalul

temperaturilor de lucru de 150 - 200 °C, precum și a hidrogenului gazos în intervalul temperaturilor de lucru de 250 - 350 °C.

**Capitolul 5** este dedicat cercetării heterojoncțiunilor de tip *p-n*, CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al pentru detectarea compușilor organici volatili, precum și cercetării heterojoncțiunilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO pentru aplicații de detectare a gazelor H<sub>2</sub>, inclusiv în teste de respirație și surse de energie portabile. Astfel obținând o metodă foarte simplă și rentabilă pentru fabricarea heterojoncțiunilor de CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al cu selectivitate sporită la vaporii de *n*-butanol. Elaborarea heterojoncțiunilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO a permis obținerea stabilității excelente la umiditatea relativă cu un raport crescut în interferența H<sub>2</sub>/umiditate/sensibilitate și capacitatea de a detecta concentrații mici de hidrogen gazos, obținând un răspuns de ~27% la o concentrație de doar 1 ppm. Efectuarea calculelor DFT au relevat un comportament fundamental diferit între suprafețele de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CuO și CuO.

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



# 1. METODE ȘI TEHNICI DE OBTINERE A NANOMATERIALELOR ȘI HETEROJONCTIUNILOR ÎN BAZĂ DE OXIZI SEMICONDUCTORI

## 1.1. Nanomateriale și heterojoncțiuni 2D în baza peliculelor ultra-subțiri

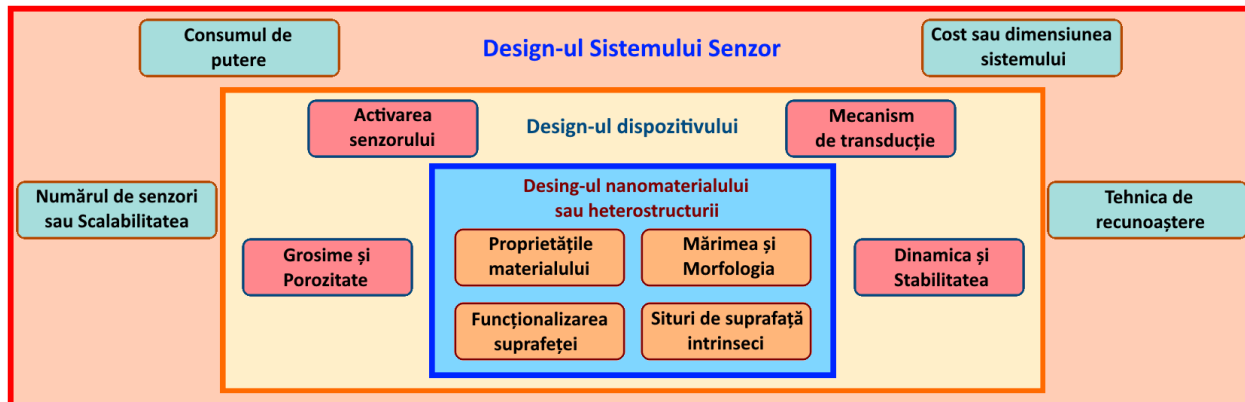
Nanomaterialele 2D stratificate ultra-subțiri au atras o atenție extraordinară în ultimii ani datorită proprietăților fizico-chimice dirijate și a gamei largi de aplicații în electronică, optoelectronică, senzori chimici, stocare a energiei, dispozitive de conversie etc. [45–50]. Nanomaterialele 2D și heterojoncțiunile lor sunt cercetate intens în ultimii ani pentru aplicații chimice și de biosensibilizare datorită raportului lor imens suprafață-volum, muchii active cu grosime atomică și proprietăți electrice dirijate. Heterostructurile nanomaterialelor 2D prezintă o fizică și o versatilitate de proprietăți absolut noi cu performanțe ridicate ale dispozitivului prin integrarea proprietăților la scară atomică ale materialelor individuale [51,52]. Unele dintre strategiile utile și abordările tehnice pentru reglarea proprietăților nanomaterialului 2D sunt controlul fazelor, crearea defectelor, doparea, alierea, mărimea și reglarea morfologiei etc. [50,53].

Diferite aspecte ale vieții cotidiene moderne necesită utilizarea senzorilor de vapori sau de gaz. Cromatografia cu gaz și spectroscopia sunt tehnici extrem de precise pentru detectarea gazelor și amestecurile lor. Cu toate acestea, astfel de abordări nu sunt convenabile pentru detectarea gazelor sau vaporilor pe câmpuri sau gospodărie casnică din cauza dimensiunilor, a costurilor ridicate, a prelevării extinse a datelor și a întreținerii [54,55]. În astfel de aplicații, măsurările de înaltă precizie ale concentrațiilor de gaz sau vapori joacă un rol de bază, scopul principal fiind de a indica rapid prezența gazelor nocive sau explozive pentru a indica un avertisment de depășire a concentrațiilor admisibile în mediul de utilizare. Astfel, în ultimele decenii, senzorii pe bază de oxizi metalici semiconductori (OMS) au atras un interes mai mare datorită dimensiunilor lor mai mici, costurilor, fiabilității și posibilității de a detecta diverse gaze inflamabile și toxice, compuși organici volatili (COV) sau doar pentru monitorizarea calității aerului din mediu [24,56–58].

Indiferent de spectrul larg de zone de aplicare posibile, selectivitatea și stabilitatea senzorilor pe bază de OMS rămân încă o provocare care necesită investigații suplimentare, dar oferă posibilitatea de a fi îmbunătățite prin utilizarea noilor dezvoltări în acest domeniu. Unele dintre aceste probleme au fost abordate prin studierea diferitor tipuri de oxizi, inclusiv pelicule subțiri și nanostructuri [11,59,60]. CuO, TiO<sub>2</sub>, ZnO și SnO<sub>2</sub> sunt printre cele mai investigate OMS pentru aplicații în senzori [11,30,60–63]. Datorită abundenței, proprietăților unice-fizice,

electrice și chimice, dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) sau peliculele subțiri de  $\text{TiO}_2$  sunt printre cele mai intens investigate nanomateriale din acest domeniu [31,60,63,64].

Din punct de vedere nanotehnologic, cuprul metalic (Cu) și oxizii săi au primit multă atenție datorită varietății de aplicații reale, în special, în domeniul noilor componente nanotehnologice pentru microelectronică [65–67]. Oxizii de cupru sunt oxizi semiconductori de tip  $p$  și pot fi obținuți în forme precum cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) și tenorite ( $\text{CuO}$ ), care depinde de starea de valență a cuprului. Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) este printre primii oxizi semiconductori folosiți în electronica în stare solidă [13,56,68]. Deși cuprite a fost în centrul a numeroase studii experimentale și teoretice [24,41,69–71], inclusiv proprietățile sale vibraționale și optice, proprietățile electronice ale  $\text{Cu}_2\text{O}$  continuă să provoace multe teme de discuții ale comunității științifice pentru a găsi răspunsuri. Pe măsură ce apar aplicațiile  $\text{Cu}_2\text{O}$  în nanoelectronică, fotovoltaică, electronică în stare solidă, biosenzorică și spintronică [65,67,72], precum și purificarea apelor uzate [66], înțelegerea la nivel atomic a structurii electronice a  $\text{Cu}_2\text{O}$  este importantă pentru a controla proprietățile sale și identificarea aplicațiilor viitoare în dispozitive sau nanodispozitive. În figura 1.1 este reprezentată ilustrația schematică a factorilor generali care influențează proprietățile sensorului de gaz pe bază de oxid de cupru la proiectarea nanomaterialelor, heterojuncțiunilor, a dispozitivelor și a senzorilor [73].



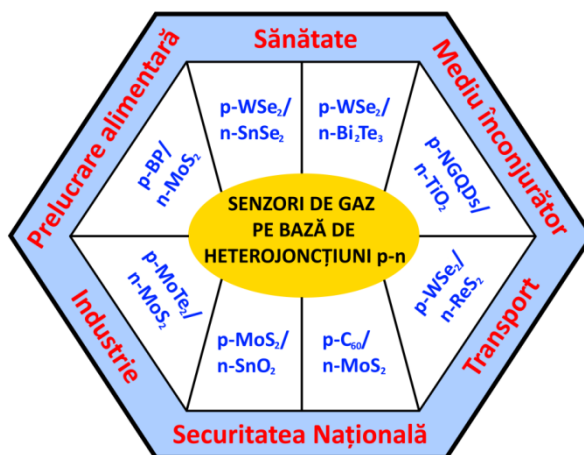
**Fig. 1.1. Ilustrația schematică a factorilor generali care influențează proprietățile sensorului de gaz pe bază de oxid de cupru la proiectarea nanomaterialelor, heterojuncțiunilor, a dispozitivelor și a senzorilor [73]**

$\text{CuO}$  are banda interzisă în intervalul 1,2 - 2,1 eV, cu proprietăți semiconductoare de tip  $p$  [70], cu potențial semnificativ pentru aplicații de detectare, în special în cazul utilizării fazelor cristaline mixte  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  [13,56].

O gamă largă de pelicule subțiri de oxizi metalici crescuți prin depunerea stratului atomic (ALD), precum și structurile de tip miez-înveliș sunt utilizate pentru aplicații senzoriale, inclusiv

detectarea luminii ultraviolete (UV) și a gazelor [74,75]. Deja au fost raportate straturi uniforme obținute prin metoda depunerii straturilor atomice (ALD) pentru a îmbunătăți proprietățile fotoelectrochimice ale dispozitivelor de detectare [76], ale senzorilor [77] și a celor care acționează ca o structură de bază pentru senzori [78], etc. Aceasta abordare prezintă o tehnologie care permite activarea manipulării suprafeței ridicate a nanotuburilor de  $\text{TiO}_2$  și interacțiunea sa fizică cu materialul principal al senzorului [77]. ALD este o tehnică atractivă și puternică datorită posibilității de a controla cu mare precizie grosimea peliculelor până la valori comparabile cu lungimea Debye (de la sub-nanometru la zeci de nanometri) și de a acoperi diverse forme de substraturi [74]. În acest caz, proprietățile de detectare sunt maximizate datorită implicării întregii regiuni active a materialului în procesul de detectare și controlului mai precis al fluxului de curent prin acesta, ceea ce este foarte benefic pentru aplicațiile de detectare a radiației UV și a gazelor [74,79].

Proprietăți diversificate eficiente sunt realizabile prin fabricarea heterojuncțiunilor de tip  $n-n$ ,  $n-p$  sau  $p-p$  a nanomaterialelor 2D. Conform afirmațiilor academicianului Alfiorov – laureat al Premiului Nobel, cercetările teoretice asupra heterojuncțiunilor de tip  $n-n$ ,  $p-p$  și  $p-n$  ale semiconductorilor apar din anii 1930 [80], iar în jurul anilor 1960 acestea sunt cercetate intensiv de comunitatea științifică pe plan mondial ca elemente de construcție foarte importante cu proprietăți îmbunătățite pentru mai multe dispozitive electronice, cum ar fi redresoare, celule solare, fotodetectori, diode emițătoare de lumină și senzori [81,82].



**Fig. 1.2. Ilustrarea schematică a domeniilor de aplicare a senzorilor de gaze pe bază de heterojuncțiuni  $p-n$  [50]**

Datorită noilor structuri atomice și cristaline, nanomaterialele 2D oferă o flexibilitate remarcabilă pentru a proiecta joncțiuni  $p-n$  cu performanțe superioare, ceea ce nu este posibil de realizat semiconductorii convenționali. De asemenea, datorită grosimii lor atomice la scară

nanometrică, concentrației purtătorilor de sarcină și a benzilor energetice ale heterojoncțiunii nanomaterialelor 2D, acestea pot fi reglate eficient pentru posibilele sale aplicații în dispozitive electronice de înaltă performanță [50]. În figura 1.2 este reprezentată ilustrarea schematică a domeniilor de aplicare a senzorilor de gaze pe bază de heterojoncțiuni  $p-n$  din diferite nanomateriale 2D [50].

Absorbanții UV anorganici, cum ar fi  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  și  $\text{CeO}_2$ , sunt utilizați în general în aplicații de protecție ultravioletă a diferitelor suprafețe [83,84], unde sunt necesare bariere cu nano-acoperire fizică eficiente pentru aplicații la temperaturi ridicate [85]. Depunerea nanopeliculelor de  $\text{TiO}_2$  sunt utilizate pe scară largă pentru a crește duritatea suprafeței și rezistența adezivului, să ofere protecție pe termen lung și la temperaturi ridicate împotriva coroziunii și pentru a îmbunătăți design-ul acoperirilor transparente ale suprafețelor autocurățate [84–87].

Detectarea selectivă a compușilor organici volatili (COV), care sunt clasificați ca vapori de pericol cu consecințe negative pe termen scurt și lung asupra mediului și sănătății umane [88], este prioritară în monitorizarea continuă a calității aerului din spații închise, care necesită, prin urmare, senzori fiabili. De asemenea, COV expirați prin respirație pot servi drept biomarkeri pentru a ajuta la identificarea sau monitorizarea neinvazivă a diferitelor boli sau maladii. De exemplu, expirarea acetonei indică asupra prezenței diabetului zaharat [40,41,89], în timp ce vapori expirați de izopren, toluen și acid acetic sunt semnale ale cancerului pulmonar [88,90,91], astfel testarea conținutului respirației este, prin urmare, o abordare foarte promițătoare pentru diagnosticarea neinvazivă a cancerului [92]. Analiza COV în respirația pacientului oferă o perspectivă asupra proceselor metabolice din anatomie/fiziologie care sunt modificate de bolile de bază [93,94], deși o impresie detaliată a căii metabolice care duce la aceste substanțe este încă în curs de investigare [92]. Astfel, pentru a elabora dispozitive capabile să depisteze acești COV din respirația umană, sunt necesare diverse abordări tehnologice, nanomateriale, heterostructuri și heterojoncțiuni în baza lor. Cercetătorii testează diverși semiconductori, inclusiv oxidici pentru a soluționa problema stringentă.

Pentru oxidul de cupru s-a constatat că suprafața (111), atât în simulări [71,95], cât și experimental [96], este cel mai stabil plan cristalografic (pentru cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) într-o serie de condiții diferite. Mai mult decât atât, planul aproape complementar ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) a fost observat ca fiind foarte proeminent în cristalele fazei de tenorite ( $\text{CuO}$ ) [97]. Deși mai puțin stabil decât alte plane, pentru faza de anatase ( $\text{TiO}_2$ ) planul (111) a fost raportat ca fiind unul dintre cel mai reactiv pentru aplicațiile fotocatalitice [98] și în evoluția  $\text{H}_2$  [99].

Cu toate acestea, creșterea acestor nanocompozite și heterostructuri trebuie să fie foarte specifică în ceea ce privește controlul fazei cristaline la nivel nanoscopic. Însa, heterojoncțiunile și heterostructurile dintre diferite nanocristale de oxid semiconductor, în special pe baza peliculelor ultra-subțiri cu faze mixte, pot îmbunătăți caracteristicile senzorilor de gaz/COV datorită mecanismului lor unic de detectare [24,65,100,101]. Caracteristicile specifice ale heterojoncțiunilor și heterostructurilor în compozite multi-stratificate nanocristaline sunt cruciale pentru a controla caracteristicile de detectare a gazului, adică selectivitatea și răspunsul senzorului la gaz, ca rezultat al suprafeței superioare și a fenomenelor de interfață [24,56]. O lucrare realizată de Brattain și Bardeen [69] a raportat că adsorbția gazelor pe suprafețele semiconductoare produce o schimbare a conductanței sale electrice [69], care a contribuit la dezvoltarea în continuare a industriei senzorilor bazată pe electronica în stare solidă.

În acest context, funcționalizarea cu nanoparticule de metale nobile (de ex. Ag, Pt, Au etc. sau nanoaliaje ale acestora, de ex: AgPt, etc.) a peliculelor de TiO<sub>2</sub> ultra-subțiri obținute prin metoda ALD pentru aplicații senzoriale au fost mai puțin raportate în literatura de specialitate [74]. Oxizii semiconductori, în special TiO<sub>2</sub>, funcționalizați cu nanoparticule de Au dispersate prezintă un interes deosebit datorită activității extraordinare ridicate pentru arderea catalitică, reducerea oxizilor de azot și creșterea performanțelor fotocatalitice, în special sub influența iradierii UV [102,103].

Nanomaterialele funcționale, inclusiv heterojoncțiunile în baza oxizilor semiconductori cu performanțe dirijate, sunt o parte esențială a majorității dispozitivelor bazate pe semiconductori. Cu toate acestea, sintetizarea acestor nanocompozite trebuie să fie foarte specifică în ceea ce privește funcționalizarea și controlul fazelor la nivel nanoscopic. Studiile privind funcționalizarea pe bază de fază gazoasă a nanostructurilor de oxid semiconductor cu nanoparticule nobile de exemplu, Au, Pt, Ag sau nanoaliaje ale acestora AgAu și AgPt, subliniază versatilitatea acestei abordări [37,104].

O creștere semnificativă a sensibilității cu un factor de ~60 și selectivitate pentru 200 ppm de vapori de etanol a fost realizată în urma funcționalizării suprafeței utilizând nanoparticule de AgO/Ag pe peliculele de ZnO:Fe columnare [24]. Calculele pe baza mecanicii cuantice au confirmat că grupurile (AgO)<sub>5</sub> modifică chimia suprafeței oxidului de zinc dopat cu Fe spre detectarea etanolului [24]. Wang și colab. [105] au constatat că nanofolii tetragonale de SnO<sub>2</sub> funcționalizate cu o cantitate optimă de 3 mol% de nanoparticule de NiO majorează de 5 ori răspunsul la 100 ppm de etanol la temperatura de lucru (T<sub>L</sub>) de 260 °C, comparativ cu senzorul cu nanofolii pure de SnO<sub>2</sub>. Aceste descoperiri au fost atribuite formării unei joncțiuni

p-n între nanoparticulele NiO și nanofoliile de SnO<sub>2</sub> [105]. Din cauza nepotrivirii rețelelor introduse de depunerea straturilor subțiri de pelicule de CuO( $\bar{1}11$ ) și TiO<sub>2</sub>(111) pe substratul de suprafață Cu<sub>2</sub>O(111) cu simetrie hexagonală, aceasta este o heterojoncțiune stabilă termodinamic [12,19]. Mai mult, funcționalizarea suprafeței folosind nanoparticule de metale nobile și aliajele acestora au fost folosite anterior cu succes pentru a fabrica senzori extrem de selectivi și sensibili către anumite molecule de COV [32]. Agregatele de dimensiuni nanometrice ale grupurilor de puncte cuantice (QD) ale dioxidului de titan (TiO<sub>2</sub>) au fost pregătite cu succes de Liu și colab., care au observat că funcționalizarea cu Ag a dus la un răspuns de 6 ori mai mare la 10-100 ppm de NH<sub>3</sub> la temperatura camerei [106]. Im și colab. au constatat că un senzor de toluen cu o sensibilitate de 10 ppm poate fi fabricat prin adaptarea dimensiunii și morfologiei nanofibrelor de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funcționalizate cu Pt care au prezentat un răspuns îmbunătățit al gazului de 1,54, comparativ cu valoarea de 1,15 pentru nanofibra pură de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [107]. Kolmakov și colab. au observat o îmbunătățire dramatică a performanței de detectare a unui singur nanofir de SnO<sub>2</sub> la sensibilizarea cu Pd, care a fost atribuită efectului combinat al oxigenului atomic format catalitic pe suprafața particulelor de Pd care migrează pe oxidul de staniu și efectul invers din spate în care oxigenul molecular slab legat migrează către Pd și este disociat catalitic [108]. Barsan și colab. a explicat mecanismele fundamentale de detectare a gazelor pentru materialele semiconductoare dopate și decorate pe bază de oxid [109].

Un bun exemplu pentru necesitatea unor senzori de gaz fiabili este detectarea vaporilor de *n*-butanol, care este un compus volatil stimulant și sedativ, utilizat pe scară largă ca solvent și agent de extracție a intermediarilor de sinteză organică [110]. Cu toate acestea, expunerea la vapori de *n*-butanol are efecte negative asupra sănătății umane și poate provoca simptome precum amețeli, dureri de cap, somnolență și dermatită [37,110,111]. Metoda tradițională și cea mai obișnuită pentru detectarea *n*-butanolului este cromatografia gazoasă [110,112], care este o tehnică complicată, consumatoare de timp și foarte costisitoare. Tendința actuală de a dezvolta senzori de gaz în stare solidă cu consum de putere redus, a condus la utilizarea semiconductorilor de oxizi metalici ce sunt materiale excelente pentru a fabrica senzori de *n*-butanol foarte sensibili, selectivi și fiabili [24,110,113].

## **1.2. Tehnologia imprimării 3D a oxizilor semiconductori și domeniile de aplicare**

Recent, imprimarea tridimensională (3D) a atras o atenție sporită pentru fabricarea diferitelor componente 3D [114,115]. Imprimarea 3D are un domeniu de aplicații foarte vast, cum ar fi: în domeniul aerospațial [116], medical [40,41,117], compozite matriciale [118],

industria de modă [119], arhitectură [120], educație [121], senzori [40,41,122,123] și electronică [44,124], iar unul din cel mai important domeniu este fabricarea microstructurilor funcționale sau chiar a dispozitivelor datorită tehnologiei sale low-cost și a procesării ușoare [114]. În această privință, senzorii imprimați 3D au câștigat o atenție semnificativă, datorită posibilităților noi de proiectare, de exemplu pentru senzori inovatori [123] sau componente electronice complete [125]. Tehnologia scrierii directe a cernelii (DIW) nu necesită fotolitografie și nici expunere la procese ultraviolete (UV) sau de gravare, ceea ce permite tipărirea unor modele funcționale complexe direct pe platformele de senzori, precum și reducerea costului final al senzorilor fabricați [42].

Materialele multifuncționale, inclusiv oxizii semiconductori atât cu conductibilitatea de tip  $n$  cât și de tip  $p$ , cu proprietăți dirijate, sunt foarte solicitate în majoritatea dispozitivelor pe bază de semiconductori. Producerea unor astfel de materiale hibride este totuși solicitată în ceea ce privește controlul formei și al mărimii la nivel microscopic. Tehnicile standard includ depunerea în vid, controlul formei în 2D printr-o multitudine de tehnici de microfabricare, toate necesitând o tehnologie costisitoare și consumatoare de energie în cameră curată. Este necesară o abordare tehnologică mai simplă pentru a produce sisteme hibride în toate cele trei dimensiuni spațiale, precum și geometrii extrem de complexe. Tehnologia scrierii directe a cernelii (DIW), un subgrup de fabricație aditivă, cunoscut și sub denumirea de imprimare 3D, permite fabricarea eficientă în timp și cost-efectivă a structurilor și sistemelor de ultimă generație cu diferite niveluri de complexitate pentru aplicații din multe domenii tehnologice majore [114,115,126,127]. Astfel de aplicații variază de la dispozitive biomedicale, piese mecanice și funcționale, până la aplicații electronice și de senzori [115,126,128]. Ca o direcție importantă, electronica imprimată 3D variază de la electronica complet integrată până la aplicații cu senzori, de ex. pentru a fi utilizat în domeniul analizei respirației pentru a diagnostica și monitoriza diabetul zaharat [129,130], sau senzorii de tensiune [43]. Acest lucru este valabil în special pentru DIW, unde cernelile optimizate reologic pot fi combinate cu micro- și nanoparticule pentru a obține funcționalități specifice. Aceste sisteme pot chiar să depășească tehnicile clasice de microfabricare [41,43], eliminând necesitatea tehnologiei a camerei curate, cum ar fi fotolitografia, expunerea la radiații ultraviolete sau procese sofisticate de gravare.

Posibili candidați pentru a detecta vapori de acetonă includ ZnO, oxidul de fier și nanostructurile cu oxid de cupru cu o singură componentă [5,38,41,131], dar oxizii micști ai cuprului și ai fierului nu au fost studiați până în prezent. Proprietățile lor chimice și fizice, în

special legate de fenomene de la interfețe, pot fi îmbunătățite prin formarea unor structuri hibride de oxizi semiconductori de tip  $p$  și  $n$ .

### **1.3. Detectarea gazelor/COV cu ajutorul heterojoncțiunilor pe bază de corp solid și stabilitatea la umiditatea relativă**

Compușii organici volatili (COV) contribuie în mod semnificativ ca poluanți gazoși și smog pe zonele urbanizate care provin din gazele de eșapament, evaporarea produselor petroliere și utilizarea pe scară largă a solvenților organici în viața de zi cu zi [132,133]. COV se găsesc într-o mare varietate de produse de larg consum, inclusiv cernelile de tipărire, cosmetică, vopsele pe bază de solvent, solvenți organici și produse petroliere [132,133]. Majoritatea COV sunt esențiale pentru anumite reacții fotochimice, dar pot crea produse dăunătoare sau chiar toxice pentru om și pot duce la perturbarea echilibrului biosferei, poluării aerului și a smog-ului [132–134]. În plus, COV pot provoca probleme grave de sănătate, deoarece unele dintre ele prezintă proprietăți cancerigene, toxice, mutagene sau neurotoxice [133] sau datorită caracterului lor mirositor pot deteriora calitatea aerului [135]. Senzorii de gaze pe bază de corp solid pot detecta COV cu o selectivitate ridicată, ceea ce este foarte benefic [22]. Formarea heterojoncțiunilor  $p-n$  este cunoscută a fi o metodă foarte eficientă pentru îmbunătățirea proprietăților de detectare a gazelor pentru senzori. Morris și colab., au raportat o revizuire excelentă și amplă a progreselor recente în domeniul detectării gazelor folosind nano-heterojoncțiuni pe bază de oxizi [46]. Formarea heterojoncțiunilor poate ajuta la eliminarea dezavantajelor nanostructurilor de oxizi metalici, cum ar fi selectivitatea slabă între gaze, care este cunoscută a fi o problemă majoră a senzorilor pe bază de oxid de metal, deoarece un singur senzor pe bază de material nu poate identifica în mod corespunzător o specie gazoasă specifică [46]. Astfel se induce necesitatea elaborării și studiului heterojoncțiunilor pe bază de oxizi semiconductori pentru a obține performante mai bune sau chiar noi.

Principalul avantaj al structurilor CuO și ZnO este non-toxicitatea și abundența mare de cupru și zinc în natură [136]. Heterojoncțiunile ZnO/CuO/substrat și CuO/ZnO/substrat au fost sintetizate prin multe metode, incluzând oxidarea termică a prafurilor mixte, creșterea hidrotermală, electrospinning, abordări asistate de plasmă, precum și contactarea mecanică simplă a plăcilor de ZnO și CuO [136]. Cu toate acestea, proprietățile de detectare a gazelor a heterojoncțiunilor de CuO/ZnO au fost foarte puțin studiate la diferii vapori de COV [137].

O varietate de oxizi metalici semiconductori (OMS) cu diferite compoziții sunt fabricate în pelicule subțiri nanocristaline, fie pentru dispozitive de detectare a gazului, fie ca straturi



active pentru aplicații de detectare pe bază de rezistență chimică. O cantitate semnificativă de rezultate a fost comunicată cu privire la caracteristicile, structura și performanța structurilor senzorilor compuși din diferite materiale OMS [46,100,138]. Cu toate acestea, sensibilitatea aproape a tuturor senzorilor conductometrici la vaporii de apă [12,139] este una dintre provocările majore pentru aplicarea lor practică. Umiditatea din mediul gazelor testate sau mediu ambiant duce la scăderea sau dispariția răspunsului, precum și la erori fatale în senzorii OMS [140]. Astfel necesitatea obținerii senzorilor de gaze/COV cu stabilitate la umiditatea relativă este foarte importantă, iar heterojuncțiunile în baza oxizilor semiconductori permit obținerea acestor performanțe.

Pentru a reduce efectul umidității și apei din mediul gazelor testate sau din atmosferă asupra performanței senzorului, se utilizează materiale adiționale, depuse pe suprafața senzorului, de ex. pelicule ultra-subțiri, pelicule organometalice [8], compuși metalici-organici pe bază de imidazolat zeolitic [141] sau pulbere de dioxid de staniu prin descărcare prin scânteie [142]. Konvalina și Haick au raportat influența umidității relative asupra senzorilor chimici pe bază de micro-nano-particule în scopuri reale și importanța compensării umidității [143]. Garg și colab. au raportat că deriva pe termen lung a caracteristicilor rezistențelor chimice bazate pe nanoparticule cu mono-strat de metal din Au poate fi redusă prin acoperirea lor cu o cantitate mare de mercaptan, încetinind astfel procesul de oxidare la suprafață [144]. Javey și colab. au raportat o abordare pentru eliminarea efectelor răspunsului/sensibilității la umiditatea relativă (RH) pentru tranzistoarele cu efect de câmp sensibile la substanțe chimice prin utilizarea microîncălzitoarelor [145].

Monitorizarea continuă a diferitelor specii biologice și gazoase care conțin umiditate în împrejurimile lor este de o importanță sporită datorită emisiilor nocive, testelor de respirație și poluării mediului, dar este încă dificilă pentru o implementare reală a senzorilor. De exemplu, testele de respirație cu hidrogen gazos sunt dezvoltate pentru a investiga fiziopatologia bolilor gastrointestinale sau a tulburărilor intestinale [146]. Este bine cunoscut faptul că bacteriile intestinale produc  $H_2$  gaz la fermentarea carbohidraților, cel mai frecvent lactuloză la un pacient cu creștere excesivă a bacteriilor din intestinul subțire [147]. Bacteriile din intestin pot face acest lucru numai dacă carbohidrații din dietă nu sunt absorbiți în intestinul subțire și rămân ca material nedigerat pe măsură ce tranzitează de-a lungul tractului digestiv către intestinul gros. Astfel, testele de respirație imune la umiditatea relativă (RH) din atmosfera expirată de pacient pot ajuta în mod semnificativ la depășirea provocărilor actuale și la dezvoltarea de noi dispozitive portabile pentru aplicații biomedicale, deoarece structurile existente de testare a

respirației prezintă mai multe provocări datorită efectului RH pe semnal. Evaluările adecvate și convenabile ale testelor de diagnostic pot crește costurile asistenței medicale și pot crește specificitatea îngrijirii pentru pacient [148]. Calitatea informațiilor reale primite de la testele de diagnostic poate fi îmbunătățită dacă metodologia și abordarea dezvoltării testelor îndeplinesc toate standardele legate de calitate [148]. În acest context, cele mai importante calități ale senzorilor de hidrogen gazos pe bază de oxizi metalici semiconductori sunt sensibilitatea gazului, răspunsul la gaz, timpii de răspuns și recuperare, temperatura de lucru, stabilitatea temperaturii și, în special, selectivitatea. Toate aceste caracteristici sunt investigate și îmbunătățite pe larg în dezvoltarea de noi materiale [33]. De exemplu, se știe că adsorbția moleculelor de H<sub>2</sub>O pe suprafețele de oxizi metalici semiconductori va reduce răspunsul la gazul H<sub>2</sub> [33,36,149]. În cercetările din literatură [12], a fost demonstrat efectul umidității relative asupra răspunsului peliculelor nanostructurate asupra oxidului de cupru dopat cu Zn. Mai mult, Hübner și colab. [139] au demonstrat efectul umidității asupra detectării CO pe baza peliculelor groase de CuO. Cu toate acestea, o investigație suplimentară este esențială pentru a crește stabilitatea și pentru a reduce interferența umidității relative cu semnalul de bază și pentru a spori funcționarea fiabilă pe termen lung a dispozitivului, deoarece RH afectează semnificativ performanțele senzorilor. Este important de reținut că umiditatea relativă este principala cauză a lipsei de performanță a senzorilor OMS. Chiar și la valori foarte scăzute ale RH, majoritatea senzorilor OMS sunt puternic afectați, după cum au raportat Wicker și colab. Aici, rezistența senzorului este deja afectată la RH scăzut de chiar 0,1% [150] și, odată cu creșterea RH, răspunsul senzorului este afectat și mai mult [150,151]. Astfel, se fac multe eforturi la nivel mondial pentru a reduce influența RH în mediul de testare ca factor major pentru îmbunătățirea calității senzorului de hidrogen în testele de respirație, în special de către senzorii pe bază de oxizi semiconductori [33]. Reacția de suprafață dintre speciile de oxigen adsorbit și H<sub>2</sub>O va reduce rezistența electrică de bază a materialului de detectare, reducând astfel valoarea răspunsului la gaz [33]. În plus, moleculele de H<sub>2</sub>O adsorbite pe suprafața oxidului semiconductor vor bloca siturile active de la suprafață, reducând astfel răspunsul la gaz și mai mult. În plus față de aceste considerații, RH influențează performanța de detectare a materialelor oxidice în ceea ce privește stabilitatea și fiabilitatea senzorului [15], deoarece afectează repetabilitatea performanței de detectare.

Un alt aspect important de luat în considerare sunt „găturile” dintre ”boabele” de cristal, dimensiunile și limitele acestora, împreună cu defectele de suprafață care se pot modifica în timpul funcționării pe termen lung la temperaturi ridicate, ducând la o variație a răspunsului H<sub>2</sub> în aceleași condiții și la o stabilitate scăzută a senzorului [152]. Prin urmare, protecția peliculei

de detectare cu un strat suplimentar de oxid subțire utilizând o depunere cu un raport de aspect ridicat, de ex. prin depunerea straturilor atomare (ALD) a unui alt oxid deasupra ca un strat ultra-subțire, ar contribui la rezolvarea acestei probleme. În ALD, impulsuri alternative de vapori ai precursorilor chimici sunt injectați pe suprafața probelor care formează un singur strat atomic în fiecare ciclu. În plus, această metodă permite controlul precis al grosimii peliculei la scara nanometrică. În consecință, se crește o peliculă uniformă, fără găuri, care acționează ca o barieră împotriva vaporilor de apă și a oxigenului. Astfel, influența umidității asupra răspunsului la gazul  $H_2$  ar trebui eliminată, fie prin proiectarea materialelor (structura suprafeței și controlul fațetelor) [153] prin explorarea diferitelor structuri ale dispozitivului, fie prin inducerea unei compensări a umidității la răspunsul/sensibilitatea în timpul conducerii prin circuit, care ar putea deteriora aplicațiile practice ale senzorilor pe bază de oxid.

#### 1.4. Concluzii la capitolul 1

În urma analizei literaturii în domeniul nanomaterialelor oxidice, heterostructurilor și heterojuncțiunilor, precum și sistematizării celor expuse mai sus se poate de menționat că:

1. Nanostructurile 2D și 3D în baza oxizilor semiconductori sunt materiale excelente pentru utilizarea lor în diferite domenii cum ar fi: electronică, optoelectronică, senzori chimici, stocare a energiei, dispozitive de conversie etc, datorită proprietăților fizico-chimice dirijate ale acestora. Însă, pe lângă toate acestea o provocare care necesită investigații la utilizarea ca senzori este selectivitatea și stabilitatea acestora. În consecință apare necesitatea de a îmbunătăți proprietățile nanomaterialelor prin diferite abordări și metode.
2. Obținerea proprietăților diversificate interesante care ar face față provocărilor sunt realizabile prin fabricarea heterostructurilor, heterojuncțiunilor pe baza oxizilor semiconductori de tip  $n-n$ ,  $n-p$  sau  $p-p$  a nanomaterialelor 2D. Datorită structurilor atomice și cristaline noi, nanomaterialele 2D oferă o flexibilitate remarcabilă pentru a proiecta joncțiuni  $p-n$  cu performanțe superioare, ceea ce nu este posibil cu semiconductorii convenționali. Heterojuncțiunile și heterostructurile dintre diferite nanocristale de oxid semiconductor, în special pe baza peliculelor ultra-subțiri cu faze mixte, pot îmbunătăți caracteristicile senzorilor de gaz datorită mecanismului lor unic de detectare.
3. Funcționalizarea nanomaterialelor și heterostructurilor cu nanoparticule din metale nobile sau nanoaliajele acestora ar fi o abordare excelentă de îmbunătățire a proprietăților

acestora sau obținerea altora absolut noi, datorită efectelor care au loc la suprafață și a inducerii mecanismelor adăugătoare la detectarea unor anumite gaze sau COV.

4. Tehnologia imprimării tridimensionale (3D) deschide o nouă eră pentru obținerea și dezvoltarea noilor nanomateriale și heterojonțiuni cu proprietăți îmbunătățite, noi sau chiar unice, cu o aplicabilitate destul de vastă așa ca domeniile: aerospațial, medicină, compozite matriciale, industria de modă, arhitectură, educație, senzori și electronică.
5. Detectarea gazelor și COV este extrem de necesară datorită posibilității utilizării acestora în investigații medicale non-invazive, dar și în teste a varietății de produse de larg consum, inclusiv cerneluri de tipărire, vopsele pe bază de solvent, solvenți organici și produse petroliere. Astfel, utilizarea heterojonțiunilor, heterostructurilor ar permite detectarea acestor gaze și COV, dar și stabilitate la umiditatea relativă ridicată, precum și detectarea concentrațiilor de ordinul unităților de ppm.

## 2. METODE ȘI TEHNICI UTILIZATE LA OBTINEREA ȘI CERCETAREA NANOMATERIALELOR OXIDICE ȘI HETEROJONCTIUNILOR

### 2.1. Metode și tehnici utilizate la caracterizarea proprietăților nanomaterialelor oxidice, heterostructurilor și a heterojonctiunilor

În teza dată au fost utilizate cele mai performante tehnologii, metode, instalații și echipamente pentru studierea nanomaterialelor, heterostructurilor și heterojonctiunilor, precum sinteza chimică din soluții (SCS), depunerea straturilor atomice (ALD), pulverizare și imprimarea 3D urmate de tratamente termice convenționale sau rapide (RTA) în aer pentru obținerea nanomaterialelor și heterojonctiunilor; 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; 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; calcule ale teoriei funcționale în combinație cu calcule computaționale de tip DFT, pentru înțelegerea efectelor și fenomenelor care au loc la suprafața și interfața heterojonctiunilor din oxizi semiconductori; regulatoare pre-calibrate pentru măsurarea și controlul concentrației de gaz țintă; unitate sursă-măsurator programabil controlat de calculator prin intermediul unei interfețe grafice realizate în LabView pentru caracterizările electrice și senzoriale.

Morfologia nanomaterialelor și heterojonctiunilor a fost investigată utilizând microscopia electronică cu scanare (SEM), și anume cu ajutorul dispozitivului REM-ZEISS la o tensiune de 7 kV și un current de 10  $\mu$ A, iar compoziția chimică a fost măsurată folosind dispersia energiei razelor-X (EDX) [154]. Pentru investigarea de suprafață a nanomaterialelor și heterojonctiunilor au fost efectuate măsurările micro-Raman utilizând un spectrometru Raman WITec Alpha300 RA, calibrat cu ajutorul unui substrat de siliciu la 22 °C. Ca sursă de excitare a fost utilizat un laser Nd-YAG cu lungimea de undă de 532 nm [6]. Spectroscopia micro-Raman reprezintă o metodă efektivă pentru a studia rapid și non-distructiv incorporarea ionilor sau defectelor în urma dopării nanomaterialelor sau heterojonctiunilor [24]. Datorită acestei metode poate fi confirmată prezența mai multor faze cristaline într-un anumit nanomaterial oxidic sau heterojonctiune demonstrând calitatea cristalelor de oxid semiconductor dopat sau ne-dopat, la fel și obținerea heterojonctiunilor sau heterostructurilor.

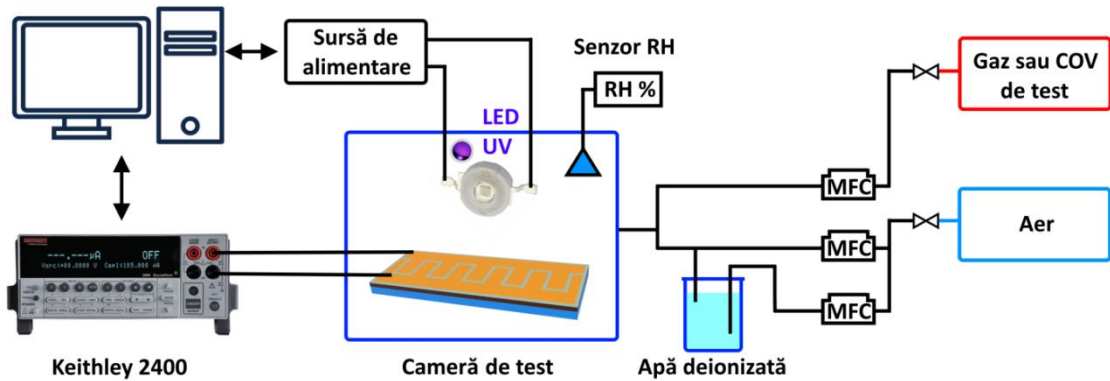
Pentru analiza proprietăților structurale s-a utilizat tehnica XRD (difracția cu raze-X), și anume un instrument Seifert 3000 TT operat la o tensiune de 40 kV și un current de 40 mA [40]. În calitate de sursă de iradiere cu raze X a fost folosit  $\text{CuK}\alpha_1$  monocromatizat cu o lungime de undă  $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$  [40]. Date privind stoichiometria și compoziția chimică a nanomaterialelor și heterojonțiunilor au fost măsurate utilizând spectroscopia fotoelectronică cu raze-X (XPS) cu ajutorul instrumentului Omicron Nano-Technology GmbH cu un anod din Al (puterea de 240 W) [37]. După colectarea spectrelor experimentale, au fost încărcate cele documentate și calibrate prin stabilirea liniei C-1s de carbon alifatic la valoarea de referință de 284,5 eV [155]. Pentru evaluare, a fost utilizat software-ul CasaXPS (versiunea 2.3.16). Pentru a efectua caracterizarea proprietăților optice ale probelor, a fost utilizat un spectrofotometru Varian Cary 5000, unde s-a folosit sfera integratoare, asigurând valorile lungimii de undă între 300 și 2500 nm [27].

Investigații structurale detaliate în spațiul real și reciproc prin microscopie electronică cu transmisie (TEM) au fost efectuate pe trei microscopie: (1) Un microscop Philips CM 30 ST (echipat cu un catod termionic  $\text{LaB}_6$  operat la tensiunea de 300 kV) pentru rezoluție înaltă (HR) TEM și studiile de difracție electronică (ED), echipate cu un dispozitiv cu stea rotitoare care permite analiza de precesiune (P)ED. Se știe că modelele PED înregistrate pe probe subțiri suprimă foarte bine împrăștierea multiplă [156]; (2) pentru HRTEM s-a utilizat un FEI Tecnai F30 G<sup>2</sup> STwin (echipat cu un catod FEG operat la tensiunea de 300 kV) și (3) un JEOL JEM-2100 (echipat cu un catod termionic  $\text{LaB}_6$  operat la tensiunea de 200 kV) echipat cu un suport pentru tomografie pentru experimente de înclinare cu unghi mare.

Toate cercetările electrice și senzoriale au fost efectuate folosind metoda de măsurare cu două puncte. Caracteristicile de detectare a gazelor au fost obținute utilizând în calitate de sursă și dispozitiv de măsurare – Keithley 2400, care reprezintă cinci instrumente într-unul cu o viteză de 2000 citiri/secundă la 4½ și anume: sursă de current și tensiune, măsurarea curentului, tensiunii și a rezistenței. Datorită proprietăților acestui dispozitiv de a obține tensiuni de alimentare cu o precizie foarte înaltă, având un interval al tensiunii de la -200 V până la +200 V cu rezoluția de la 5  $\mu\text{V}$  la 5 mV (în limitele de la 200 mV la 200 V), iar a curentului de la 10 pA până la 10  $\mu\text{A}$  cu rezoluția de la 1  $\mu\text{A}$  la 1 A, respectiv. Obținerea și stocarea datelor experimentale a fost efectuată prin intermediul software-ului LabView (de la National Instruments).

Măsurările senzoriale la radiația ultravioletă (UV) au fost realizate cu ajutorul dispozitivului Keithley 2400 în condiții de întuneric. Ca sursă de radiație UV s-a utilizat un LED cu lungimea de undă  $\lambda=365 \text{ nm}$  cu intensitatea de  $\approx 10 - 40 \text{ mW/cm}^2$  (Labino AB, Sweden).

Sursa de radiație UV a fost conectată la instalația care permite setarea duratei de impuls cu radiație UV, numărul de impulsuri, frecvența de iluminare, precum și reglarea distanței sursei de la proba cercetată. Schema bloc a instalației este reprezentată în figura 2.1. Răspunsurile la radiația UV au fost calculate folosind expresia  $((I_{UV}-I_{\text{întuneric}})/I_{\text{întuneric}})*100\%$  sau  $S = (I_{UV}/I_{\text{întuneric}})$ , unde  $I_{UV}$  este curentul la iluminare cu radiație UV, iar  $I_{\text{întuneric}}$  este curentul de întuneric.



**Fig. 2.1. Schema bloc a instalației de măsurare a senzorilor la radiație UV și gaze/COV**

În cazul cercetării senzorilor la radiația UV, timpii de răspuns/recuperare au fost evaluați utilizând aproximația bi-exponențială [25]:

$$I(t) = I_{\text{întuneric}} + A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{r1}}}\right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{r2}}}\right), \quad (2.1)$$

$$I(t) = I_{\text{întuneric}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_{d1}}} + A_4 e^{-\frac{t}{\tau_{d2}}}, \quad (2.2)$$

unde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  și  $A_4$  sunt constante, iar  $\tau_{r1}$ ,  $\tau_{r2}$ , sunt constantele de timp la creșterea fotocurentului și  $\tau_{d1}$ ,  $\tau_{d2}$  constantele de timp la descreșterea fotocurentului.

Caracteristicile de detectare pentru testarea gazelor și compușilor organici volatili au fost obținute cu ajutorul instalației prezentate schematic în figura 2.1, conectând senzorii pe bază de heterostructuri la dispozitivul Keithley 2400 prin intermediul electrozilor de aur. Dispozitivul de măsurare este legat de un set cu flux de gaz, așa cum este prezentat în figura 2.1 [15,33,157]. Răspunsurile ( $R$ ) la gaze și compuși organici volatili au fost definite în conformitate cu expresia  $((R_{\text{gaz}}-R_{\text{aer}})/R_{\text{aer}}) \cdot 100$ , având  $R_{\text{aer}}$  și  $R_{\text{gaz}}$  ca rezistențele electrice ale heterostructurii atunci când sunt plasate sub atmosferă ambiantă ( $R_{\text{aer}}$ ) și expuse gazului sau compușilor organici volatili de testare ( $R_{\text{gaz}}$ ), respectiv. În timp ce se variază în mod controlat temperatura de lucru ( $T_L$ ), compușii organici volatili (COV) și gazele au fost folosiți ca gaz de testare sau vapori cu un debit de 500 sccm (ml/min) setat utilizând reglatoare de debit de masă precalibrate (MFC) [157] și

concentrațiile necesare au fost obținute folosind următoarele ecuații pentru a obține parametrii senzorului [158]:

$$C \text{ (ppm)} = \frac{C_1 \cdot F_{gaz}}{F_{tot}}, \quad (2.3)$$

unde  $C$  - concentrația necesară de gaz;  $C_1$  - concentrația inițială a gazului de încercare;  $F_{gaz}$  - fluxul de gaz;  $F_{tot}$  - debitul total al amestecului gaz-aer.

$$V_x = (Vol \cdot C \cdot M) / (22.4 \cdot d \cdot p) \cdot [(273 + T_r) / (273 + T_c)] \cdot 10^{-9}, \quad (2.4)$$

unde  $V_x$  - volumul de COV injectat;  $Vol$  - volumul camerei de testare;  $C$  - concentrația necesară de COV (ppm);  $M$  - masa molară;  $d$  - densitate ( $\text{g/cm}^3$ );  $p$  - puritate;  $T_r$  - temperatura camerei; și  $T_c$  - temperatura camerei de testare (temperatura de lucru).

Măsurând continuu, tensiunea de ieșire pe heterostructuri, utilizând dispozitivul Keithley 2400 conectat la un PC cu interfață LabView (National Instruments) adecvată, conductivitatea electrică a fost înregistrată în atmosfera ambiantă și expusă la testarea gazelor sau vaporilor (COV). În timpul măsurărilor, umiditatea relativă a fost setată folosind un sistem de barbotare și a fost măsurată folosind un higrometru standard și un senzor de umiditate digital [159]. Pentru fiecare măsurare, cu scopul de a stabili temperatura de lucru necesară, heterojoncțiunile au fost introduse în camera de test pentru 30 minute. Timpii de răspuns ( $\tau_r$ ) și de recuperare ( $\tau_d$ ) au fost definiți ca fiind timpul necesar pentru atingerea și recuperarea a 90% din răspunsul complet.

Calculule teoretice au fost realizate cu pachetul de simulare Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), care se bazează pe teoria funcțională a densității (DFT) și folosește seturi de undă plană [160,161]. Pentru investigațiile interacțiunilor moleculelor de gaz cu suprafața, s-au încorporat forțe de dispersie pe distanțe lungi folosind abordarea DFT-D2 de către Grimme [162]. Energiile de adsorbție ale moleculei de gaz au fost calculate folosind relația:

$$E_{ads} = E_{complex} - (E_{suprafață} + E_{moleculă}), \quad (2.5)$$

unde  $E_{complex}$  este energia totală a suprafeței superioare cu moleculă,  $E_{suprafață}$  este energia plăcii de suprafață fără moleculă, iar  $E_{moleculă}$  este energia moleculei izolate.  $E_{moleculă}$ , a fost calculată prin modelarea moleculei izolate în centrul unei celule de simetrie rupte cu constante de rețea de 20 Å, prelevând doar punctul Gamma al zonei Brillouin cu aceiași parametri de exactitate descriși pentru suprafețe.

## 2.2. Sinteza peliculelor de TiO<sub>2</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin metoda depunerii de straturi atomice și a TiO<sub>2</sub> și CuO/Cu<sub>2</sub>O prin pulverizare



Peliculele ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$  cu grosimi diferite au fost crescute prin metoda depunerii de straturi atomice (ALD) într-un reactor din seria Picosun R-200 [163]. Ca substraturi au fost utilizate lamele standard din sticlă pentru microscop, care au fost curățate în prealabil prin ștergerea cu atenție cu acetonă și a unui filtru din hârtie fără scame.

După depunerea  $\text{TiO}_2$  prin metoda ALD, probele cu pelicule ultra-subțiri au fost prelucrate prin tratament termic în sobă (TA) la 450 °C, 600 °C și 625 °C timp de 2 ore în atmosferă de aer și au fost notate ca TA450, TA600 și TA625, respectiv. Funcționalizarea cu nanoparticule din Au a fost efectuată folosind o mașină personalizată de pulverizare cu flux de gaz. Ținta din Au (diametru: 5,08 cm, Puritate: 4 N) a fost procurată de la producătorul EvoChem.

Obținerea peliculei ultra-subțiri de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prin metoda ALD a fost realizată folosind un reactor din seria Picosun R-200 [163] cu temperatura de depunere în timpul procesului ajustată la 75 °C. În plus, tehnologia PicoFlow™ a fost utilizată pentru a obține nano-straturi conforme și uniforme cu un raport de aspect ridicat. Trimetilaluminiiu (TMA) a fost utilizat ca sursă de aluminiu și  $\text{H}_2\text{O}$  pentru oxidarea TMA chimisorbită. Impulsurile alternative ale precursorilor menționați anterior au fost injectate în camera reactorului timp de 0,1 s per impuls pentru a crește monostraturi de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Azotul gazos a fost utilizat pentru transportul vaporilor precursori în camera de reacție și pentru curățarea subproduselor din reactor.

Pentru fabricarea structurilor de  $\text{TiO}_2$  prin metoda de pulverizare au fost la fel utilizate ca substrat lamele pentru microscop disponibile comercial. Toate substraturile au fost pre-curățate printr-o baie de HCl (11%) și apoi clătite mai întâi cu apă deionizată, apoi în acetonă timp de 10 min, urmate de etanol (10 min) și în final apă deionizată, în băile cu ultrasunet. Înainte de fiecare depunere prin pulverizare, toate substraturile de sticlă au fost plasate pe o placă de încălzire, temperatura a fost setată la 450 °C și menținute 20 min. Piroliza prin pulverizare a fost realizată după cum a raportat Pauporté și colab. [164]. Straturile depuse a fost apoi tratate la 450 °C pentru încă 60 min în aer înainte de a permite să se răcească în mod natural. Grosimea peliculelor de  $\text{TiO}_2$  a fost controlată prin reglarea timpului de pulverizare [164]. Toate probele de  $\text{TiO}_2$  pulverizate au fost de aproximativ 12 nm, 20 nm sau 40 nm grosime și au fost post-tratate termic timp de 1 sau 2 ore la 450 °C, 600 °C sau 625 °C în aer pentru a stabiliza faza cristalină și a descompune toate materialele reziduale de pe suprafață. În cele din urmă, au fost depuse contactele din Au sub formă de electrozi interdigitați pe partea superioară a peliculelor subțiri, deja tratate, prin pulverizarea-DC printr-o mască de umbră în formă de meandru și distanță de 1,0 mm [24].

Nanoparticule de metale nobile, și anume, Ag, Au și nanoparticule bimetalice Ag-Au și Ag-Pt au fost depuse peste peliculele ultra-subțiri pulverizate de  $\text{TiO}_2$ , utilizând o sursă de agregare a gazelor de tip Haberland (GAS) [165], care este atașată într-o cameră de depunere cu vid înalt [166]. Pentru depunere s-a utilizat ținta de metal nobil monometalic sau bimetalic (50 mm în diametru). De exemplu, pentru depunerea nanoparticulelor din Au sau Ag, s-a utilizat o țintă monometalică (Au: Alfa Aesar, 99,99%; sau Ag: Kurt J. Lesker, 99,99%), iar pentru depunerea nanoparticulelor din aliaj bimetalic, s-a utilizat o țintă bimetalică AgAu sau AgPt care au fost construite personalizat (pentru mai multe detalii a se vedea [30,166]).

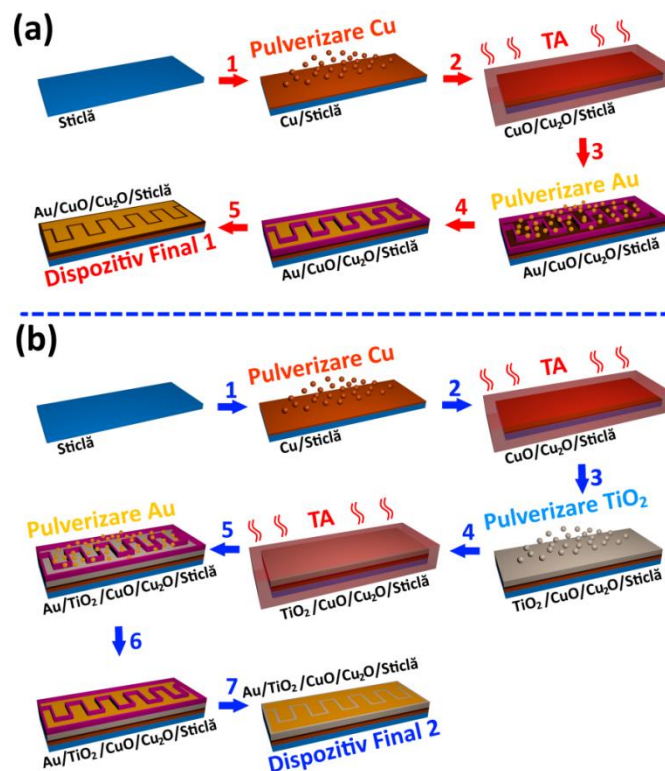
Proiectarea senzorului a fost aleasă similară ca la senzorii de gaz de stare solidă de ultimă generație, în special bazate pe oxizi semiconductori, care, de obicei, au o structură plană, și anume, o peliculă cu strat sensibil fiind susținută de un substrat de sticlă/cuarț, apoi acoperită deasupra cu electrozi din Au în formă de meandru pentru conexiuni electrice [30].

Similar cazurilor precedente, suportul pentru dezvoltarea dispozitivelor pe baza heterostructurilor de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  și  $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  au fost utilizate lamele de sticlă. Substraturile de sticlă au fost curățate prin scufundare în HCl (11%) și apoi clătite cu  $\text{H}_2\text{O}$  distilată și acetonă timp de 11 min, care a fost urmată de baie cu ultrasunete în etanol timp de 11 min și apoi clătită în  $\text{H}_2\text{O}$  deionizată [24,37]. Ulterior, straturile ultra-subțiri de  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  cu grosimi de 20, 30, 40, 50 și 60 nm au fost preparate deasupra sticlei curate prin pulverizarea cuprului metalic în condiții de vid. Pulverizarea cuprului a fost realizată utilizând un sistem RF-magnetron personalizat la 25 °C, o presiune de  $3,6 \pm 10^{-3}$  mbar, un flux de gaz Argon de 22 sccm și o putere de 51 W. S-a utilizat ținta de cupru metalic de la Evochem GmbH, Germania (cu puritate înaltă: 5n = 99.999%, raza de 2,5 cm). Rata de depunere de 6 nm/min a fost determinată experimental utilizând un profilometru. Apoi, straturile metalice de cupru depuse pe substraturile din sticlă au fost tratate termic TA la 420 °C în condiții atmosferice normale timp de 30 sau 60 min. Temperatura pentru tratamentul termic a fost în concordanță cu cercetările anterioare privind peliculele ultra-subțiri de oxid de  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  mixt [19,56]. Au fost produse cinci seturi diferite de probe cu grosimi de 20, 30, 40, 50 și 60 nm pentru stratul de  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  pe substratul din sticlă. Ulterior, toate materialele au fost montate pe o placă de încălzire termică, unde a fost menținută temperatura la 420 °C timp de 25 minute înainte de a începe procesul de piroliză prin pulverizare, așa cum a fost utilizat anterior de Pauporté și colab. [37,84,164]. Apoi, peliculele de titan ( $\text{TiO}_2$ ) au fost depuse prin pulverizare-piroliză deasupra straturilor fazelor mixte de oxid de cupru pentru a prepara încă cinci seturi de probe. Pentru piroliza prin pulverizare, precursorul a fost livrat sub formă de amestec de 7,1 ml de izopropanol, 0,62 ml de tetra-izopropoxid de titan

(IV) (TTIP) și 0,41 ml de acetilacetonă. Gazul purtător utilizat a fost un flux de oxigen, care a fost selectat conform cercetărilor anterioare [37,164], pentru a sufla aerosolul amestecat printr-o supapă cu un diametru de 10 mm direct pe suprafața compusului CuO/Cu<sub>2</sub>O/sticlă, care a rămas pe placa fierbinte încălzită la 420 °C pentru întregul proces de pulverizare. Probele de CuO/Cu<sub>2</sub>O crescute cu diferite grosimi de 20, 30, 40, 50 și 60 nm au fost etichetate ca Cu20, Cu30, Cu40, Cu50 și respectiv Cu60. Ulterior, înainte de a le permite să se răcească, heterostructurile de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O au fost tratate în aer la 420 °C pentru încă 30 de minute (Cu20, Cu30, Cu40) sau 60 min (Cu50, Cu60), în funcție de grosimea lor.

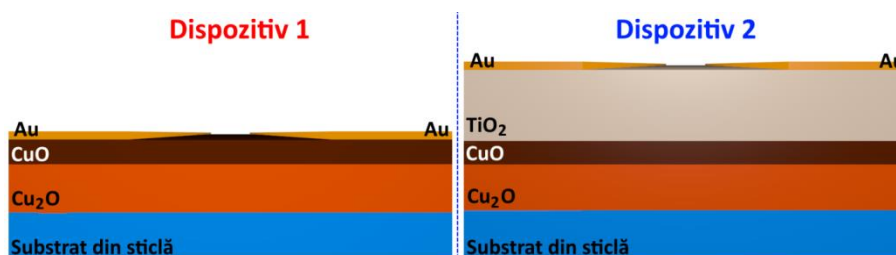
După prepararea materialelor, electrozii din Au au fost depuși printr-o mască în formă de meandru deasupra probelor nano-stratificate de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O [19,56]. Contactele superioare din Au au o grosime de 180 nm și o separare de 1 mm între ele. Ținta din Au a fost montată pe magnetron (DC) (puritate: 4n = 99,99%, rază: 2,5 cm) care a fost produsă de Evochem GmbH, Germania. Presiunea camerei în timpul pulverizării Au a fost de  $3,55 \pm 10^{-3}$  mbar, în timp ce debitul de Ar a fost de aproximativ 16 sccm și puterea pulverizării a fost setată la 51 W, permițând o rată de depunere de aproximativ 47 nm/min [37].

Procesul tehnologic pentru fabricarea heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O este prezentat în figura 2.2: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O (setul nr. 1 al dispozitivului final) și (b) nanopelicule de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (setul nr. 2 al dispozitivului final). Procesul general poate fi descris după cum urmează: Pasul 1 - substratul de sticlă pre-curățat este pulverizat cu nanoparticule de cupru cu o rază de aproximativ 2-5 nm pentru a obține pelicule ultra-subțiri de cupru cu grosimi cuprinse între 20 și 60 nm; Pasul 2 - tratament termic într-o sobă la temperatura de 420 °C timp de 30 min (pentru seturile de probe Cu20, Cu30 și Cu40) sau 60 min (pentru seturile de probe Cu50 și Cu60) în aer pentru a obține heterojoncțiunii-nanostraturi de CuO/Cu<sub>2</sub>O. Etapele 3 și 4 din figura 2.2a sunt depunerea contactelor din Au prin utilizarea de măști metalice de tip meandru cu un spațiu de 1 mm între ele. În pasul 5, obținem dispozitivul 1 pe baza nano-straturilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O. Urmând pașii 3 și 4 din figura 2.2b, unde peliculele subțiri de TiO<sub>2</sub> sunt depuse cu o grosime de 20 nm și apoi tratate termic într-un cuptor la temperatura de 420 °C timp de 30 min (pentru seturile de probe Cu20, Cu30 și Cu40) sau 60 min (pentru seturile de probe Cu50 și Cu60) în aer, obținem heterostructuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu mai multe straturi. Etapele 5 și 6 din figura 2.2b reprezintă depunerea contactelor din Au (figura 2.2a). În cele din urmă, pasul 7 reprezintă setul final de dispozitive nr. 2, adică heterostructuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O.



**Fig. 2.2. Procesul tehnologic pentru fabricarea heterostructurilor: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O (dispozitiv final # 1); și (b) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (dispozitiv final # 2)**

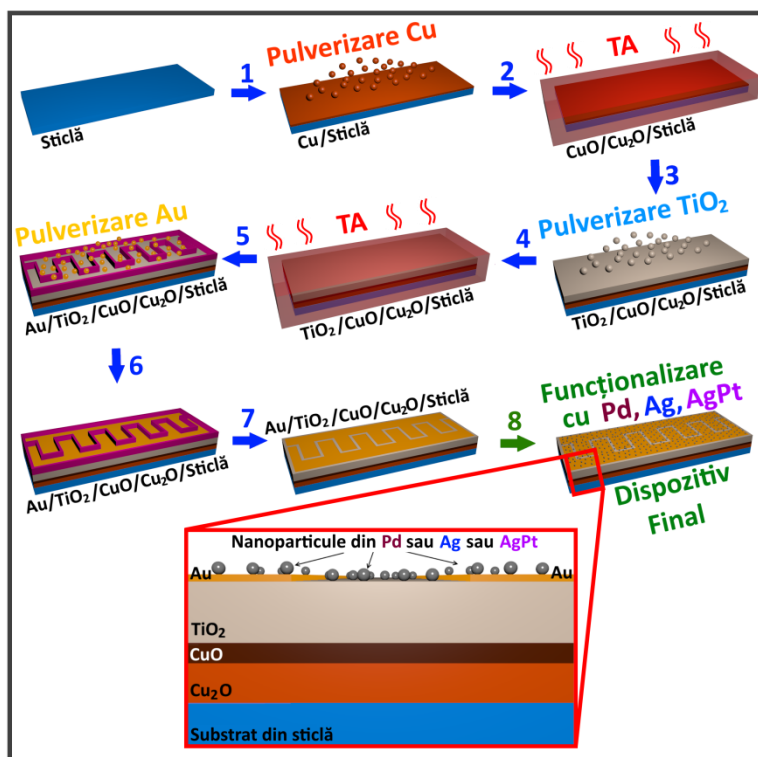
Este important de menționat că straturile sunt trasate ca linii drepte în figura 2.3, dar, în realitate, sunt straturi policristaline non-planare. Figura 2.3 afișează secțiunea transversală a dispozitivelor din setul # 1 realizat din nanostraturi CuO/Cu<sub>2</sub>O (Dispozitivul 1) și setul # 2 - care se bazează pe heterostructuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Dispozitivul 2).



**Fig. 2.3. Vedere în secțiunea transversală a dispozitivelor setului 1 realizate din nanostraturi de CuO/Cu<sub>2</sub>O și setului 2 bazate pe heterostructuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O**

Heterostructurile de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O/sticlă decorate cu nanoparticule de metale nobile sunt produse la fel printr-o metodă bazată pe pulverizare combinată cu recoacere termică, înainte de pulverizarea TiO<sub>2</sub> pe suprafața CuO/Cu<sub>2</sub>O/sticlă, așa cum este expus mai sus. Heterostructurile de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O au fost decorate cu nanoparticule din Ag sau din nanoaliaj AgPt utilizând un sistem de depunere cu vid ridicat (la comandă) cu sursă de agregare a gazelor

atașată (GAS, tip Haberland [165]), iar pentru decorarea cu nanoparticule din Pd, a fost utilizată o cameră de depunere cu vid ridicat similară, GAS de tip Haberland [32,84,167]. Procesul tehnologic general pentru fabricarea dispozitivelor senzor pe baza heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , care este reprezentat în Figura 2.4, constă în funcționalizarea suprafeței utilizând nanoparticule Pd, Ag sau AgPt. În inserția din Figura 2.4 este reprezentată o vedere în secțiune transversală a dispozitivelor multistratificate cuprinzând sistemele Pd-, Ag- sau AgPt- $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ .



**Fig. 2.4. Procesul tehnologic pentru fabricarea dispozitivelor senzor pe baza heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  funcționalizate cu nanoparticule din Pd, Ag sau nanoaliaj din AgPt**

### 2.3. Obținerea heterostructurilor non-planare de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ imprimate 3D

Imprimarea heterostructurilor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  se bazează pe următoarele operații tehnologice: particulele de cupru (diametrul 14-25  $\mu\text{m}$ ) obținute de la Sigma-Aldrich au fost introduse într-o baie cu ultrasunete în apă distilată timp de 5 minute. S-a adăugat praf de oxid de polietilenă (PEO) ( $M_v \sim 2.000.000$ ) de la Sigma-Aldrich și soluția a fost agitată la temperatura camerei până când s-a obținut o suspensie optic uniformă. S-au produs suspensii cu diferite concentrații de cupru și polimer conform Tabelului 2.1. Suspensiile au fost apoi depuse pe

substraturi de sticlă în fâșii cu un singur strat printr-un aparat de scriere directă cu cerneală construit la comandă în o imprimantă 3D [40,41]. Prin schimbarea factorului de extrudare și a geometriei, înălțimea, lățimea și orientarea fâșiilor depuse au fost controlate dimensiunile acestora. Au fost utilizate duze conice cu diametrul orificiului de 0,58 mm pe toată durata depunerii. Fâșii cu lungimea de 22 mm, lățimea de 0,6 mm și înălțimea de 0,2 mm au fost depuse pentru seturile de probe 3D-L longitudinal (L) pe substrat de sticlă (1 cm × 2,5 cm) cu un debit de 1,5 mm<sup>3</sup>/s [41]. Setul de probe 3D-T a fost depus transversal (T) pe substratul de sticlă (1 cm × 2,5 cm) cu un debit mai mare de 1,74 mm<sup>3</sup>/s, în timp ce s-au utilizat aceiași parametri, dar lungimea fâșiilor a fost de numai 10 mm. 3D-T a fost produs cu trasare perpendiculară pe partea lungă a substratului de sticlă, iar 3D-L s-au trasat paralele cu partea lungă a substratului dreptunghiular.

**Tabelul 2.1. Date pentru pregătirea tuturor seturilor de heterostructuri de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D**

Setul de probe	3D-T	3D-L
Soluție de bază cu conținut de PEO	6%	6.5%
Înălțimea fâșiilor	> 0.2 mm	0.2 mm
Lățimea fâșiilor	> 0.6 mm	0.6 mm
Orientarea trasării	Transversal (T)	Longitudinal (L)

Toate probele au fost realizate din suspensii cu raporturi de greutate 1.5:1 Cu:H<sub>2</sub>O. Amestecul sau cerneala pentru setul de probe 3D-T are o soluție de polimer de bază de 6% în greutate și cel pentru 3D-L are o soluție de polimer de bază de 6.5% în greutate. Seturile 3D-T au fost depuse cu un debit mai mare decât 3D-L, rezultând urme mai largi și mai mari [41].

Etaple de fabricație ale heterostructurilor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe - CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D constau în: primul pas este producerea de cerneală optimă reologic care conține materialele necesare (cupru și fier). Microparticulele de cupru și fier, precum și etanolul, 96% în volum, au fost achiziționate de la Sigma Aldrich, polivinilbutiralul (PVB) a fost furnizat cu amabilitate de Kuraray. Diametrul mediu al particulelor de cupru și fier a fost de 15-25 μm și 45-60 μm, respectiv [40].

Rapoartele de amestecare ale cernelii finale au fost de 3:1:1 (Etanol:PVB:metale) în funcție de greutate, iar microparticulele de metale au fost amestecate într-un raport de 1:1, tot în funcție de greutate. Cerneala a fost preparată prin utilizarea unei tije cu ultrasunete Bandelin Sonoplus HD 4100 la o putere de 30% a particulelor de metal cu etanol timp de 3 min. PVB a fost apoi adăugat și soluția a fost agitată până când a devenit omogenă. Cerneala a fost umplută

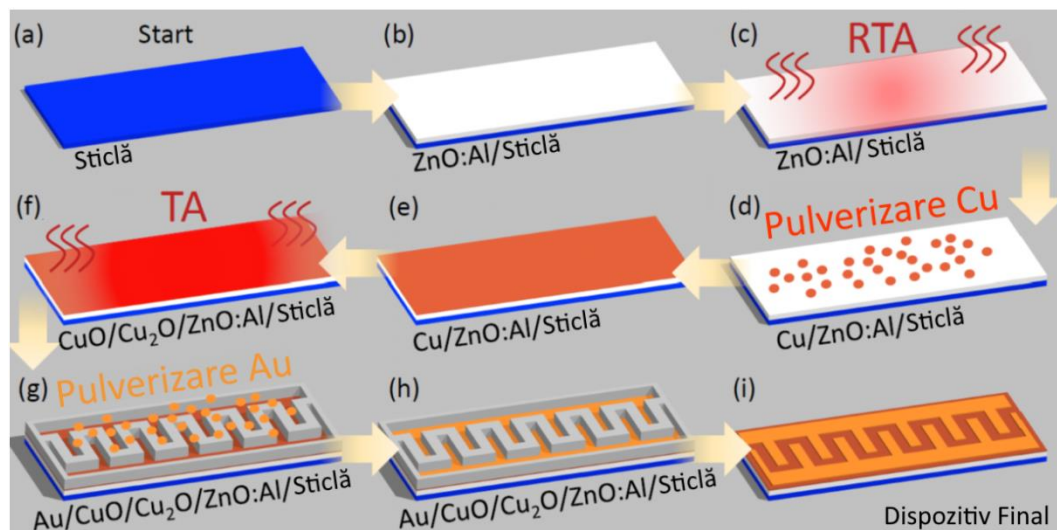
într-un cartuș de polipropilenă de 30 cm<sup>3</sup> și lăsată peste noapte înainte de imprimarea 3D. Cartușul a fost apoi încărcat într-o configurație personalizată de scriere directă cu cerneală-imprimantă 3D [40]. Pentru imprimare a fost utilizată o duză conică cu diametrul de 0,58 mm și probele au fost imprimate pe lamele de sticlă standard (76 mm × 26 mm) la o viteză de aproximativ 0.4 mm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>. Fiecare strat avea o înălțime de 0.1 mm și o lățime de 0.6 mm. Pentru a se evapora tot etanolul rămas după etapele de imprimare, probele au fost uscate timp de 24 ore la temperatura camerei [40].

După uscare, structurile imprimate 3D au fost tratate termic TA într-o serie de etape de recoacere la două temperaturi de 425 °C și 650 °C în aer la o rată de încălzire de 40 °C·s<sup>-1</sup> și păstrate la această temperatură pentru o durată de timp variabilă. Acest lucru a dus la formarea heterostructurilor non-planare, anume a unei rețele de nanofire și nanospice între particule, precum și completarea oxidării în interiorul microparticulelor, ducând la o rezistență mai mare a bazei. După răcirea probelor, prin metoda pulverizării cu ajutorul unei măști în formă de meandru au fost depuse contacte de aur (grosimea ~170 nm). În acest mod au fost preparate contactele externe, iar probele au fost tăiate în senzori individuali. Fiecare senzor fiind format din doi electrozi interdigitați cu o dimensiune a spațiului între ei de 1 mm [40]. Utilizarea aurului pentru contacte a fost decisă pentru a permite testarea fiabilă a senzorului de gaz și ale performanțelor de putere redusă ale acestora. Pentru a elimina complet necesitatea de tehnologie cu vid pentru formarea heterostructurii, se poate fabrica un dispozitiv complet imprimat utilizând configurația personalizată de scriere directă cu cerneală-imprimantă 3D. Contactele pot fi realizate din cernelile conductoare care conțin materiale precum grafen, CNT, fulgi de argint sau polimeri conductori precum PEDOT:PSS [168].

#### **2.4. Depunerea peliculelor nanostructurate de CuO și ZnO prin metoda sintezei chimice din soluții**

Peliculele nanostructurate de ZnO:Al au fost depuse pe un substrat de sticlă pre-curățat prin abordarea sintezei chimice din soluții (notat ca SCS, la o temperatură relativ scăzută <95 °C) [25,169]. Nivelul de dopant al peliculelor nanostructurate de ZnO:Al a fost obținut cu 1 mM și 4 mM de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (≥ 98%, Sigma Aldrich) în soluția apoasă pentru a atinge un conținut de Al de aproximativ 0,1 at% și 0,2 at%, respectiv (măsurată folosind spectroscopia cu raze X cu dispersie energetică (EDX)) [154]. Un astfel de conținut scăzut de Al poate indica faptul că dopantul se segregă în limitele granulelor în formă amorfă [170] și poate fi rezultatul unei limite de solubilitate solidă a Al în ZnO (0,25 - 0,5 at%), în timp ce la temperaturi ridicate

excesul din Al poate reacționa cu ZnO pentru a forma  $ZnAl_2O_4$  [171]. După depunere, probele au fost prelucrate prin tratamentul termic rapid (RTA) la 475 °C, 575 °C și 725 °C timp de 60 s în atmosferă normală și au fost notate ca RTA475, RTA575 și, respectiv, RTA725 (a se vedea figura 2.5a-c). Următorul pas este formarea stratului CuO-Cu<sub>2</sub>O peste ZnO:Al. Pe partea de sus a peliculelor nanostructurate de ZnO:Al, s-a pulverizat un strat ultra-subțire de Cu metallic (cu grosimea de 20 nm sau 60 nm) conform metodei descrise în subcapitolul precedent. După depunere, probele de Cu/ZnO:Al au fost tratate termic TA la 425 °C într-un cuptor timp de 30 sau 60 min în atmosferă normală cu aer pentru a obține un strat compus de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu faze cristaline mixte. În plus, mai multe probe fără pelicule de ZnO:Al au fost produse prin depunerea doar a unui strat de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm și 60 nm direct pe substratul de sticlă (folosind aceeași procedură) (a se vedea figura 2.5d-f). Ultima etapă este depunerea contactelor din aur (Au) deasupra probelor printr-o mască din Al cu o configurație de tip meandru (a se vedea figura 2.5g-h). Lățimea dintre contactele formate este de 1 mm, în timp ce grosimea contactelor din Au este de ~ 170 nm. Structura finală a dispozitivului este prezentată în figura 2.5(i).



**Fig. 2.5. Procesul tehnologic de fabricare al dispozitivelor bazate pe (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al.**

Procesul general poate fi descris astfel: (a) Pe un substrat de sticlă, peliculele nanostructurate de ZnO:Al sunt depuse prin metoda SCS (la temperaturi scăzute, <95 °C) (b), urmate de un tratament RTA la temperaturi individuale timp de 60 s (c). Pasul 1 în formarea stratului de CuO-Cu<sub>2</sub>O este depunerea prin pulverizare a unei pelicule subțiri de Cu, urmată de tratamentul termic la 425 °C (d-f); formarea contactelor se realizează prin pulverizarea Au prin măști metalice de tip meandru, pentru a crea un spațiu de 1 mm între contacte (g-h). Structura finală a dispozitivului este prezentată în (i)



Pentru a prepara pelicule nanocristaline de oxid de cupru (CuO) pe un substrat de sticlă a fost utilizată la fel metoda sintezei chimice din soluții (SCS) urmată de tratament termic (TA) [19]. Soluția apoasă de complex de cupru, ca baie de cationi, a fost obținută cu 0,9 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 0,9 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ciclurile de depunere a peliculelor de oxid de cupru constau în etape consecutive: (a) substratul care se menține în baia alcalină (81 °C) pentru adsorbția ionilor  $\text{OH}^-$  pe substratul din sticlă; (b) menținerea substratului în  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  pentru reacția  $\text{Cu}^+$  cu OH adsorbit.



Tratamentul termic convențional într-un cuptor la 600 °C timp de 30 de minute a fost utilizat ca o abordare semnificativă pentru a îmbunătăți cristalinitatea straturilor de oxid de cupru crescute prin metoda SCS.

Astfel au fost obținute următoarele seturi de probe:

- $\text{TiO}_2$  – prin metoda depunerii de straturi atomice (ALD);
- $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  – prin metoda pulverizării;
- $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{AgPt}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  – prin funcționalizarea cu metale nobile;
- $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  – prin metoda imprimării 3D;
- $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  – printr-un proces simplu de oxidare termică în sobă;
- $(\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O})/\text{ZnO}:\text{Al}$  – prin metoda sintezei chimice din soluții ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) și metoda pulverizării ( $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ );
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  - prin metoda sintezei chimice din soluții (SCS a  $\text{CuO}$ ) și depunerii de straturi atomice (ALD a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

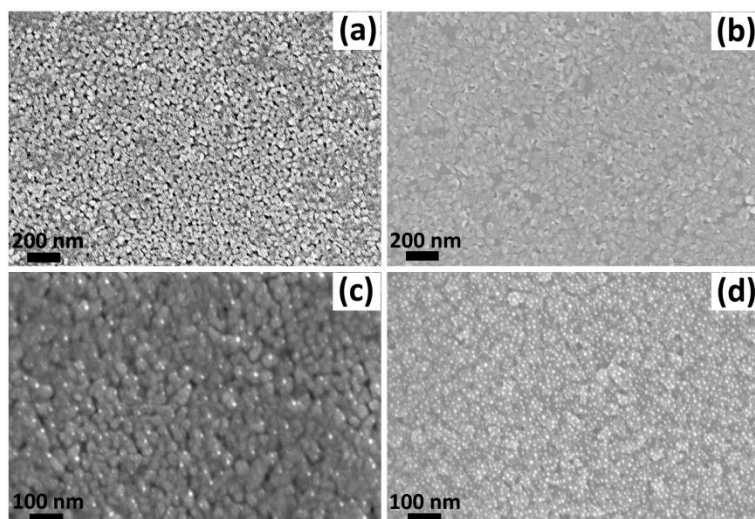
### **3. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURILOR DE TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O ȘI EFECTUL FUNCȚIONALIZĂRII LOR**

Din motiv că nanomaterialele pe bază de oxizi semiconductori utilizate în senzori au dezavantaje cum ar fi degradarea în timp și influența umidității [24,100], în acest capitol sunt prezentate metode tehnologice de obținere a heterojoncțiunilor, heterostructurilor și procedee elaborate pentru a stabili în timp proprietățile senzoriale la gaze și COV. Unul dintre nanomaterialele care poate fi utilizat ca protecție și stabilizare a diferitor suprafețe poate fi TiO<sub>2</sub> [83,84]. Acesta este utilizat pe scară largă pentru a ridica duritatea suprafeței și rezistența adezivului, protecție pe termen lung și la temperaturi ridicate împotriva coroziunii, sporește proprietățile tribologice și îmbunătățește design-ul acoperirilor transparente ale suprafețelor datorită proprietăților de autocurățare [84–87].

#### **3.1. Cercetarea proprietăților senzoriale ale peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> și efectul funcționalizării cu metale nobile**

În acest subcapitol sunt studiate peliculele ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> cu diferite grosimi care au fost obținute prin metodele: depunerii straturilor atomice (ALD) și pulverizare descrise în subcapitolul 2.2, precum și funcționalizarea suprafeței acestora cu metale nobile pentru creșterea performanțelor fotocatalitice [102,103], precum și îmbunătățirea performanțelor senzoriale prin versatilitatea acestei abordări datorită posibilității modificării selectivității de la un gaz/COV la altul [37,104,167]. Aici sunt efectuate cercetările proprietăților morfologice, cristalografice, fizice și electro-chimice, precum și proprietățile senzoriale la gaze și la radiația ultravioletă (UV). În continuare sunt studiate peliculele ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> funcționalizate cu metale nobile, demonstrând influența nanoparticulelor metalice și bi-metalice asupra performanțelor senzorului, precum și realizarea unor structuri de senzori cu proprietăți mai avansate.

Peliculele nanostructurate utilizate în acest subcapitol au o aderență foarte bună la substraturile din sticlă, deoarece pe parcursul cercetării și după mai mult de un an nu sunt vizibile semne de modificare, delaminare sau distrugere. Figura 3.1(a,b) prezintă imaginile SEM ale peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> nefuncționalizate. Din imagini se poate observa că peliculele prezintă o morfologie uniformă cu creșterea granulelor interconectate prin tratamentul termic în sobă (TA) timp de 2 ore la 600 °C (probele obținute prin pulverizare) și la 450 °C (probele obținute prin ALD). Nanocristalinitatea peliculelor ultra-subțiri a fost observată pentru toate tipurile de probe cercetate. Mărimea granulelor au fost măsurate și obținute între 20 și 200 nm (a se vedea figura A1.1(a)).



**Fig. 3.1. Imaginile SEM ale peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin: (a) pulverizare; (b) depunerea straturilor atomice; și funcționalizate cu nanoparticule din Au: (c) probele obținute prin pulverizare; (d) probele obținute prin depunerea straturilor atomice**

Imaginile SEM ale peliculelor de TiO<sub>2</sub> funcționalizate cu nanoparticule din Au sunt prezentate în figura 3.1(c,d) și figura A1.2(d). Nanoparticulele din Au au diametrul de 5-11 nm și sunt dispersate uniform pe suprafața granulelor de TiO<sub>2</sub> (a se vedea figura A1.1(b)).

Pentru a determina proprietățile vibraționale ale peliculelor depuse s-a efectuat un studiu micro-Raman. Spectroscopia Raman este sensibilă la faza de suprafață a peliculelor subțiri și nanostructuri [172,173]. Dioxidul de titan este cunoscut în trei faze cristaline: anatase (tetragonală), rutile (tetragonală) și brookite (ortorombică) [30,174]. În Figura 3.2(a) sunt reprezentate spectrele micro-Raman ale peliculelor de TiO<sub>2</sub> pulverizate cu diferite grosimi (12 nm, 20 nm și 40 nm) tratate termic la 600 °C timp de 1 oră. Spectrele micro-Raman ale peliculelor de TiO<sub>2</sub> pulverizate cu aceeași grosime de 40 nm, dar condiții diferite de tratament (450 °C pentru 2 ore, 600 °C pentru 1 oră și 625 °C pentru 2 ore) sunt prezentate în figura A1.3(a). Figura 3.2(b) reprezintă spectrele Raman ale peliculelor de TiO<sub>2</sub> ALD (grosimea de 30 nm) tratate termic la temperaturi diferite. Rezultatele obținute din figura 3.2(a, b) indică prezența fazei de anatase, care aparține grupei spațiale  $D_{4h}^{19}$  (I4/amd) [30,174] cu două unități de formulă TiO<sub>2</sub> per celula primitivă. Modurile din punctul  $\Gamma$  aparțin reprezentării conform relației [174]:

$$\Gamma_{opt} = 1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 2E_u \quad (3.1)$$

Vârfurile de la  $\sim 144$ ,  $\sim 197$ ,  $\sim 326$ ,  $\sim 400$ ,  $\sim 517$  și  $\sim 635$  cm<sup>-1</sup> din figura 3.2(a) (curbele 2-3) pot fi atribuite pentru modurile fazei de anatase  $E_g$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}+B_{1g}$  și  $E_g$ , respectiv

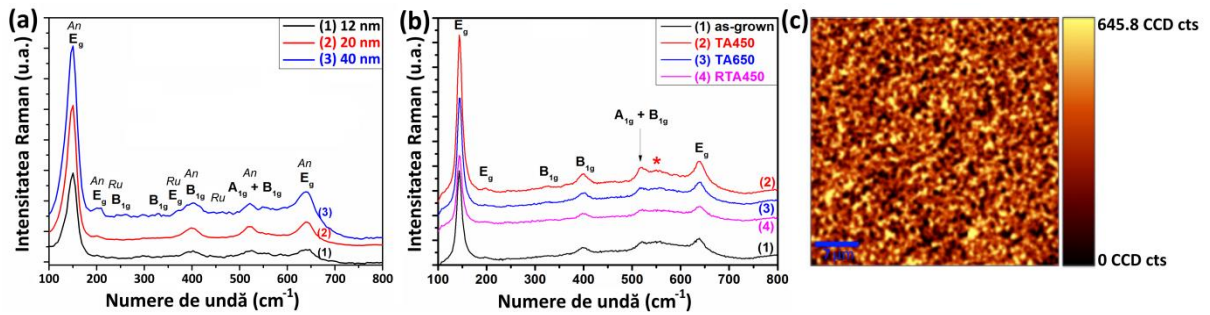
[172,174,175]. Aceste vârfuri Raman sunt în corelație cu faza de anatase din peliculele de TiO<sub>2</sub> [176]. Vârfurile la ~144, ~197, ~326, ~400, ~517 și ~635 cm<sup>-1</sup> din figura 3.2(b) pot fi atribuite modurilor E<sub>g</sub>, E<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> + B<sub>1g</sub> și E<sub>g</sub>, respectiv [173]. Maparea micro-Raman a modului E<sub>g</sub> (144 cm<sup>-1</sup>) pentru peliculele ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> cu grosimea de 20 nm și tratament termic la 625 °C timp de 2 ore se poate vedea în figura 3.2(c). Acest mod pare să fie distribuit uniform. Faza rutile este greu de detectat datorită benzii suprapuse la ~143 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) situată aproape de faza anatase la ~144 cm<sup>-1</sup>, de obicei, cu intensitate redusă [173].

Faza rutile cu șase atomi per celulă primitivă are 15 moduri optice și trei moduri acustice. Pe baza analizei de grup, modurile din punctul  $\Gamma$  aparțin următoarei reprezentări [177]:

$$\Gamma_{opt} = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 3E_u, \quad (3.2)$$

unde *g* prezintă Raman activ, *u* activ în infraroșu și *E* moduri degenerate. Faza rutile este greu de detectat datorită benzii suprapuse la ~143 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) situată aproape de cele ale fazei anatase la ~144 cm<sup>-1</sup>, și prezintă de obicei o intensitate scăzută [172,174].

Celelalte moduri Raman active din faza rutile la 826 (B<sub>2g</sub>), 612 (A<sub>1g</sub>) și 447 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) [172] nu au fost observate în spectrele Raman măsurate ale probelor tratate TA la 450 °C (a se vedea figura A1.3(a), curba 1). Cu toate acestea, s-au observat unele urme ale fazei rutile la probele tratate la temperaturi mai ridicate (600 °C și 625 °C timp de 1 oră) (a se vedea figura A1.3(b)).



**Fig. 3.2. (a) Spectre micro-Raman ale peliculelor nanostructurate ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> pulverizate (tratate termic la 600 °C), cu grosimea de 12 nm, 20 nm și 40 nm. (b) Spectrele micro-Raman ale peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> ALD pure și tratate (la temperaturi diferite) cu grosimea de 30 nm. (c) Maparea micro-Raman a modului E<sub>g</sub> (144 cm<sup>-1</sup>) pentru pelicula de TiO<sub>2</sub> cu grosimea de 20 nm și tratată termic la 625 °C în aer**

Spectrele caracteristice fazei rutile care sunt prezente în peliculele tratate termic la o temperatură mai mare (>600 °C), pot fi văzute clar în figura A1.3(b). Vârfurile de la ~246, ~366

și  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  din figura A1.3(b) pot fi atribuite modurilor  $B_{1g}$ ,  $E_g$  și  $A_{1g}$  ale fazei rutile  $\text{TiO}_2$ , respectiv [37,172,175].

Imagini topografice tridimensionale, incluzând o analiză a rugozității, au fost obținute cu instrumentul AFM pe o suprafață de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  a peliculelor de  $\text{TiO}_2$  funcționalizate cu Au. Astfel, se observă că pelicula de  $\text{TiO}_2$  funcționalizată cu Au are o morfologie granulară, iar dimensiunea granulelor este cuprinsă între 20 și 200 nm, având rugozitatea medie a suprafeței de 2.2 nm (a se vedea figura A1.4).

Investigația XPS a fost realizată pe peliculele ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$ , precum și pe nanocompozite funcționalizate cu nanoparticule din metale nobile. Spectrele prezentate în figura A1.5(a), indică prezența O, C, Ca, Na și Ti în toate peliculele cercetate. Ti și O provin din peliculele ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$  depuse prin pulverizare. C și, de asemenea, parțial O provin din contaminarea suprafeței în mediul înconjurător prin adsorbția la suprafață [10,56]. În plus, pentru nanocompozitele funcționalizate cu nanoparticule, sunt prezente liniile caracteristice pentru Ag, Au și Pt, ceea ce confirmă depunerea cu succes și adeziunea nanoparticulelor pe suprafața peliculelor ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$ . Pentru analiza în profunzime, în figura A1.5(b-d) sunt prezentate spectre de înaltă rezoluție. Linia C-1s la 285.0 eV a fost utilizată pentru referința de încărcare a datelor XPS pentru peliculele ultra-subțiri. În nanocompozitul de Au/ $\text{TiO}_2$ , liniile Au-4f prezintă vârfuri la 84.1 eV și 87.8 eV, care pot fi atribuite aurului metalic și sunt în acord cu datele XPS raportate de alți cercetători [178,179]. Poziția vârfului ce corespunde la aur (Au-4f<sub>7/2</sub>  $\sim 84.1$  eV) a fost, de asemenea, utilizată pentru a verifica calibrarea energiei de legare (corectarea sarcinii). Pelicula subțire de  $\text{TiO}_2$  nefuncționalizată nu prezintă niciun semnal de la Au.

Nanocompozitele investigate conțin nanoparticule de metale nobile monometalice sau bimetalice. Spectrele de înaltă rezoluție ale liniilor corespunzătoare Ag-3d, Au-4f și Pt-4f din figura A1.5(d) indică depunerea cu succes a nanoparticulelor monometalice (Ag sau Au) sau bimetalice (Ag-Pt sau Ag-Au). Cuantificarea bazată pe spectre XPS de înaltă rezoluție indică o concentrație de Ag de aproximativ 20% în nanoparticulele de Ag-Au și de aproximativ 80% în nanoparticulele de Ag-Pt.

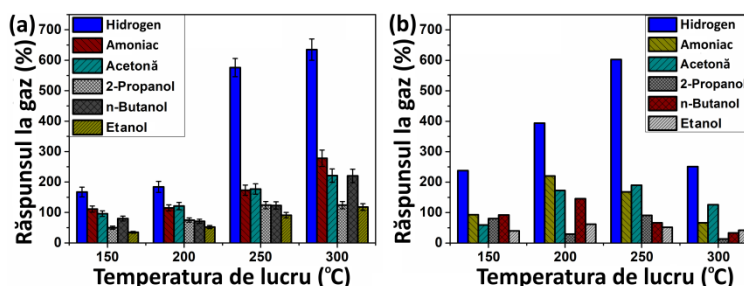
Pentru a studia răspunsul peliculelor la diferite gaze și vapori ai compușilor organici volatili, rezistențele electrice ale probelor sensorului au fost măsurate în intervalul de temperatură de 25 °C - 400 °C. S-a găsit o relație pozitivă între răspunsul la gaze și vapori și temperaturile de lucru ( $T_L$ ). Temperaturile de lucru rezonabile pentru oxizii de titan cercetați în teză care duc la valori mari de răspuns sunt peste 250 °C, adică într-un mediu cu temperaturi

ridicate [7,164]. Temperatura de lucru optimală depinde de diverși factori, inclusiv grosimea peliculei, acoperirea suprafeței și porozitatea [164]. Metoda conductometrică explică răspunsul la gaz (modificări ale rezistenței electrice) a peliculelor de TiO<sub>2</sub> nanostructurate la expunerea la gazele de testare în intervalul T<sub>L</sub> de 200-400 °C. În cazul testării la H<sub>2</sub> gaz, deoarece rezistența electrică ale nanostructurilor s-a micșorat, răspunsul la gaz a fost calculat după cum urmează [56]:

$$S_n = \frac{R_{aer} - R_{gaz}}{R_{aer}} * 100\%, \quad (3.3)$$

unde  $R_{aer}$  și  $R_{gaz}$  reprezintă rezistențele electrice în aer și sub atmosfera gazelor de testare, respectiv.

Rezultatele de detectare a gazelor pentru senzorii pe bază de pelicule ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> pulverizate cu grosimea de 40 nm (tratament TA la 600 °C) la diferite T<sub>L</sub> sunt reprezentate în figura 3.3(a). La T<sub>L</sub> de 300 °C, peliculele de TiO<sub>2</sub> au prezentat un răspuns la hidrogen de ~650%, respectiv, care este mai mare comparativ cu rezultatele raportate pe baza nanostructurilor de TiO<sub>2</sub> [180].



**Fig. 3.3. Răspunsul la diverse gaze (100 ppm) față de temperatura de lucru a senzorilor pe baza peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> crescute prin: (a) pulverizare (grosimea de 40 nm); (b) depunerea straturilor atomice (grosimea de 15 nm)**

Răspunsul la gaz față de temperatura de lucru a peliculelor de TiO<sub>2</sub> cu grosimea de 15 nm la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz și diferiți vapori de compuși organici volatili (COV) este reprezentat în figura 3.3(b). După cum se poate observa, temperatura optimală de lucru este de 250 °C, cu cel mai mare răspuns la H<sub>2</sub> gaz, în comparație cu răspunsul la diferiți vapori COV. Răspunsul la 100 ppm de NH<sub>3</sub>, acetonă, 2-propanol, *n*-butanol și etanol este de ~170%, ~190%, ~90%, ~66% și ~52%, respectiv.

Comparațiile răspunsului la H<sub>2</sub> gaz pentru diferite grosimi ale peliculelor ultra-subțiri nano-structurate de TiO<sub>2</sub> obținute prin pulverizare cu grosimea de 40 nm care au demonstrat cel mai mare răspuns (>640%) la T<sub>L</sub> de 300 °C și prin depunerea straturilor atomice cu cel mai mare

răspuns de ~600% pentru peliculele cu grosimea de 15 nm sunt reprezentate în figura A1.6. Răspunsul mai mare al peliculelor cu o grosime de 15 nm poate fi asociat cu grosimea care este comparabilă cu lungimea Debye [79]. În acest caz, conductibilitatea electrică a întregii pelicule este afectată de chemisorbția moleculelor de oxigen și gaz pe suprafața peliculei de TiO<sub>2</sub> [79].

Răspunsurile dinamice la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz în dependență de grosimea peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin pulverizare și prin depunerea straturilor atomice la temperaturi de lucru de 300 °C și 250 °C, respectiv, indică recuperarea completă a răspunsului după aplicarea gazului de test (a se vedea figura A1.7). Conform datelor au fost calculați timpii de răspuns și de recuperare și sunt prezentați în tabelul A1.1 și tabelul A1.2, respectiv.

Efectele funcționalizării cu nanoparticule din metale nobile asupra performanțelor senzoriale la gaze a peliculelor nanostructurate ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> sunt cercetate în continuare. Scopul fiind de a identifica abordări tehnologice cu posibilitatea de a reduce T<sub>L</sub> și de a îmbunătăți selectivitatea dispozitivului. În acest fel va fi posibil controlul valorii răspunsului la gaz și fabricarea diferitor senzori pe baza aceluiași material și într-un singur proces tehnologic, doar prin funcționalizarea suprafeței sale cu diferite tipuri de nanoparticule nobile.

Reeșind din necesitatea detectării și controlului expunerilor individuale ale COV, care sunt de o mare solicitare pentru diverse aplicații, de ex. detectarea scurgerilor de butanol sau metanol în diferite procese industriale [181–183] sunt cercetate răspunsurile dispozitivelor elaborate. Este important de menționat că alcoolul izopropilic (numele IUPAC 2-Propanol) este un izomer structural al propanolului cu formula moleculară C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, care are o limită de prag de 400 ppm pentru expunerea pe termen scurt [181]. Expunerea la o concentrație mai mare de 2-propanol poate duce la tensiune arterială scăzută, amețeli, greață și comă [181], prin urmare, este foarte important de a detecta 2-propanol pentru probleme de sănătate și siguranță. La fel este important de menționat că butanolul este considerat ca un potențial biocombustibil (combustibil butanol), dar *n*-butanolul prezintă un pericol de incendiu moderat [184], care este un „alcool fuselar” și extrem de larg utilizat în industria alimentară pentru producerea de unt, smântână, fructe, rom, whisky, înghețată, zahăr, bomboane, produse coapte și cordiale [182], într-o gamă largă de produse de consum [185], precum și pentru alte procese industriale [186]. Conform celor expuse, una din metodele de a modifica selectivitatea de la H<sub>2</sub> la un al tip de gaz/COV este funcționalizarea suprafeței peliculelor de TiO<sub>2</sub>.

Astfel, peliculele de TiO<sub>2</sub> obținute prin pulverizare au fost funcționalizate cu nanoparticule din metale nobile, și anume în cazul funcționalizării cu nanoparticule din Ag-Au, a fost observată o scădere a răspunsului odată cu creșterea T<sub>L</sub> de la 200 °C la 300 °C la vaporii de

amoniac și o creștere a răspunsului la *n*-butanol (a se vedea figura A1.8). Senzorii pe baza Ag-Au-TiO<sub>2</sub> sunt selectivi și ating răspunsuri ridicate la amoniac la T<sub>L</sub> de 200 °C. Dar odată cu creșterea T<sub>L</sub> până la 300 °C, selectivitatea se modifică pentru *n*-butanol. Astfel, pentru a avea cel mai înalt răspuns și selectivitate la NH<sub>3</sub>, este necesar de a stabili temperatura de lucru de 200 °C, iar pentru a avea cel mai înalt răspuns și selectivitate la *n*-butanol, temperatura de lucru necesară este de 300 °C.

În cazul peliculelor de TiO<sub>2</sub> funcționalizate cu Au cu grosimea de 15 nm, s-a observat o scădere a răspunsului la o temperatură de lucru de 250 °C (a se vedea figura A1.9(a)). Acest fapt poate fi atribuit unei scăderi a regiunilor active pe suprafața peliculei de TiO<sub>2</sub>, datorită conținutului ridicat de nanoparticule din Au, ceea ce duce la un răspuns redus [187] sau la o scurgere de hidrogen de la nanoparticulele din Au pe TiO<sub>2</sub> [188].

Cu toate acestea, răspunsul dinamic al peliculelor cu grosimea de 15 nm de TiO<sub>2</sub> funcționalizate cu Au, a demonstrat că chiar dacă răspunsul este mai scăzut, are loc o micșorare esențială a timpilor de răspuns (~0,6 s) și recuperare (~4 s) după introducerea și evacuarea a 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz (a se vedea tabelul A1.2). Scăderea considerabilă a timpilor de răspuns și recuperare poate fi atribuită proprietăților catalitice excelente ale nanoparticulelor din Au, care accelerează cinetica reacțiilor de detectare a suprafeței (chemisorbția speciilor de oxigen și disocierea moleculelor de H<sub>2</sub>), ceea ce duce la răspunsul-recuperarea mai rapidă [189].

Răspunsurile față de temperatura de lucru a peliculelor de TiO<sub>2</sub> netratate și a celor tratate termic (450 °C, 600 °C și 625 °C pentru 2, 1 și 2 ore, respectiv; cu grosimea de 15 nm) și funcționalizate cu nanoparticule din Au la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz, indică clar că probele tratate termic TA la 600 °C prezintă cel mai mare răspuns (~70%) la o temperatură de lucru de 300 – 350 °C, iar probele tratate TA la 625 °C reprezintă cel mai mare răspuns (~80%) la T<sub>L</sub> de 375 °C (a se vedea figura A1.9(a)). Astfel, răspunsul peliculei de TiO<sub>2</sub> cu grosimea de 15 nm și funcționalizată cu nanoparticule din Au la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz, COV și NH<sub>3</sub> (100 ppm), a demonstrat că temperatura de tratament TA de 600 °C este mai benefică pentru performanțele de detectare, deoarece permite un răspuns de aproximativ 70% și o selectivitate mai bună (a se vedea figura A1.9(b)), datorită morfologiei sale și prezenței fazelor cristaline de anatase și rutil.

Rezultatele de top ale senzorilor de hidrogen extrem de sensibili raportate în literatura de specialitate din ultimii ani la temperaturi de lucru ridicate și scăzute, precum și compararea parametrilor acestora cu cea mai bună structură a senzorului din acest studiu sunt prezentate în Tabelul A1.3. După cum se poate vedea, senzorii pe baza peliculelor de TiO<sub>2</sub> demonstrează răspunsuri la H<sub>2</sub> gaz comparabile și chiar mai mari la majoritatea rezultatelor raportate pentru



oxizii semiconductori de tip  $n$ , în timp ce timpii de răspuns și recuperare sunt comparabili sau mult mai mici decât cele publicate anterior [189]. Aceste rezultate demonstrează superioritatea dispozitivelor elaborate aici.

Senzorii de gaz pe bază de oxizi metalici arată răspunsul către gaze datorită reacțiilor catalitice la suprafața materialului senzor, care implică reacțiile dintre speciile gazoase și suprafața materialului senzor. Prin urmare, unul dintre cele mai eficiente moduri de a îmbunătăți răspunsul și selectivitatea gazului de test este controlul proprietăților catalitice ale suprafeței materialului senzor. Metalele nobile sunt catalizatori de înaltă eficiență și pot fi utilizate pentru îmbunătățirea reacțiilor de suprafață ale materialelor de detectare a gazelor. Astfel de oxizi metalici precum  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  posedă proprietăți catalitice relativ reduse, prin urmare funcționalizarea suprafeței cu diferite metale nobile modifică proprietățile lor de detectare a gazelor [151].

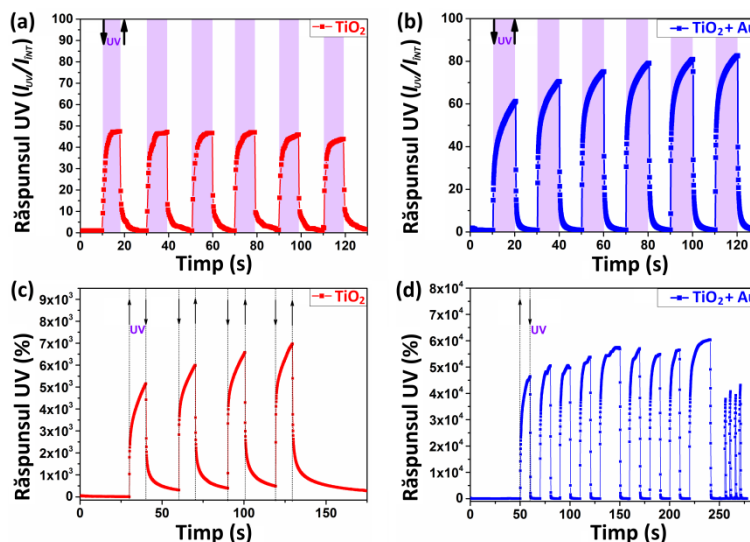
Din literatură se cunoaște că peliculele de  $\text{TiO}_2$  sunt sensibile la radiația UV, respectiv în continuare sunt prezentate rezultatele obținute la iradierea cu unde UV a peliculelor de  $\text{TiO}_2$ .

Răspunsul dinamic la iradierea cu unde UV (de 365 nm, distanța de 2 cm până la probă) al peliculelor de  $\text{TiO}_2$  (grosimea peliculei fiind de 40 nm) obținute prin pulverizare și funcționalizate cu nanoparticule din Au la temperatura camerei, la o tensiune de polarizare aplicată de 50 V a fost definit ca:  $S = (I_{UV}/I_{intuneric})$ . În cazul peliculelor nefuncționalizate,  $S$  are valoarea de  $\approx 47$  cu timpii de răspuns și recuperare  $\tau_{r1} = 1,35$  s,  $\tau_{r2} = 1,35$  s și  $\tau_{d1} = 0,23$  s,  $\tau_{d2} = 0,23$  s, iar în cazul peliculelor funcționalizate cu nanoparticule din Au,  $S$  valoarea de  $\approx 82$  cu timpii de răspuns și recuperare  $\tau_{r1} = 0,1$  s,  $\tau_{r2} = 2,96$  s și  $\tau_{d1} = 0,16$  s,  $\tau_{d2} = 1,51$  s, respectiv (a se vedea figura 3.4(a, b)), ceea ce demonstrează posibilitatea creșterii răspunsului de două ori prin funcționalizarea cu nanoparticule din Au.

Răspunsurile dinamice ale peliculelor ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$  obținute prin depunerea straturilor atomice cu o grosime de 15 nm, nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule din Au, au fost calculate în procente ca  $((I_{UV}-I_{intuneric})/I_{intuneric}) \cdot 100\%$  și sunt prezentate în figura 3.4(c, d). După cum se poate observa, și în acest caz datorită funcționalizării cu nanoparticule din Au, a fost posibil creșterea răspunsului cu aproximativ un ordin (de la valoarea de  $7 \cdot 10^3\%$  la  $6 \cdot 10^4\%$ ).

Caracteristicile volt-amperice în intervalul de -50 V până la +50 V ale peliculelor de  $\text{TiO}_2$  nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule din Au sub iluminarea cu unde UV (365 nm), indică că peliculele mai subțiri au o rezistență mai mare, deoarece rezistivitatea electrică ( $\rho$ ) a peliculelor subțiri este dependentă de grosime ( $\rho = R_s \cdot t$ , unde  $R_s$  este rezistența pe strat și  $t$

este grosimea peliculei) (a se vedea figura A1.10) [190]. Se poate observa o caracteristică ușor neliniară, care poate indica formarea contactelor Schottky.



**Fig. 3.4. Răspunsul la radiația UV ale dispozitivelor elaborate pe baza peliculelor de  $\text{TiO}_2$  obținute prin pulverizare: (a) nefuncționalizate și (b) funcționalizate cu nanoparticule din Au; precum și prin depunerea straturilor atomice: (c) nefuncționalizate și (d) funcționalizate cu nanoparticule din Au**

Din datele experimentale au fost determinați timpii de răspuns și recuperare pentru probele studiate. Astfel constantele  $\tau_{r1}$  și  $\tau_{r2}$  reprezintă componentele rapide și lente ale fotocurentului la creștere, iar  $\tau_{d1}$  și  $\tau_{d2}$  reprezintă componentele rapide și lente ale fotocurentului la scădere. Timpii estimați de răspuns și recuperare a acestei probe sunt sumarizați în tabelul A1.2.

Conform datelor obținute în acest subcapitol se poate de menționat următoarele: (i) peliculele ultra-subțiri de  $\text{TiO}_2$  au o suprafață omogenă și o fază de anatase cristalină; (ii) grosimea peliculei are un efect asupra caracteristicilor  $\text{TiO}_2$  și a performanțelor de detectare a gazelor; (iv) depunerea succesivă a nanoparticulelor de Au și Ag-Au permite îmbunătățirea considerabilă a selectivității și modificarea acesteia la gaze. (v) proprietățile de detectare a radiațiilor UV au arătat performanțe mai mari de detectare a peliculelor funcționalizate cu metale nobile (mărirea răspunsului aproximativ cu un ordin).

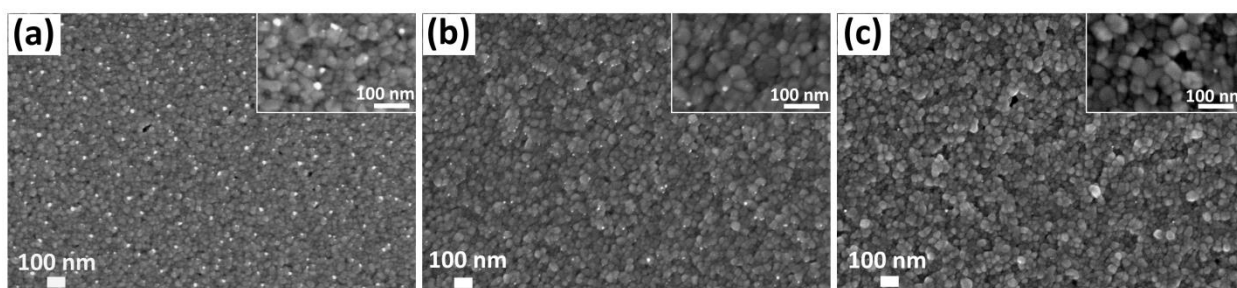
### 3.2. Studiarea proprietăților senzoriale la $\text{H}_2$ și compuși organici volatili a heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$

În acest subcapitol se raportează fabricarea și cercetarea senzorilor de etanol stabili în timp folosind pelicule multi-nanostrat compuse din  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{sticlă}$ . Structurile cuprite

sunt produse printr-o metodă bazată pe pulverizare combinată cu recoacere termică, urmată de pulverizarea  $\text{TiO}_2$  pe suprafața  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ /sticlă [20] după metodele descrise în capitolul 2. Se studiază compoziția morfologică, structurală, transportul electric, calculele teoriei funcționale a densității (DFT) și proprietățile de detectare a gazelor pentru aceste heterojoncțiuni.

Imaginile SEM a probelor nano-cristaline de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , care au fost crescute utilizând abordarea reproductibilă de pulverizare/recoacere, datorită posibilității de a controla viteza de pulverizare a creșterii sunt reprezentate în figura 3.5(a-f). Astfel, s-au obținut cinci probe simultan dintr-un singur substrat înainte de recoacerea termică TA la  $420\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 30 min (pentru seturile de probe Cu20, Cu30 și Cu40) sau 60 min (pentru seturile de probe Cu50 și Cu60) în aer. Se poate observa clar că volumul nanoparticulelor se modifică esențial cu grosimea peliculei, ceea ce afectează și proprietățile de detectare ale acestora. Pentru nanoparticulele de  $\text{CuO}$ , conductibilitatea lor electrică mai mare duce la unele puncte luminoase în zonele expuse la fasciculul de electroni al SEM (a se vedea figura 3.5(a-c)) [19]. Nanoparticulele, care apar cu dimensiuni mult mai mici în imaginile SEM datorită peliculelor mai subțiri, se oxidează complet în timpul celor 30 de minute de tratament.

Peliculele ultra-subțiri au o aderență foarte bună la substraturile de sticlă, deoarece nu au fost observate semne de delaminare în cei trei ani în care au fost investigate aceste tipuri de probe [24,70].

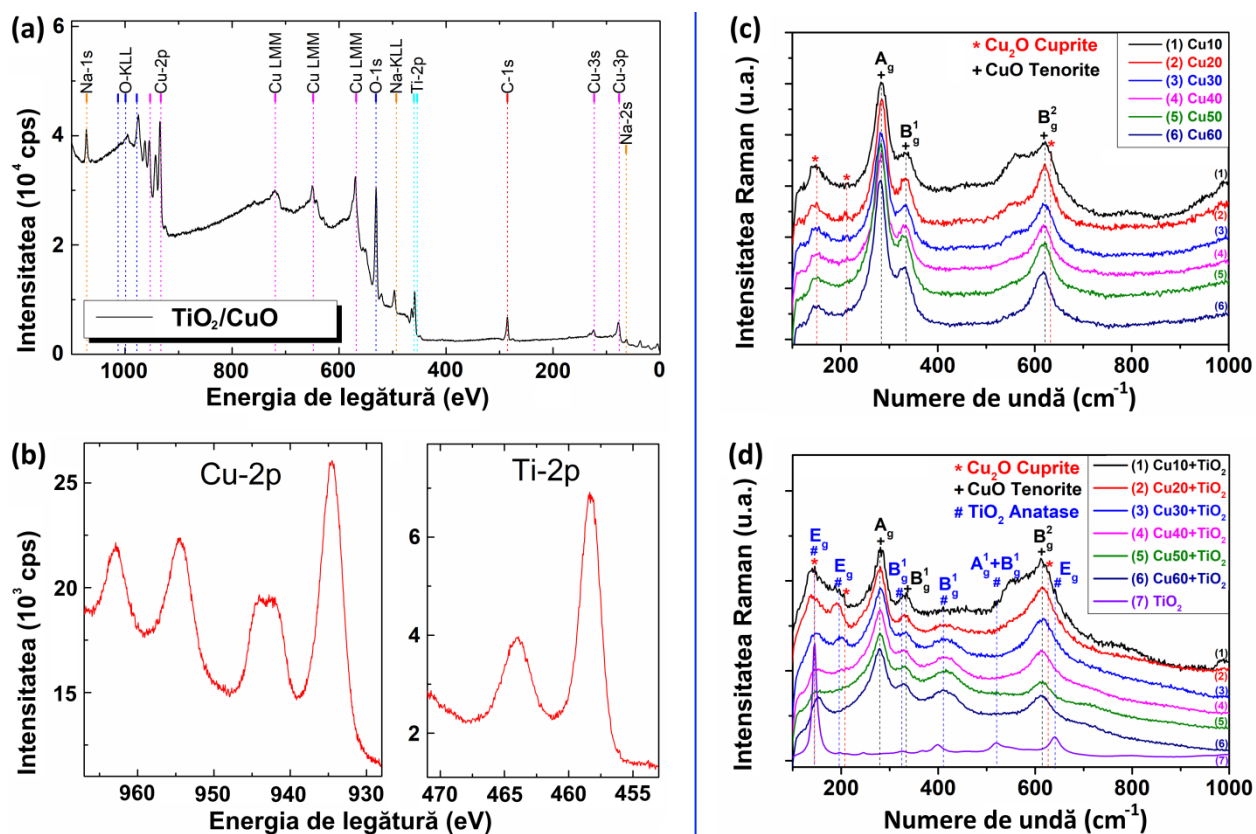


**Fig. 3.5. Imaginile SEM ale probelor de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  nano-cristaline crescute utilizând abordarea prin pulverizare și tratate termic la  $420\text{ }^\circ\text{C}$ , timp de 30 min cu grosimea de: (a) 20 nm; (b) 40 nm; (c) 60 nm. Inserția arată imaginile SEM la o scară mărită**

Pentru senzorul cu pelicule subțiri stratificate de  $\text{TiO}_2/\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , spectrele fotoelectronice cu raze X (XPS) sunt prezentate în figura 3.6(a,b), unde spectrul de vedere general, atestă prezența elementelor de Cu, O, Ti, Na și C. Cu, O și Ti care provin din straturile  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ , în timp ce semnalul de la carbon apare la fel cum s-a raportat în subcapitolele anterioare [24,104].

Liniile Cu-2p și Ti-2p de înaltă rezoluție prezentate în figura 3.6(b), relevă în mod clar liniile de satelit Cu-2p<sub>1/2</sub> și Cu-2p<sub>3/2</sub>, deplasate către energii de legare mai mari. Vârfulurile observate în spectru denotă prezența CuO [19,191], care se găsește în stratul de bază al probelor.

Semnalele cuprinse între 459,6 eV - 458,0 eV se datorează Ti-2p<sub>3/2</sub>, care este atribuit la Ti în TiO<sub>2</sub>. Evaluarea spectrelor de înaltă rezoluție XPS a Ti-2p arată că linia la 458,3 eV corespunde Ti-2p<sub>3/2</sub>. Separarea cu 5,6 eV între vârfurile Ti-2p<sub>3/2</sub> și Ti-2p<sub>1/2</sub> și poziția semnalului Ti-2p<sub>3/2</sub>, ilustrează prezența Ti ca TiO<sub>2</sub> în stratul de bază, conform datelor publicate în [155,179].



**Fig. 3.6. Spectrele XPS ale unui senzor pe baza peliculelor subțiri de TiO<sub>2</sub>-CuO:**

(a) spectru de ansamblu; (b) spectre de înaltă rezoluție ale liniilor Cu-2p și Ti-2p. Spectre micro-Raman ale peliculelor nanocristaline ultra-subțiri: (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O, tratat termic TA la 420 °C timp de 30 min (pentru Cu20, Cu30 și Cu40) și 60 min (pentru Cu50 și Cu60) în aer; și (d) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, tratat termic TA la 420 °C timp de 30 min (pentru Cu20, Cu30 și Cu40) și 60 min (pentru Cu50 și Cu60) în aer, respectiv

Spectroscopia Micro-Raman a fost folosită pentru a investiga caracteristicile la scară nanometrică, și anume dinamica rețelei (interacțiunea electron-fonon) a nano-materialelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Spectrele micro-Raman pentru nanomaterialele de CuO/Cu<sub>2</sub>O și

TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O în intervalul 100-1000 cm<sup>-1</sup> au fost obținute la temperatura camerei (a se vedea figura 3.6(c,d) și figura A2.1).

Studiile Raman arată clar formarea fazelor mixte de oxid de cupru, și anume CuO/Cu<sub>2</sub>O, după tratarea termică TA la 420 °C în condiții ambientale, precum și heterostructura de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O după pulverizarea unui nano-strat de TiO<sub>2</sub> deasupra peliculelor binare, care afirmă existența peliculelor heterostructurate în fază mixtă. Spectrele micro-Raman a șase seturi de probe investigate la temperatura camerei conțin trei vârfuri principale la ~144 cm<sup>-1</sup>, 212 cm<sup>-1</sup>, 628 cm<sup>-1</sup>, atribuite fazei cristaline de Cu<sub>2</sub>O. Coexistența fazelor Cu<sub>2</sub>O și CuO pentru probele TA la 420 °C timp de 1 oră a fost confirmată de datele prezentate în figura 3.6(c) și 3.6(d), datorită vârfurilor puternice la 298 cm<sup>-1</sup>, 345 cm<sup>-1</sup> și 632 cm<sup>-1</sup> [192]. Pe baza sensibilității ridicate a spectroscopiei micro-Raman pentru investigațiile regiunilor de suprafață ale probelor [193], vârfurile mai puternice atribuite fazei CuO indică formarea acestei faze pe suprafața superioară a nanocristalelor de Cu<sub>2</sub>O. La temperaturi mai mari de 420 °C pentru probele TA, vârfurile atribuite fazei cristaline Cu<sub>2</sub>O dispar în spectrele micro-Raman, care pot fi atribuite formării unui strat mai gros de CuO deasupra Cu<sub>2</sub>O [193] (a se vedea curba (2) din figura A2.1). Spectrele micro-Raman ale peliculelor de TiO<sub>2</sub> care acoperă straturile ultra-subțiri de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimi diferite (20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm și 60 nm) tratate TA la 420 °C timp de 0,5 sau 1 oră, la fel demonstrează aceeași tendință (a se vedea figura 3.6(d)). Rezultatele micro-Raman obținute sunt în concordanță cu datele XPS care confirmă faptul că fazele Cu<sub>2</sub>O se transformă în fază cristalină de CuO după tratamentul termic.

Rețeaua cristalină de cuprite (Cu<sub>2</sub>O) este simplă cubică conform grupului de translație. Poate fi descrisă prin simetrie cubică totală, chiar și în centrul zonei, unde există tranziții directe de exciton, grupul lui *k* este izomorf cu grupul punctual *O<sub>h</sub>*. Rețeaua principală a structurii cubice cuprite poate fi descrisă ca două subrețele, una cubică cu fețe centrate (cfc) cu cationi de cupru și una cubică cu volum centrat (cvc) cu anioni de oxigen. O altă caracteristică interesantă a structurii cuprite este dihotomia [194,195]. Atomii *O* se află în poziții interstițiale tetraedrice față de subrețeaua de cupru, ceea ce înseamnă că *O* este coordonat tetraedric de *Cu*, în timp ce *Cu* este coordonat liniar de doi oxigeni vecini. Aceste numere reduse de coordonare sunt neconvenționale pentru oxizii metalici [195]. De asemenea, o lungime scurtă a legăturii cupru-oxigen în Cu<sub>2</sub>O este neobișnuită [195], nu este compatibilă cu suma oricărei perechi de raze ionice pentru *Cu*<sup>+</sup> și *O*<sup>2-</sup> dată în literatură [196]. Simetriile fononilor și benzilor se colectează ușor prin metoda lui Moskalkenko [197]. Cristalul Cu<sub>2</sub>O cu o rețea simplă cubică Bravais aparține grupului spațial *Pn* $\bar{3}$ *m* sau *O<sub>h</sub>*<sup>4</sup> (simetria punctului *O<sub>h</sub>*, sau *m*3*m*) [194] și două unități de formulă

sunt implicate într-o celulă unitară. Simetria modurilor normale ale centrului zonei este dată de [19,198,199]:

$$\Gamma_{Cu_2O} = A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + T_{2u} + T_{2g} . \quad (3.4)$$

CuO se cristalizează într-o structură monoclinică (simetrie de grup spațial) [19,198–200]. În consecință, există 12 moduri vibraționale, moduri fonice optic active, în centrul zonei. Cei doi atomi de cupru din celula primitivă se află pe site-uri cu simetrie descrise de  $C_1(2)$  și atomii de oxigen de pe  $C_2(2)$  [19,198–200]. Coordonând simetriile sitului cu grupul de factori  $C_{2n}$ , modurile normale ale centrului zonei sunt prezentate de [19,198–200]:

$$\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g . \quad (3.5)$$

Cele trei moduri  $A_g + 2B_g$  sunt Raman active, iar cele trei moduri acustice sunt reprezentate de  $A_u + 2B_u$ . Celelalte șase moduri sunt active în infraroșu [19,198–200].

După cum s-a menționat deja, faza de anatase este asociată grupului spațial  $D_{4h}^{19}(I4/amd)$  [37] cu două unități de formulă  $TiO_2$  per celulă primitivă (a se vedea figura A2.1), iar modurile din punctul  $\Gamma$  aparțin reprezentării conform relației 3.1 [30,37].

Modurile  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  și  $E_g$  sunt Raman active,  $A_{2u}$  și cele două moduri  $E_u$  sunt active în infraroșu. Vârfurile la aproximativ  $\sim 144\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 197\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 326\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 517\text{ cm}^{-1}$  și  $\sim 635\text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite  $E_g$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$ , și  $E_g$ , moduri de anatase, respectiv [30,37,172,175] (a se vedea figura 3.6(d) (curba 7)). Aceste vârfuri Raman sunt în corelație cu faza de anatase din pelicula de  $TiO_2$  [176].

Spectroscopia de absorbție cu ultraviolet, vizibile și cu infraroșu apropiat (UV-Vis-NIR) utilizată la cercetarea heterostructurilor de  $CuO/Cu_2O$  și  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  a permis detectarea absorbției optice și a tranzițiilor excitonice caracteristice nanostructurilor. Astfel spectrele de absorbție față de lungimea de undă arată doar un vârf de absorbție centrat la aproximativ 400 nm - 500 nm. La fel se poate observa că probele au o transmisie bună peste 70% peste lungimea de undă de 600 nm, iar probele de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  au o transmisie mai mare datorită faptului că mecanismul principal de captare a luminii în peliculele subțiri de  $TiO_2$  implică împrăștierea luminii [23] (a se vedea figura A2.2). Datele experimentale arată doar absorbția directă legată de tranziție fără vârfuri legate de absorbția indirectă a tranziției (a se vedea figura A2.2(b)).

Caracteristicile optice ale heterostructurilor obținute și estimarea valorii medii a benzii optice de energie sunt extrem de importante. Conform metodei Tauc, diferența de bandă optică a nanomaterialului  $CuO$  urmează ecuațiile [201,202]:

$$\alpha h\nu = k\sqrt{h\nu - E_g}, \quad (3.6)$$

$$\alpha E_p = k(E_p - E_g)^n, \quad (3.7)$$

unde,  $\alpha$  - marginea de absorbție optică, care este proporțională cu absorbția (coeficientul de absorbție al materialului),  $E_p=h\nu$  - energia fotonului incident,  $k$  - constanta de proporționalitate dependentă de structura materialului,  $E_g$  – banda interzisă optică, și  $h$  - constanta lui Planck. Deoarece valoarea exponentului  $n$  depinde de natura tranziției optice (direct permis, direct interzis, indirect permis sau indirect interzis), exponentul  $n$  are valoarea 1/2, 3/2, 2 sau 3, respectiv [17]. Valoarea 1/2 este, prin urmare, utilizată pentru CuO, deoarece ambii oxizi semiconductori CuO și Cu<sub>2</sub>O sunt semiconductori cu bandă directă [17], iar  $E_g$  poate fi obținut din ecuațiile (3.6) și (3.7). Absorbția ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) este legată de tranzițiile directe de bandă [203]. Intervalul de bandă interzisă optică  $E_g$  s-a găsit extrapolând porțiunea liniară (linia dreaptă) - tangentă a graficului  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  pentru a intercepta pe axa energiei fotonului ( $h\nu$ , orizontală) la  $\alpha h\nu=0$ , iar energia benzii interzise a nanomaterialelor de CuO netratat s-a găsit a fi de 2,3 eV, ceea ce este mai mare decât valoarea publicată a materialelor de CuO (de ex. = 1,855eV). Dimensiunea particulelor poate fi atribuită efectului de confinare cuantică [204] (a se vedea figura A2.3).

Cea mai bună potrivire liniară a fost găsită pentru cazul când  $n = 1/2$  (pentru tranziția optică directă permisă în nanoparticulele din oxid de cupru) [205,206]. Graficele Tauc afirmă o creștere a benzii interzise de la ~2,03 eV la ~2,87 eV cu scăderea dimensiunii nanoparticulelor de la 30 nm la 10 nm. Marginea de absorbție de ~2,03 eV pentru proba de 30 nm este similară cu valoarea publicată pentru Cu<sub>2</sub>O [205–207] (a se vedea figura A2.3). Răspunsurile la gaze și COV au fost definite ca raportul  $(\frac{R_g - R_a}{R_a} \cdot 100\%)$ , unde  $R_g$  și  $R_a$  - rezistențele electrice ale probelor expuse la gaz/COV și aer în condiții normale de mediu, respectiv [19,56].

Abaterile standard dintre măsurările multiple ale probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O la hidrogen și etanol, la temperatura de lucru de 350 °C, demonstrează că probele de Cu20 și Cu30 prezintă cel mai mare răspuns la etanol. Probele CuO/Cu<sub>2</sub>O sunt mai selective față de etanol comparativ cu celelalte gaze testate (hidrogen, etanol, 2-propanol, *n*-butanol, acetonă și amoniac) (a se vedea figura 3.7(a)). Cu toate acestea, răspunsul și selectivitatea senzorilor scad odată cu creșterea grosimii straturilor (mai mult de 30-40 nm), deoarece odată cu creșterea grosimii straturilor, rezistivitatea electrică a structurilor scade, ceea ce este în conformitate cu datele prezentate în literatură [56]. Prin urmare, grosimea optimă este cuprinsă între 20-30 nm (seturile de probe

Cu20 și Cu30). Valorile răspunsurilor ale nanostraturilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O la analiți diferiți depind de grosimea lor, în special atunci când valoarea este în ordinul lungimii Debye [19,208].

Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor pregătite, arată comportamentul de contact ohmic între nanostraturile CuO/Cu<sub>2</sub>O și contactul superior din Au la temperatura camerei (a se vedea figura A2.4(a) și figura A2.5(a)). Cu toate acestea, la temperatura de lucru de 350 °C caracteristicile curent-tensiune sunt neliniare, care pot fi atribuite unui efect de conductibilitate condus de bariera de potențial (a se vedea figura A2.5(c)). Variația curentului electric cu temperatura, indică faptul că heterojoncțiunea poate fi aplicată și pentru măsurarea temperaturii (a se vedea figura 3.7(b)). Pentru a exprima rezistivitatea electrică a oxizilor semiconductori de tip *p* s-a utilizat ecuația următoare [18]:

$$\rho \equiv \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q\mu_p p} = \frac{1}{q\mu_p \left( N_V e^{-\left(\frac{E_F - E_V}{KT}\right)} \right)} = \frac{e^{\left(\frac{E_F - E_V}{KT}\right)}}{\sigma \mu_p N_V}, \quad (3.8)$$

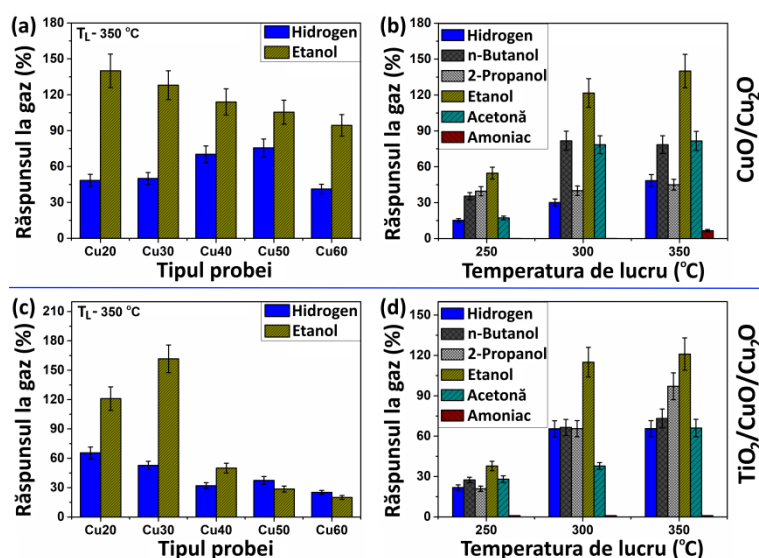
unde  $\rho$  - rezistivitatea electrică,  $\sigma$  - conductivitatea electrică,  $q$  - sarcina electronului,  $\mu_p$  - mobilitatea golurilor,  $p$  - concentrația golurilor,  $E_F$  - energia Fermi,  $E_V$  - energia maximă din banda de valență,  $T$  - temperatura absolută și  $k$  - constanta lui Boltzmann.

Variația răspunsului structurilor la 100 ppm de etanol față de diferite temperaturi de lucru a fost studiată pentru a găsi condițiile optime de lucru. Figura 3.7(b) prezintă răspunsul probei Cu20 la diferiți compuși (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) la temperaturi de lucru cuprinse între 250 °C-350 °C. Abaterea standard între mai multe măsurări ale aceluiași set de probe este indicată cu bare de eroare. Pentru vaporii de etanol, răspunsul senzorului la 350 °C este mai mare comparativ cu celelalte gaze. 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 timp ce figura 3.7(b) arată, de asemenea, că răspunsul la hidrogen gazos s-a îmbunătățit odată cu mărirea cu temperatura de lucru.

Răspunsul de detectare al heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu o grosime cuprinsă între 20 și 30 nm demonstrează comportamentul de tip *p* al acestui material. Variația răspunsului structurilor la 100 ppm de etanol în funcție de temperatura de lucru a fost investigată pentru a găsi condițiile optime de lucru. Din răspunsul dinamic al probei Cu20 la 100 ppm de vapori de etanol se observă că timpul de răspuns ( $\tau_r$ ) și timpul de recuperare ( $\tau_d$ ) sunt relativ mici la temperaturile de lucru de 250 °C, 300 °C și 350 °C ( $\tau_r = 18.8$  s, 13 s și 18.5 s,  $\tau_d = 43.3$  s, 46.4 s și 49.6 s, respectiv) (a se vedea figura A2.4(b)). Răspunsurile la hidrogen și etanol ale probelor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu diferite grosimi sunt studiate pentru a determina impactul adăugării TiO<sub>2</sub> la



stratul superior. Heterojonctiunea poate acționa, de asemenea, ca o suprafață cu  $\text{TiO}_2$  de autocurățare sau pentru a îmbunătăți detectarea gazelor și pentru a îmbunătăți protecția împotriva coroziunii la temperaturi ridicate [20,84–87,209].



**Fig. 3.7. (a) Răspunsul la hidrogen și etanol al probelor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu grosimi diferite la temperatura de lucru de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) Răspunsul la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) în dependență de temperatura de lucru a probelor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Cu20); (c) Răspunsul la hidrogen și etanol ale probelor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu grosimi diferite măsurate la  $T_L$  de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) Răspunsul la diferiți compuși (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) în dependență de temperatura de lucru a probelor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Cu20)**

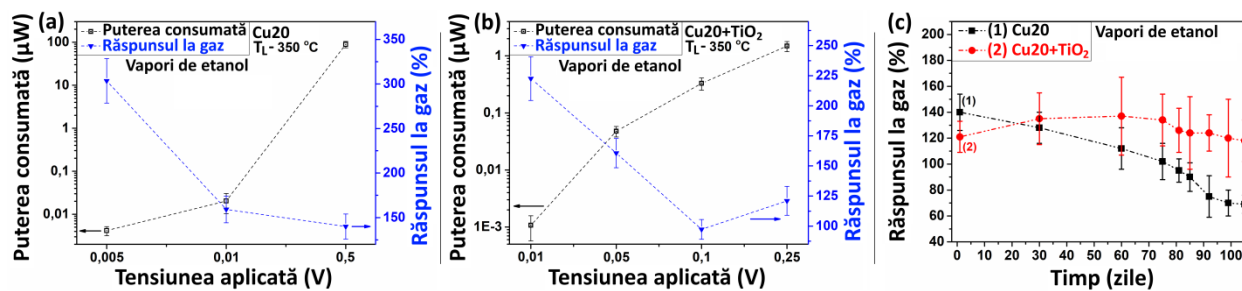
Răspunsul la hidrogen și etanol al probelor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Cu20, Cu30, Cu40, Cu40 și Cu60), măsurate la temperatura de lucru de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  este prezentat în figura 3.7(c). Se poate observa că probele de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (Cu20 și Cu30) sunt mai sensibile la etanol în comparație cu hidrogenul gazos. Cu toate acestea, mărirea grosimii de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  la (Cu50 și Cu60) modifică performanța de detectare a structurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și gazul cel mai sensibil devine hidrogen, deși valorile de răspuns sunt mai mici, iar valorile de răspuns ale senzorilor cu straturile mai groase de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  sunt mai mici față de hidrogen și etanol comparativ cu cele ale (Cu20 și Cu30) (a se vedea figura 3.7(c)). Astfel, cele mai bune performanțe de detectare a etanolului au fost obținute pentru probele cu grosimea de 30 nm (proba Cu30).

Caracteristicile curent-tensiune ale probelor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , cu comportamentul ohmic liniar la temperatura camerei poate fi văzut în figura A2.4(c) și figura A2.5(b). Cu toate acestea, după cum s-a menționat deja, la temperatura de lucru de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  caracteristicile I-V sunt

neliniare datorită unui efect de conductibilitate condus de bariera de potențial (a se vedea figura A2.5(d)). Din răspunsurile la diferiți compuși chimici (hidrogen, etanol, 2-propanol, *n*-butanol, acetonă și amoniac) în dependență de temperatura de lucru a setului de probe de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20), se observă că la 250 °C, 300 °C și 350 °C, probele au cel mai mare răspuns la vapori de etanol cu răspunsuri de ~38%, ~115% și ~121%, respectiv (a se vedea figura 3.7(d)). Comparativ (datele din figura 3.7(b) și figura 3.7(d)), valoarea răspunsului a fost îmbunătățită odată cu creșterea temperaturilor de lucru pentru nanomaterialul multistrat de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Astfel, nu a existat un răspuns vizibil pentru aceste structuri de senzori sub T<sub>L</sub> de 250 °C din cauza reacțiilor de suprafață cu diferite specii de oxigen. Răspunsul maxim este atins la o temperatură de lucru de 350 °C. Răspunsul dinamic la 100 ppm de etanol al probelor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20) la temperaturile de lucru 250 °C, 300 °C și 350 °C indică că timpii de răspuns ( $\tau_r$ ) sunt de 18.9 s, 16.3 s și 13.8 s, și timpii de recuperare ( $\tau_d$ ) sunt 35.5 s, 28.3 s și 37.3 s, respectiv, sunt relativ mici (a se vedea figura A2.4(d)).

Comparând datele din figura 3.7(b) și figura 3.7(d) se observă faptul că răspunsul la hidrogen a crescut pentru sistemul ternar în raport cu heterojoncțiunea la toate temperaturile de lucru. Figura 3.8(a) reprezintă relația dintre răspunsul la 100 ppm de vapori de etanol și puterea consumată față de tensiunea aplicată pentru probele CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20). Figurile 3.8(a) și 3.8(b) arată că atunci când tensiunea de polarizare aplicată este redusă, răspunsul la vaporii de etanol crește și puterea consumată scade, efect care poate fi atribuit caracteristicilor neliniare de current-tensiune la T<sub>L</sub> de 350 °C (a se vedea figura A2.5(c) și figura A2.5(d)). Pentru o tensiune de polarizare aplicată de 0.5 V, 0.01 V și 0.005 V, puterea consumată este de ~88, ~0.02 și ~0.004  $\mu$ W (aproximativ 4 nW), iar răspunsul este de ~140%, ~160% și ~300%, respectiv. Această putere consumată nu face parte din puterea consumată al întregului sistem de senzori, deoarece puterea necesară pentru încălzirea probei până la 350 °C aici nu este considerată.

Figura 3.8(b) reprezintă răspunsul la 100 ppm de vapori de etanol și dependența puterii electrice față de tensiunea de polarizare aplicată pentru setul de probe de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20). Se observă că atunci când tensiunea aplicată scade, puterea electrică consumată scade, de asemenea. De exemplu, puterea electrică este de ~1.5  $\mu$ W, ~0.33  $\mu$ W, ~0.05  $\mu$ W și ~0.001  $\mu$ W (aproximativ 1 nW) la tensiunea aplicată de 0.25 V, 0.1 V, 0.05 V și respectiv 0.01 V. Cu toate acestea, răspunsul la gaz este de ~120% pentru tensiunea de polarizare aplicată de 0.25 V, care scade la ~97% sub 0.1 V a tensiunii de polarizare aplicate, care a crescut la ~160% și de ~222% la tensiunea de polarizare aplicată la 0.05 V și 0.01 V, respectiv.



**Fig. 3.8. Dependența puterii electrice și a răspunsului la gaz în raport cu tensiunea aplicată pentru probele: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O și (b) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm; (c) Variația răspunsului la vaporii de etanol în timp pentru probele CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm**

Variația răspunsului probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20, curba 1, figura 3.8(c)) și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20, curba 2) la 100 ppm de vaporii de etanol timp de 105 zile, demonstrează că răspunsul la vaporii de etanol s-a bisectat pentru probele de CuO/Cu<sub>2</sub>O, în timp ce a rămas neschimbat în cazul probelor din heterostructuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Nu s-au observat modificări semnificative datorită efectului de autocurățare a stratului de TiO<sub>2</sub> pe suprafața heterostructurii [20,209] (a se vedea figura 3.8(c)).

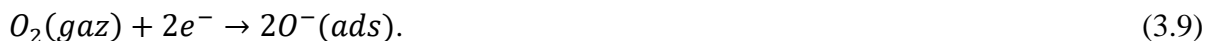
Conform rezultatelor prezentate în acest studiu, schimbările în conductanța senzorilor chimici pe bază de oxid semiconductor sunt cauzate de interacțiunile dintre compușii chimici de mediu cu suprafața senzorului, care sunt puternic influențați de temperatura de lucru [100,210]. O modalitate eficientă de a îmbunătăți caracteristicile senzorului este prin controlul proprietăților catalitice ale suprafeței oxidului din heterostructuri [37,100].

Răspunsul heterostructurii la 1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm de vaporii de etanol comparativ cu tipul de probe CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20, Cu30, Cu40, Cu50 și Cu60) măsurate la temperatura de lucru de 350 °C, sugerează că toate probele au răspuns la toate concentrațiile de etanol (a se vedea figura A2.6(a,b) și figura A2.7).

Răspunsul dinamic al probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm și 30 nm la 1, 5 și 10 ppm de etanol la T<sub>L</sub> de 350 °C, demonstrează că răspunsul senzorilor din astfel de heterostructuri este destul de ridicat la concentrații foarte mici de etanol (a se vedea figura A2.6(c) și figura A2.6(d)).

Mecanismul de detecție chimică propus pentru CuO/Cu<sub>2</sub>O se bazează pe reacții fizico-chimice de suprafață, care depind puternic de temperatura de lucru. Proprietățile electrice și chimice ale suprafeței heterostructurilor sunt explicate conform lucrărilor [19,211,212], și

anume, la temperaturi relativ scăzute atunci când sunt expuse la oxigenul din aerul înconjurător, se formează un strat/zonă de acumulare a golurilor (HAL) la suprafața lor.

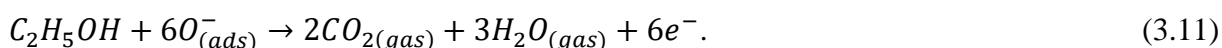


La temperaturi puțin mai mari de 150 °C, speciile de oxigen sunt adsorbite pe suprafața oxidului de cupru în urma reacției [19,139]:



unde  $O_{2(gaz)}$  sunt moleculele de oxigen din aer,  $O^-(ad)$  sunt ionii de oxigen adsorbiți pe suprafața oxidului, iar  $h^+$  sunt golurile eliberate din oxid. Astfel, datorită formării stratului de acumulare a golurilor (HAL) la suprafața oxidului, rezistivitatea electrică a stratului superior devine mai mică decât cele din partea centrală, care este considerată a fi o regiune izolatoare conform literaturii de specialitate [13,14,56,213,214].

După cum a fost demonstrat prin desorbția programată în funcție de temperatură (TPD), tehnica de rezonanță electron prin spin (ESR) și spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) [100,210], ionii de oxigen adsorbiți de pe suprafața oxidului semiconductor sunt în diferite forme, cum ar fi  $O_2^-$ ,  $O^-$  și  $O^{2-}$  (20 °C – 500 °C). Specia atomică moleculară de  $O_2^-$  și  $O^-$  domină sub temperatura de 150 °C și 150 °C – 500 °C, respectiv. La temperatura camerei, speciile de molecule  $O_2^-$  captează electronii din oxidul de cupru. Prin urmare, conductibilitatea heterostructurii scade datorită creșterii concentrației golurilor la suprafețele produse de captarea electronilor [37,100,210]. Cu toate acestea, în detecția chimică la 300 °C,  $O^-$  este frecvent adsorbit la suprafață. Astfel, odată ce senzorul este expus la vapori de etanol, are loc o reacție de suprafață asupra oxidului de cupru dintre moleculele de etanol și speciile de oxigen adsorbit. Ca rezultat, moleculele de etanol  $C_2H_5OH$  sunt oxidate la  $CO_2$  și  $H_2O$  și regiunea HAL se reduce [13,19,56,213]:



Astfel, conform reacției de mai sus, o singură moleculă de etanol interacționează cu șase ioni de oxigen adsorbiți și 6 electroni sunt eliberați, care recombinează cu golurile în regiunea HAL, reducând astfel dimensiunea acestei regiuni. Această reacție duce la o creștere a rezistivității electrice și la scăderea conductibilității în această regiune [19]. Conform datelor din literatură [13,19,56,213], se poate de menționat că lățimea regiunii HAL variază între 5,2 și 16,5 nm pentru faza superioară CuO. Astfel stratul superior ultra-subțire este în întregime afectat de

reacțiile de suprafață. Deoarece nivelul benzii de valență superioară a miezului Cu<sub>2</sub>O este mai mic, atunci golurile se transferă de la miez-Cu<sub>2</sub>O la straturile de suprafață-CuO. Astfel, interfața CuO/Cu<sub>2</sub>O este afectată și contribuie la mecanismul de detectare. Regiunea HAL (cu lățimea totală estimată în jur de 20 nm) [19] este calea preferențială pentru conducerea electrică datorită rezistenței mai mici a CuO în comparație cu miezul-Cu<sub>2</sub>O. De asemenea, diametrul mediu mic al nanocristalelor asigură un raport ridicat suprafață-volum, permițând mai multe specii de oxigen să fie adsorbite pe suprafața heterojoncțiunilor, heterostructurilor, ceea ce reprezintă un avantaj pentru detectarea etanolului. Prin urmare, acest lucru explică performanțele mai bune în ceea ce privește detectarea vaporilor de etanol. Heterostructurile CuO/Cu<sub>2</sub>O determină o regiune HAL mai mare datorită grosimii ultra-subțiri a stratului superior CuO și efectelor de difuzie a sarcinii la interfață. Prin urmare, schimbarea rezistenței electrice va fi mai mare la expunerea la vapori de etanol comparativ cu senzorul din material dintr-o singură fază.

În ceea ce privește mecanismul de detectare a etanolului pentru heterostructurile de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, prezența unei heterojoncțiuni *p-n* între TiO<sub>2</sub> și CuO/Cu<sub>2</sub>O duce la îndoirea benzii energetice în regiunea de epuizare conform literaturii [24] (a se vedea figura A2.8) până când un astfel de sistem nu va atinge echilibrul nivelului Fermi (a se vedea figura A2.8(b)). Câmpul electric de la interfață va ajuta/spori eficiența transferului de sarcină la moleculele de oxigen adsorbite la suprafața oxidului semiconductor.

Un astfel de tip de contacte a doi oxizi semiconductori diferiți formează o heterojoncțiune *p-n* sau heterostructură non-plană la interfața dintre CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>, ceea ce este excelent pentru reglarea proprietăților chimice de detectare [24]. Din aceste date putem argumenta că CuO/Cu<sub>2</sub>O de tip *p* poate atrage electroni de la defecte similare cu donorii (locuri libere de oxigen) din TiO<sub>2</sub> și astfel rezistența electrică la heterojoncțiune va crește datorită scăderii densității purtătorilor de sarcină [215].

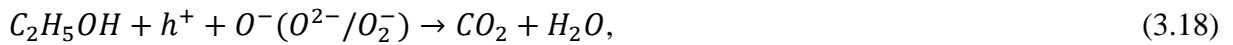
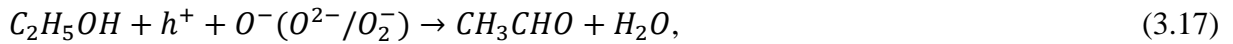
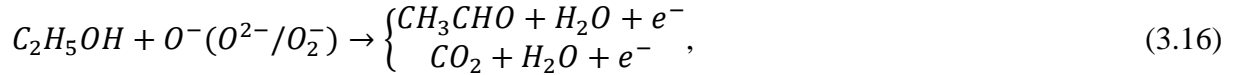
Când CuO/Cu<sub>2</sub>O, care posedă conductivitate electrică de tip *p* [19,56] și TiO<sub>2</sub>, de tip *n* [37,216], sunt puse în contact se formează heterojoncțiunile sau heterostructuri cu conductibilitatea predominantă de tip *p* care s-a observat în mecanismul senzor în timpul măsurărilor.

Oxigenul adsorbit pe suprafața TiO<sub>2</sub> captează electronii de conducție în urma unor reacții diferite în funcție de temperatura de lucru [20,37,210,217]:





Deoarece heterostructurile de tip  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  sunt expuse la vapori de etanol, va avea loc o reacție între  $C_2H_5OH$  și speciile de oxigen adsorbit pe suprafața din  $TiO_2$ . Prin urmare, electronii vor fi eliberați în banda de conducție a  $TiO_2$  [137]. Posibilele căi de reacție sunt următoarele [218]:



La interfața heterostructurilor  $TiO_2/CuO/Cu_2O$ , molecula de etanol redusă va fi combinată cu golurile în  $CuO$  și poate produce  $CH_3CHO$  intermediar care va reacționa cu oxigenul adsorbit pe  $TiO_2$  de tip  $n$  (ecuațiile (3.17) și (3.18)). În general, oxidul semiconductor de tip  $p$ , cum ar fi  $CuO/Cu_2O$ , va permite reacția completă a etanolului care va duce la creșterea performanțelor de detectare la etanol, în mod similar, cum au stabilit și alți autori pentru  $CuO-SnO_2$  [219],  $SnO_2$  dopat cu  $Ni$  [220],  $ZnO$  co-dopat [221], respectiv.

Când heterostructurile de tip  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  sunt expuse la gazul  $H_2$ , moleculele de hidrogen sunt oxidate prin eliberarea de electroni, micșorând regiunea de epuizare a electronilor [11,131,222]:



Aceste reacții au ca rezultat o modificare a lățimii canalului de conducție [223], deoarece în cazul cercetat în teză crește rezistența electrică a structurii senzorului.

Conform datelor obținute în acest subcapitol se poate de menționat că au fost obținute cu succes structuri de  $CuO/Cu_2O$  printr-o metodă bazată pe pulverizare combinată cu recoacere termică, care au demonstrat sensibilitate și selectivitate la vaporii de etanol, iar depunerea stratului ultra-subțire de  $TiO_2$ , permite de a obține senzori mai stabili în timp, care acționează ca o suprafață de protecție împotriva coroziei și cu efect de auto-curățare la temperaturi ridicate cu proprietăți îmbunătățite de detectare a gazelor.

### 3.3. Dirijarea selectivității senzorilor de gaz cu putere redusă pe baza heterostructurilor de $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ prin funcționalizare cu nanoparticule din metale nobile

În acest subcapitol se raportează fabricarea senzorilor de gaz pentru COV și  $\text{H}_2$  folosind heterostructurile de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ /sticlă funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile pentru a controla selectivitatea. De asemenea, se prezintă în premieră o simulare a heterojuncțiunii de  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  funcționalizate cu nanoparticule de Pd, Ag și AgPt, unde se calculează energiile de adsorbție, structurile și funcțiile de lucru ale heterojuncțiunilor funcționalizate cu nanoparticulele de metale nobile [39]. Schimbarea selectivității senzorilor este investigată prin examinarea energiilor de legare și a transferurilor de sarcină pentru interacțiunile de hidrogen molecular ( $\text{H}_2$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) și *n*-butanol (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) cu joncțiunile heteroepitaxiale funcționalizate folosind nanoparticulele de metale nobile. Studiul demonstrează că introducerea nanoparticulelor de metale nobile pe suprafața  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  prezintă o cale adecvată spre dezvoltarea dispozitivelor de detectare a gazelor cu consum ultra-redus de putere electrică [39]. Scara nanoscopică a funcționalizării permite, de asemenea, reglarea, modularea și controlul selectivității și răspunsului acestor senzori, care pot fi utilizați pentru aplicații practice care necesită discriminarea între diferiți COV și gazul  $\text{H}_2$ .

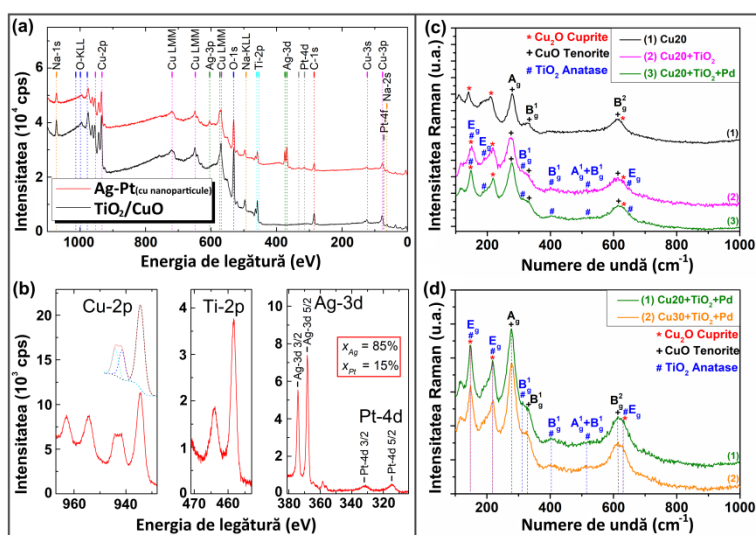
Imaginile obținute cu microscopul electronic cu scanare (SEM) pentru substratul mixt de oxid de cupru  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  acoperit cu un strat de  $\text{TiO}_2$  și funcționalizat cu nanoparticule (diametrul de 5-15 nm) de metale nobile de Pd, Ag și AgPt, care formează nanocristalite interconectate uniform, ceea ce este favorabil aplicațiilor dispozitivelor senzorilor, sunt prezentate în figura A2.9.

Spectrele fotoelectrice cu raze X (XPS) ale heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule de AgPt, au demonstrat detectarea elementelor de *Cu*, *O*, *Ti*, *Na* și *C* (a se vedea figura 3.9(a)). Prezența *Cu*, *O* și *Ti* provine din stratul de bază  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , în timp ce semnalul din carbon provine din contaminarea suprafeței cu carbon din atmosferă, de ex. din carbohidrați [32,84].

Spectrele de înaltă rezoluție ale liniilor Cu-2p, Ti-2p, Ag-3d și Pt-4d, relevă vârfuri clare ale satelitelui atât pentru liniile Cu-2p<sub>3/2</sub>, cât și pentru Cu-2p<sub>1/2</sub>, care sunt deplasate către energii de legare mai mari pentru linia Cu-2p (figura 3.9(b)). Linia Cu-2p<sub>3/2</sub>, precum și sateliții corespunzători, au fost atribuiți nanocompozitului – a se vedea deconvoluția 2p<sub>3/2</sub> cu vârfurile satelitelui în 3 vârfuri. Vârfurile de satelit observate sunt, de obicei, considerate ca o semnătură pentru apariția heterostructurii  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu  $\text{CuO}$  expus la suprafață [104]. 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 legare 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 [155,179].

Elementele Ag și Pt au fost detectate alături de  $Cu$ ,  $Ti$ ,  $O$  și  $C$  în nanocompozitul de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  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 intensive de Cu-3p. În cazul nanocompozitului cercetat aici, cuantificarea nanoparticulelor de AgPt indică un conținut de platină de aproximativ 15% în acestea.



**Fig. 3.9. Spectrele fotoelectrice cu raze X (XPS) ale: (a) nanocompozitului de AgPt/ $TiO_2/CuO/Cu_2O$  (linia roșie) și heterostructurii de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  nefuncționalizată (linia neagră); (b) spectre de înaltă rezoluție ale liniilor Cu-2p și Ti-2p, precum și spectre pentru liniile Ag-3d și Pt-4d. Spectre micro-Raman pentru: (c) suprafața funcționalizată a probelor  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  și Pd/ $TiO_2/CuO/Cu_2O$  cu grosimea CuO/ $Cu_2O$  de 20 nm după ce a fost tratată termic la 420 °C timp de 30 min în aer; (d) Pd/ $TiO_2/CuO/Cu_2O$  cu grosimea CuO/ $Cu_2O$  de 20 nm și respectiv 30 nm**

Pe lângă funcționalizarea nanocompozitului de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  cu nanoparticule de AgPt, s-au folosit și nanoparticule de Pd pentru a pregăti senzorii funcționalizați în contextul acestor cercetări pentru senzori. Prezentarea respectivă și spectrele de înaltă rezoluție corespunzătoare structurilor  $TiO_2/CuO$  nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule de Pd, prezintă asemănări majore, însă diferă în cea mai mare parte în semnalele corespunzătoare



elementelor Ag, Pt sau Pd (a se vedea figura A2.10). Observarea liniilor Pd-3d cu vârfuri în jur de 335,8 eV (Pd-3d<sub>5/2</sub>) și 341,0 eV (Pd-3d<sub>3/2</sub>) indică funcționalizarea cu succes a suprafeței structurii senzorului cu nanoparticulele de Pd.

Spectrele micro-Raman ale nanocompozitelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, care au fost investigate la temperatura camerei în intervalul 100-1000 cm<sup>-1</sup>, sunt prezentate în figura 3.9(c) și figura 3.9(d). Prezența *Cu* și *Pd* metallic nu a putut fi constatată în aceste materiale, din cauza limitărilor instrumentale legate de măsurarea constantei dielectrice a acestora, care posedă componente pozitive reale și imaginare negative expuse în experimentele de rezonanță plasmonică de suprafață [224,225]. În cazul nanoparticulelor metalice, rezonanțele plasmonice de suprafață locale sunt responsabile pentru îmbunătățirea câmpului, ceea ce duce la procese cu suprafață îmbunătățită [224,225], care sunt vizibile doar folosind spectroscopia Raman îmbunătățită la suprafață (SERS). Doar frecvențele fononice ale straturilor cristaline de Cu<sub>2</sub>O, CuO și TiO<sub>2</sub> sunt observate cu configurarea experimentală, deoarece teoria grupurilor indică faptul că răspunsul Raman este o funcție a simetriei grupului spațial al cristalului [226].

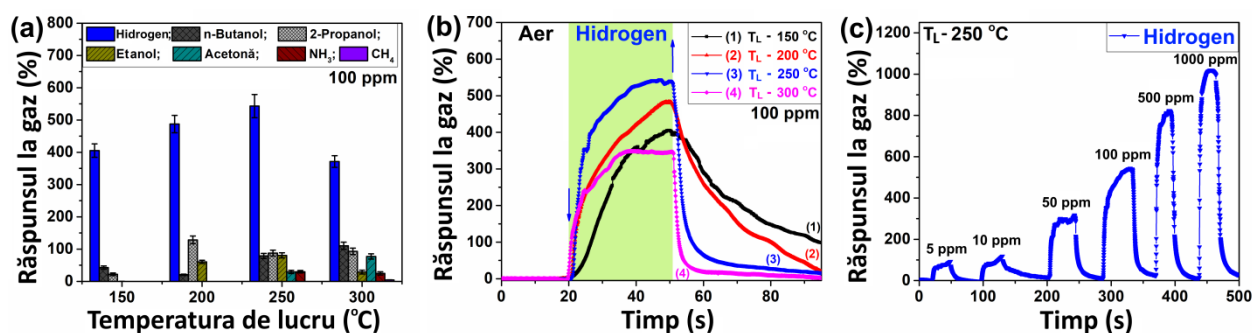
Heterostructurile și heterojoncțiunile formate din semiconductori *p-n*, în special cei funcționalizați cu metale nobile, au o activitate catalitică sporită și pot fi utilizate pentru a îmbunătăți reacțiile de suprafață ale materialelor de detectare chimică [37,227]. Se știe că funcționalizarea oxizilor (cum ar fi ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cu diferite metale nobile sau aliaje bimetalice îmbunătățește semnificativ performanța de detectare. În continuare vor fi analizate proprietățile de detectare ale heterostructurilor TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O funcționalizate cu nanoparticule de Pd, Ag și AgPt.

Proprietățile de detectare a gazelor pentru probele de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea CuO/Cu<sub>2</sub>O de 20 nm (Cu20) funcționalizate utilizând nanoparticule de Pd (Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O) au fost investigate pentru diferiți compuși organici volatili și hidrogen. Scopul principal a fost de a demonstra experimental că funcționalizarea cu Pd a astfel de structuri produce o creștere semnificativă a răspunsului și selectivității la gazul H<sub>2</sub>, chiar și la temperaturi de lucru scăzute. De asemenea, s-a intenționat să se demonstreze că este posibil de a reduce consumul de putere electrică în timpul funcționării senzorului și de a ajusta reactivitatea către H<sub>2</sub> a dispozitivelor pe bază de heterostructuri de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O prin funcționalizare utilizând nanoparticule de Pd.

Răspunsul la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă, amoniac și CH<sub>4</sub> a probelor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O după funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de Pd la diferite temperaturi de lucru, demonstrează un răspuns ridicat și selectiv la H<sub>2</sub> gaz la toate temperaturile de lucru (a se vedea figura 3.10(a)). Răspunsurile sunt de ~405%, ~487%, ~543% și ~371% la

temperaturile de lucru de 150 °C, 200 °C, 250 °C și 300 °C, respectiv. Temperatura optimală de lucru a fost determinată în intervalul 200-250 °C.

Din răspunsurile dinamice la hidrogen ale probelor Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O la diferite temperaturi de lucru, s-au calculat timpii de răspuns ( $\tau_r = 18.7$  s, 20.4 s, 12.8 s și 12.4 s) și timpii de recuperare ( $\tau_d = (> 50$  s), 36.3 s, 10.6 s și 4.2 s), care sunt relativ mici la temperaturile de lucru de 150 °C, 200 °C, 250 °C și 300 °C, respectiv (a se vedea figura 3.10(b) și figura A2.11).



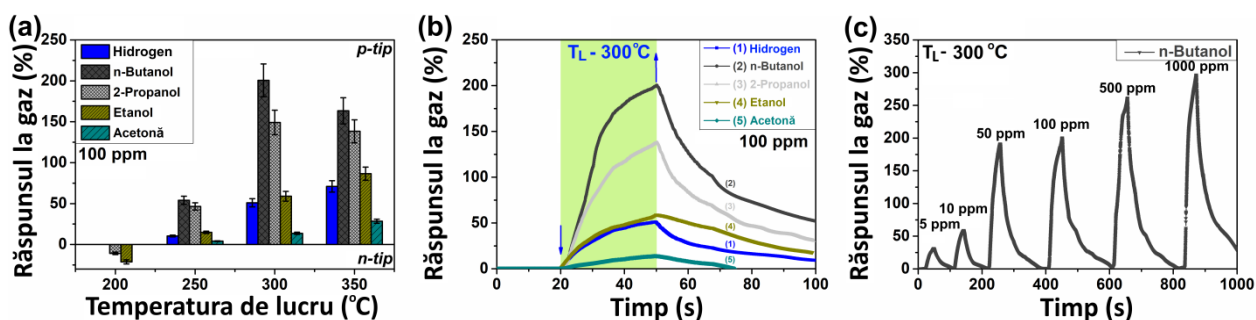
**Fig. 3.10. (a) Răspunsul la diferiți compuși (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă, amoniac și CH<sub>4</sub>) a probelor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O funcționalizate cu Pd la diferite temperaturi de lucru; (b) Răspunsul dinamic la hidrogen al probelor de Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O măsurată la diferite temperaturi de lucru; (c) Răspunsul dinamic la diferite concentrații de hidrogen (tensiune de polarizare aplicată de 250 mV)**

Răspunsul dinamic la diferite concentrații de hidrogen (5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) ale probelor funcționalizate Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, demonstrează un răspuns destul de mare de ~88% la doar 5 ppm a concentrației de H<sub>2</sub> gaz (a se vedea figura 3.10(c)), iar caracteristicile curent-tensiune arată că curentul crește odată cu temperatura de lucru pentru materialul multistrat Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (a se vedea figura A2.12(a))

Funcționalizarea suprafeței cu nanoparticulele de Ag a probelor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O au fost realizate pentru reglarea răspunsului la COV, și anume, pentru a schimba selectivitatea din etanol (în cazul probele CuO/Cu<sub>2</sub>O) la *n*-butanol.

Răspunsul la diferite gaze comparativ cu temperatura de lucru a probelor de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O funcționalizate la suprafață, din care se poate observa că la temperaturi scăzute de lucru de 200 °C, proba are conductibilitate de tip *n* și prezintă capacități de detectare doar către 2-propanol și etanol, deoarece rezistența scade după interacțiunile moleculare, iar la temperaturi de lucru de 250 °C, 300 °C și 350 °C, proba are deja o conductibilitate de tip *p*. Prin urmare, este selectiv la *n*-butanol, unde răspunsurile sunt de ~54%, ~200% și ~163% , respectiv (a se vedea figura 3.11(a)). Acest fenomen este datorat compoziției probei, care modifică

activitatea de suprafață și produsele de reacție [12,19,37]. Răspunsul dinamic la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă pentru probele Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O la temperatura optimă de lucru de 300 °C este prezentată în figura 3.11(b).



**Fig. 3.11. (a) Răspunsul la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă pentru heterostructurile de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O după funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de Ag; (b) Răspunsul dinamic la diferiți compuși (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă) a heterostructurilor de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O la temperatura de lucru de 300 °C. (c) Răspunsul dinamic la diferite concentrații de *n*-butanol (5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) (tensiune de polarizare aplicată 27,5 mV)**

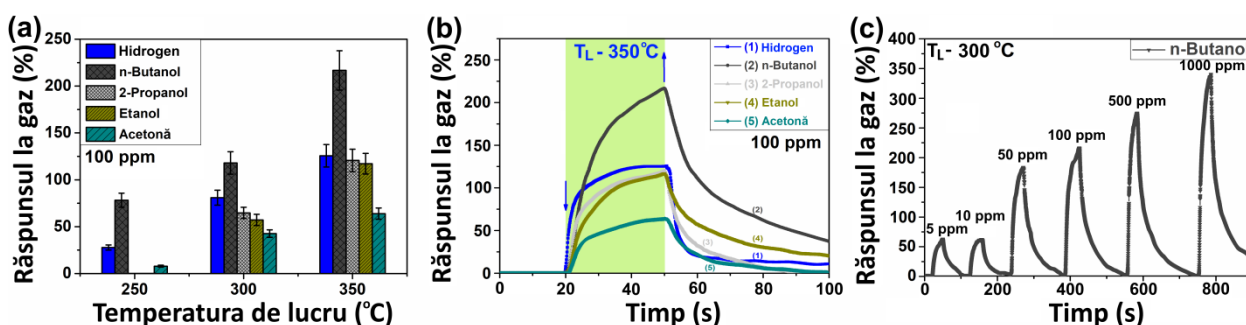
Răspunsul dinamic la 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm de *n*-butanol pentru probele de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, demonstrează detectarea chiar și pentru cea mai mică concentrație (5 ppm) a vaporilor de *n*-butanol cu un răspuns de aproximativ 31% (a se vedea figura 3.11(c)), iar caracteristica curent-tensiune a probelor de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, demonstrează că conductanța electrică crește odată cu temperatura de lucru în intervalul testat (a se vedea figura A2.12(b)).

În continuare a fost studiat răspunsul la diferiți compuși a heterostructurilor de AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O la diferite temperaturi de lucru pentru a observa reglarea selectivității prin schimbarea compoziției nanoparticulelor pe suprafață.

Răspunsul la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă comparativ cu temperatura de lucru pentru probele AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu suprafața funcționalizată, 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 (a se vedea figura 3.12(a)).

Răspunsul dinamic la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă ale probelor de AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O la temperaturi de lucru de 350 °C este prezentată în figura 3.12(b). Răspunsul dinamic la 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm de *n*-butanol pentru probele de AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, înregistrează un răspuns de ~63% pentru doar 5 ppm de *n*-butanol

(a se vedea figura 3.12(c)), iar din caracteristicile curent-tensiune ale probelor  $\text{AgPt}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , se observă că conductanța crește odată cu temperatura de lucru (a se vedea figura A2.12(c)).

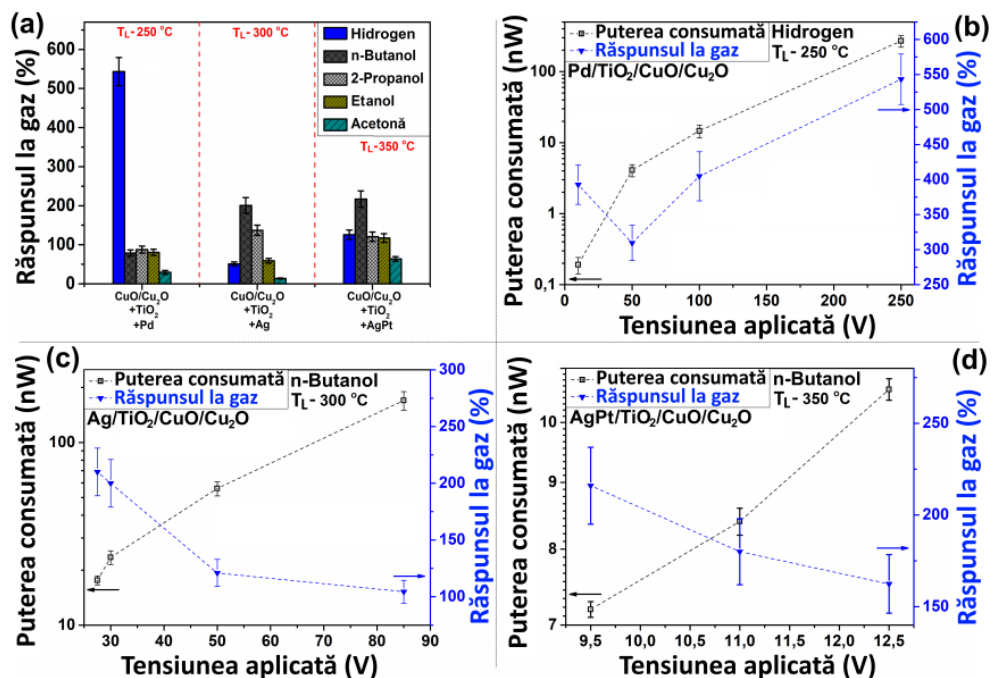


**Fig. 3.12. (a) Răspunsul la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă) ale probelor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  funcționalizate cu nanoparticule de AgPt; (b) Răspunsul dinamic la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă pentru heterostructurile de AgPt/ $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  la temperatura de lucru de 350 °C. (c) Răspunsul dinamic la 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm de *n*-butanol (tensiune de polarizare aplicată 9,5 mV) pentru heterostructurile de AgPt/ $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$**

În continuare sunt comparate răspunsurile la gaze pentru heterostructurile de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  funcționalizate cu diferitele tipuri de nanoparticule pentru a demonstra posibilitatea dirijării selectivității acestora utilizând abordarea tehnologică dezvoltată în teză.

Răspunsurile la hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă pentru probele  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{AgPt}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , demonstrează că heterostructurile funcționalizate cu nanoparticule de Pd sunt cele mai sensibile la hidrogen, în timp ce probele funcționalizate folosind nanoparticulele de Ag și AgPt demonstrează o schimbare de selectivitate și sunt cele mai sensibile la *n*-butanol (a se vedea figura 3.13(a)).

Dependența consumului de putere și răspunsul la 100 ppm de  $\text{H}_2$  gaz în dependență de tensiunea aplicată pentru heterostructurile de  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu grosimea  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  de 20 nm, demonstrează că atât puterea electrică, cât și răspunsul la gazul  $\text{H}_2$  au scăzut atunci când tensiunea aplicată se micșorează. Cu toate acestea, s-a observat, de asemenea, că pentru o tensiune aplicată de 10 mV răspunsul a crescut, iar puterea electrică 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 (a se vedea figura 3.13(b)). Răspunsul la diferite gaze față de tensiunea aplicată pentru probele  $\text{Pd}/\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  cu grosimea  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  de 20 nm, au demonstrat aceeași tendință (a se vedea figura A2.13).



**Fig. 3.13. (a) Răspunsul la diferiți compuși (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol și acetonă) a heterostructurilor de Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Dependența consumului electric și a răspunsului la gaz față de tensiunea aplicată pentru heterostructurile: (b) Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O, (c) Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și (d) AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O**

Dependența consumului electric și răspunsul la 100 ppm de vapori de *n*-butanol față de tensiunea aplicată pentru heterostructurile de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea CuO/Cu<sub>2</sub>O de 60 nm sunt reprezentate în figura 3.13(c), unde se poate observa că puterea electrică 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/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea CuO/Cu<sub>2</sub>O de 60 nm, puterea electrică de consum la vaporii de *n*-butanol este de ~10.6, ~8.4 și ~7.2 nW, iar răspunsurile sunt ~162%, ~180% și ~216% la 100 ppm la tensiunile aplicate de 12.5, 11.0 și respectiv 9.5 mV (a se vedea figura 3.13(d)). Compararea dependenței consumului de putere electrică față de tensiunea aplicată pentru probele de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule de Pd sau Ag sau AgPt este reprezentată în figura A2.14.

Mecanismele de detectare a oxizilor semiconductorilor în cele mai frecvente cazuri se bazează pe efectele fizico-chimice care au loc la suprafața acestora [37,227], pentru probele cu metale nobile sau oxizii lor, funcționalizarea cu nanoparticule la suprafață este implicată în principal în două mecanisme [108]. Unul este sensibilizarea electrică datorată formării barierelor

Schottky la nanojoncțiunea dintre metalul nobil și oxidul semiconductor [228] (nu în cazul de aici). Cealaltă se datorează sensibilizării chimice bazate pe noile proprietăți catalitice ale metalelor nobile ca suport pentru caracteristici mai bune ale senzorilor de gaz [35].

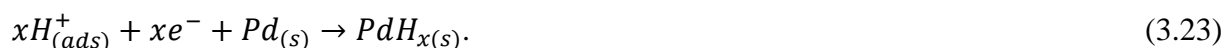
Din moment ce se adăugă pe suprafață nanoparticule din Pd, Ag sau AgPt, mai multe specii de oxigen sunt adsorbite prin „efectul spillover”. Selectivitatea la hidrogenul gazos pentru heterostructurile de Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O poate fi explicată prin faptul că Pd este cunoscut ca fiind un excelent catalizator de disociere a oxigenului și hidrogenului, la fel și la o temperatură de lucru mai mică [35,108]. Din datele experimentale (a se vedea figura 3.10(b)) se poate observa că între temperaturi de lucru relativ scăzute și până la 200 °C, recuperarea semnalului are loc mai lent decât la temperaturi mai ridicate. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că speciile de hidroxil adsorbit (obținute în timpul expunerii la H<sub>2</sub>), persistă mai mult pe suprafața nanoparticulelor de Pd care sunt îndepărtate mai lent sub formă de H<sub>2</sub>O în timpul desorbției sale la temperaturi mai scăzute, decât la temperaturi ridicate [229,230]. Dacă temperatura de lucru crește, efectul „spillover” este predominant, deoarece este unul activat termic [231].

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 [231].

După cum s-a stabilit în rezultatele XPS ale WO<sub>3</sub> funcționalizat cu PdO, speciile de protoni (*H*<sup>+</sup>) generate formează hidruri de paladiu (PdH<sub>*x*</sub>), care au funcții de lucru mai mici în comparație cu metalul de Pd pur [232]:



Formarea PdH<sub>*x*</sub> simplifică transferul purtătorilor de sarcină de la nanoparticule către heterojoncțiunile de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și scade regiunea de epuizarea a electronilor, îmbunătățind astfel proprietățile de detectare a gazelor.

În timpul expunerii heterostructurilor de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O sau AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O la vapori de *n*-butanol, acestea interacionează cu speciile de oxigen pentru a forma CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O. Proprietățile îmbunătățite de detectare a vaporilor se datorează heterojoncțiunilor unice și efectelor „spillover” și catalitice ale nanoparticulelor de Ag și AgPt [34]. 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 și este descris astfel [233,234]:

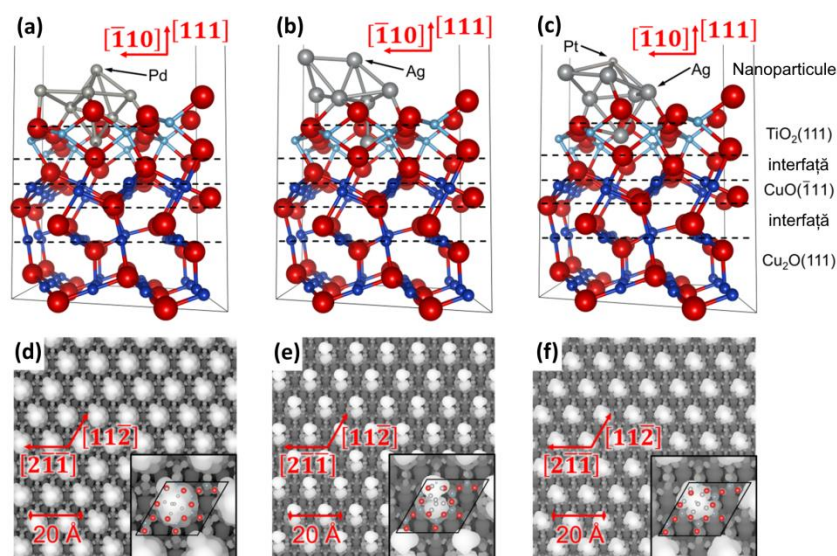


Aceste concepte susțin superioritatea comportamentului de detectare a gazelor de către heterostructurile de Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O sau AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O. Mai mult, suprafața mare a cristalelor și performanțele catalitice bune ale Ag și AgPt asigură un număr mare de locuri active care facilitează reacția de oxidare a vaporilor de COV. Gazul se poate difuza în porii senzorului, ceea ce mărește răspunsul la gaz.

Pentru a evalua ulterior selectivitatea și sensibilitatea heterojoncțiunilor de TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) la detectarea hidrogenului (H<sub>2</sub>), vapori de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) și *n*-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH), s-a simulat modificarea heterojoncțiunilor prin adsorbția nanoparticulelor Pd<sub>7</sub>, Ag<sub>7</sub> și Ag<sub>6</sub>Pt (a se vedea figura 3.14). Scopul acestor simulări a fost de a ajuta la interpretarea tendințelor răspunsului la gazul detectat în experiențe pentru heterojoncțiunile funcționalizate folosind nanoparticule de metale nobile. Imaginile de microscopie cu scanare tunel (MST), au fost simulate folosind codul HIVE [235], care se bazează pe teoria dezvoltată de Tersoff și Hamann [236] (a se vedea figura 3.14(d-f)). Cele mai strălucitoare pete de pe suprafața materialului multistrat de TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) funcționalizat cu nanoparticule, care corespund grupurilor de metale nobile. Simetria aproape perfectă de 5 ori a Pd<sub>7</sub>, care este ruptă doar de atomul *Pd* situat departe de axa nanoparticulelor, poate fi clar observată din figura 3.14(d) [39].

După depunere, nanoparticula de Ag<sub>7</sub> se împarte în particule gemene îmbinate, fiecare conținând trei atomi de metal, conectați printr-o punte cuprinzând un atom de Ag (figura 3.14(e)). Înlocuirea atomului de Ag axial și expus cu *Pt* are un efect de coeziune în particulele gemene îmbinate, care se atașează din nou în formă de pentagon, deși sunt încă mai distorsionate decât Pd<sub>7</sub> (figura 3.14(f)). După funcționalizare folosind nanoparticulele de metale nobile, funcția de lucru a heterojoncțiunii suferă o reducere de aproximativ 37% față de valoarea inițială mare de  $\Phi=7.454$  eV (tabelul A2.1). Valorile mai mici ale funcției de lucru calculate pentru hetero-dispozitive după funcționalizarea suprafeței explică reactivitatea lor chimică sporită, comparativ cu materialul înainte de depunerea nanoparticulelor metalice. Funcțiile de

lucru simulate prezintă mici diferențe de până la 0,14 eV, sugerând că compoziția nanoparticulelor poate fi utilizată pentru a regla fin aplicația materialelor nano-compozite ca senzori chimici.



**Fig. 3.14. Vedere laterală (Imaginile de sus) și imagini de microscopie cu scanare tunel (MST) simulată (imaginile de jos) imagini ale joncțiunii heteroepitaxiale de  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  funcționată utilizând (a și d)  $\text{Pd}_7$ ; (b și e)  $\text{Ag}_7$ ; și (c și f) nanoparticule de  $\text{Ag}_6\text{Pt}$ . Heterojoncțiunile funcționată folosind nanoparticulele de  $\text{Pd}_7$ ,  $\text{Ag}_7$  sau  $\text{Ag}_6\text{Pt}$  sunt afișate folosind reprezentarea bilă și bare. Imaginile STM au fost generate folosind o polarizare de: (d)  $V = -0,5$  eV, (e)  $V = -1,0$  eV și (f)  $V = -1,5$  eV, o densitate de electroni de (d)  $\rho = 0,0009$  e  $\text{\AA}^{-3}$ , (e)  $\rho = 0,0029$  e  $\text{\AA}^{-3}$  și (f)  $\rho = 0,0070$  e  $\text{\AA}^{-3}$ , precum și o distanță de vârf de (d)  $d = 2,25$  Å, (e)  $d = 1,06$  Å și (f)  $d = 2,17$  Å. Inserția arată mărirea imaginii STM pentru celula unității de suprafață. Direcțiile cristalografice sunt indicate în raport cu substratul  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ . 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 [39]**

La fel, s-a modelat chimia suprafeței materialelor de joncțiune heteroepitaxiale funcționată cu nanoparticulele de metale nobile sau aliajele acestora. Energiile de legare pentru interacțiunea dintre moleculele adsorbite și materialul stratificat de  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  funcționat cu nanoparticule de  $\text{Pd}_7$ , arată o preferință pentru  $\text{H}_2$ , care eliberează  $-1,494$  eV la interacțiune (a se vedea tabelul A2.2). Energiile de adsorbție ( $E_{ads}$ ) ale  $\text{Ag}_7/\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  și  $\text{Ag}_6\text{Pt}/\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ , care afișează o schimbare puternică a preferinței către  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , cu  $E_{ads}$  calculat =  $-1,129$  eV și, respectiv,  $-1,053$  eV pe site-ul ecuatorial al

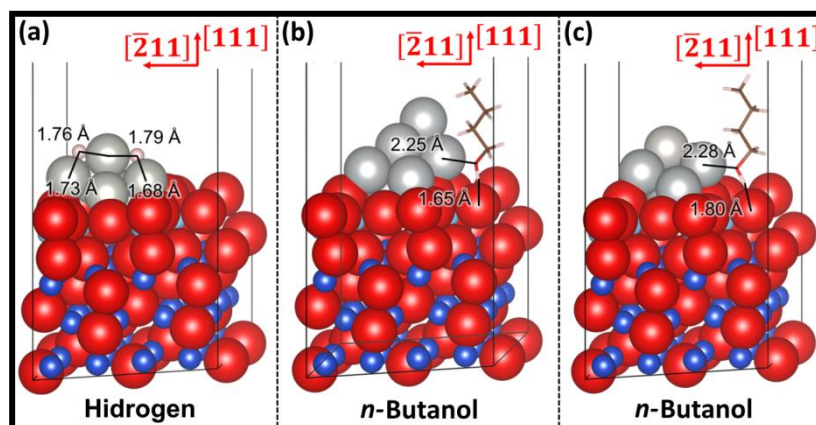


nanoparticulelor, pot fi găsite în tabelul A2.2. Cu toate acestea, adsorbția alcoolului cu cea mai mare greutate moleculară pe site-ul axial cel mai puțin coordonat al nanoparticulelor duce la o energie de legare redusă cu aproximativ 50% comparativ cu poziția sa echivalentă a omologului de Ag. Calculele arată că ordinea descrescătoare a puterii adsorbției moleculare este  $E_{ads}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}) > E_{ads}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) > E_{ads}(\text{H}_2)$  după înlocuirea atomului axial Ag cu Pt în Ag<sub>7</sub> (a se vedea tabelul A2.2).

Cele mai stabile geometrii de adsorbție termodinamic pentru interacțiunea celor trei molecule cercetate calculate pe fațeta expusă a heterosenzorului care conține nanoparticule de metale nobile sunt reprezentate în figura 3.15(a-c). S-a constatat că molecula H<sub>2</sub> diatomică se disociază după adsorbție pe atomii de Pd ecuatoriali ai nanoparticulei, formând cea mai puternică interacțiune găsită (a se vedea figura 3.15(a)). Pentru acest mod de legare, calculele sugerează că atomii H se plasează aproximativ de-a lungul direcției  $\bar{2}11$  de ambele părți ale atomului de Pd axial. Astfel, fiecare atom de H formează un complex binuclear coordonând atât un atom ecuatorial cât și atomul de Pd axial la distanțele medii de 1,71 Å și 1,78 Å. Configurațiile de legare ale H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH pe cele mai favorabile locuri de adsorbție ale senzorului din Pd<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) sunt reprezentate în figura A2.15(a-c). Pentru heterosenzorul care conține clustere de Pd<sub>7</sub>, H<sub>2</sub> interacționează molecular și aproape vertical la 1,75 Å deasupra locului axial de 5 ori Pd, unde arată adsorbția mai puțin favorabilă observată pe acest material (a se vedea figura A2.15(a)). C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH s-a deplasat spre exterior în timpul optimizării geometriei de la locul ecuatorial inițial, formând o legătură de coordonate laterale de 2,27 Å la atomul de Pd axial în configurația sa de adsorbție cea mai stabilă, (a se vedea figura A2.15(b)). Atomul de O din alcool cu cea mai mare greutate moleculară rămâne deasupra locului inițial de adsorbție, adică la 2,23 Å și 2,13 Å din locurile de Pd axiale și ecuatoriale (a se vedea figura A2.15(c)). Schema de partiție Bader relevă faptul că H<sub>2</sub> a pierdut densitatea electronică la adsorbție (a se vedea tabelul A2.2).

Configurațiile de legare ale H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH pe cele mai favorabile locuri de adsorbție ale senzorului de Ag<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}11$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) sunt reprezentate în figura A2.15(d-f). Molecula de H<sub>2</sub> se absoarbe molecular la aproximativ 2,0 Å deasupra axialului și în partea locurilor ecuatoriale ale nanoparticulei de Ag<sub>7</sub> (a se vedea figura A2.15(d)). Senzorul poate exercita un efect minor asupra distanței intramoleculare H-H, în raport cu molecula de H<sub>2</sub> izolată, care a fost calculată ca 0,79 Å pe ambele tipuri de poziții de adsorbție. S-a constatat că molecula C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH formează o legătură verticală de coordonate pe locul axial cu o distanță O-Ag de 2,35 Å, care devine cu 0,03 Å mai mică pe poziția de adsorbție ecuatorială

(a se vedea figura A2.15(e)). Interesant este că  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  se deplasează lateral spre o suprafață  $O$  pentru a forma o legătură de hidrogen de 1,65 Å, rezultând cea mai mică distanță  $O\text{-Ag}$  de 2,25 Å, ceea ce explică cea mai mare energie de legare calculată pentru acest sistem în locul ecuatorial (a se vedea figura 3.15(b)). Cu toate acestea,  $n$ -butanolul, interacționează perpendicular cu atomul axial  $Ag$  la distanța ușor alungită de 2,31 Å. S-a observat că  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) formează o configurație de adsorbție verticală pe hetero-dispozitivul funcționalizat folosind nanoparticulele de  $\text{Ag}_7$  [39].



**Fig. 3.15. Adsorbția a: (a)  $\text{H}_2$ , (b și c)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  pe heterojuncțiunile de  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  funcționalizate cu nanoparticule de  $\text{Pd}_7$ ,  $\text{Ag}_7$  și  $\text{Ag}_6\text{Pt}$ , respectiv. Sunt indicate distanțele interatomice și direcțiile cristalografice în raport cu substratul  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ . Heterojuncțiunile funcționalizate folosind nanoparticulele de  $\text{Pd}_7$ ,  $\text{Ag}_7$  sau  $\text{Ag}_6\text{Pt}$  sunt afișate utilizând reprezentarea de umplere a spațiului, în timp ce adsorbția sunt afișați folosind reprezentarea bare. Atomii de  $O$  sunt roșii, atomii de  $H$  sunt albi, atomii de  $C$  sunt în maro, atomii de  $\text{Cu}$  sunt albastru închis, atomii de  $\text{Ti}$  sunt albastru deschis și atomii de  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ag}$  și  $\text{Pt}$  sunt gri [39]**

Pentru adsorbțiile moleculare pe senzorul funcționalizat cu nanoparticulele de  $\text{Ag}_7$ , transferurile de încărcare Bader au fost calculate între  $-0.039 e^-$  și  $-0.074 e^-$  (a se vedea tabelul A2.2). Aceste valori indică faptul că adsorbatul își pierde densitatea electronică față de heterojuncțiunea funcționalizată cu nanoparticule. Valorile mici ale fluxului de densitate a electronilor care s-au calculat pentru acest material susțin sensibilitatea redusă pe care a afișat-o în experiențe [39].

Descrierea structurii interacțiunilor moleculare cu locurile de suprafață ale materialului heteroepitaxial funcționalizat cu  $\text{Ag}_6\text{Pt}$  care a eliberat cele mai mari energii de adsorbție sunt reprezentate în figura A2.15(g-i). S-a constatat că  $\text{H}_2$  a rămas perpendicular pe vârful atomului

de *Pt* axial la 1,91 Å, în timp ce a coordonat lateral locul *Ag* ecuatorial la distanța mai alungită de 2,07 Å, care s-a deplasat în exterior după adsorbție (a se vedea figura A2.15(g)). Modelarea DFT sugerează că  $C_2H_5OH$  preferă să rămână paralel cu suprafața, legând ambele locuri de adsorbție la aceeași distanță de 2,29 Å, indiferent de natura chimică diferită a atomului de metal (a se vedea figura A2.15(h)) [39]. Când *n*- $C_4H_9OH$  interacționează cu locurile de adsorbție axială sau ecuatorială, radicalul mare se poziționează perpendicular pe suprafața. Faptul că *n*- $C_4H_9OH$  are un mod de coordonare prin două legături cu  $Ag_6Pt/TiO_2(111)/CuO(\bar{1}11)/Cu_2O(111)$ , este ilustrat prin legarea laterală la atomul de *Ag* ecuatorial și prin formarea unei legături de hidrogen între hidroxil *H* și una dintre speciile de suprafață *O* (a se vedea figura 3.15(c)). Mutarea acestui alcool la locul axial forțează o reducere a distanței interfaciale *O*-*Pt* la 2,23 Å, care este totuși insuficientă pentru a contracara pierderea legăturii de hidrogen formate pe locul de *Ag* ecuatorial [39].

Transferurile de sarcină calculate indică faptul că majoritatea adsorbațiilor donează densitatea electronilor senzorului care conține nanoparticule de  $Ag_6Pt$  (a se vedea tabelul A2.2). Sarcinile electronice transferate de  $C_2H_5OH$  către situsurile axiale și ecuatoriale ale nanoparticulelor sunt  $-0,085 e^-$  și, respectiv,  $-0,098 e^-$ , afișând o corelație directă cu energiile de adsorbție eliberate în aceste poziții. În schimb, *n*- $C_4H_9OH$  a donat  $-0,065 e^-$  în cea mai stabilă configurație de adsorbție pe  $Ag_6Pt$ , o valoare care aproape s-a dublat în poziția axială de *Pt*, ducând la cel mai mare transfer de sarcină pe acest senzor. Deși  $H_2$  are energii de legare foarte strânse pe ambele locuri de adsorbție ale  $Ag_6Pt$ , modelele sugerează că acele interacțiuni provoacă fluxuri opuse de densitate a electronilor, molecula primind o sarcină de  $0,011 e^-$  în poziția axială [39].

Astfel, în urma datelor prezentate în acest subcapitol se poate de făcut concluzia că schimbarea compoziției unui substrat de  $CuO/Cu_2O$  cu o grosime de 60 nm prin depunerea a 20 nm de  $TiO_2$  și ulterior nanoparticule de *Ag* (5-15 nm diametru), permite reglarea spectrului său de răspuns și, prin urmare, promovarea selectivității la 100 ppm de vapori de *n*-butanol (răspuns de peste 200% la temperatura de lucru de 300 °C). În cazul funcționalizării cu  $AgPt$ , răspunsul crește chiar la 220% pentru 100 ppm de vapori de *n*-butanol la o temperatură de lucru de 350 °C. În cazul funcționalizării cu *Pd*, selectivitatea a fost schimbată de la etanol la hidrogen  $H_2$ , pe lângă îmbunătățirea performanței de detectare comparativ cu ceilalți compuși (răspuns în intervalul între 400-600 % la temperatura de lucru de 150-250 °C). La fel, s-a propus un mecanism de reacție de suprafață provizoriu care să explice comportamentul de detectare. La interfața heterostructurilor de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$ , molecula de etanol suferă mai întâi o reducere și

apoi este combinată cu golurile prezente în CuO, producând intermediarul CH<sub>3</sub>CHO, care reacționează în cele din urmă cu oxigenul adsorbit pe stratul superior de TiO<sub>2</sub> de tip *n*. S-au folosit argumente termodinamice derivate din calculele DFT pentru a explica stabilitatea materialului heteroepitaxial înainte și după funcționalizarea suprafeței prin nanoparticule de metale nobile. Energiile de adsorbție sunt în acord și susțin experimentele de detectare a gazelor. Aceste rezultate prezintă metodologia pentru nano-structurarea și funcționalizarea oxizilor semiconductori cu performanțe dirijate, ca alternativă la tehnologia camerei curate (clean room) și microfabricare.

### 3.4. Concluzii la capitolul 3

În urma cercetărilor și rezultatelor obținute în acest capitol se poate de menționat că:

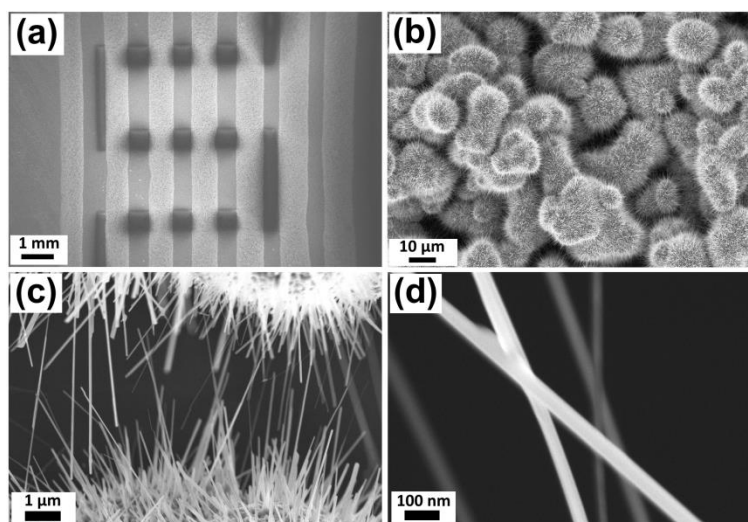
1. Peliculele ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> pot fi utilizate ca senzori de radiație UV și hidrogen gazos, iar funcționalizarea cu nanoparticule din Au permite îmbunătățirea răspunsului la radiația UV (aproximativ cu un ordin), iar funcționalizarea cu nanoparticule din Ag-Au schimbarea selectivității la amoniac.
2. Heterostructurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O permit detectarea sensibilă și selectivă a etanolului cu o stabilitate ridicată în timp, datorită peliculei de TiO<sub>2</sub>, astfel obținând grosimea optimală a peliculei de CuO/Cu<sub>2</sub>O de 20 nm cu un răspuns de ~ 140%, la temperatura de lucru de 350 °C, iar depunerea peliculei de TiO<sub>2</sub> pe suprafața peliculei de CuO/Cu<sub>2</sub>O permite stabilitatea pe termen lung a senzorului datorită efectului de auto-curățare al stratului de TiO<sub>2</sub>.
3. Funcționalizarea heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu nanoparticule de Pd, Ag și AgPt permite reglarea sensibilității selective cu consum ultra-redus de putere de până la 1 nW, astfel obținând în cazul funcționalizării cu nanoparticule de Pd un răspuns la hidrogen de ~543%, cu nanoparticule de Ag un răspuns la vaporii de *n*-butanol de ~200% și cu nanoparticule de AgPt un răspuns la vaporii de *n*-butanol de ~216%.

## 4. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR HETEROSTRUCTURILOR NON-PLANARE DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O IMPRIMATE 3D

### 4.1. Heterostructuri non-planare de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D

În subcapitolul dat, în premieră, se cercetează heterostructurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu pe baza rețelei de nanofire obținute prin imprimarea fâșiilor 3D din microparticule de Cu care au fost supuse tratamentului termic în sobă la 425 °C timp de 2 ore în aer [41]. Cercetările morfologice, vibraționale, chimice, structurale și senzoriale au fost efectuate în detaliu, arătând creșterea nanofirelor de CuO pe suprafața microparticulelor, cristalinitatea ridicată a heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D, precum și proprietățile excelente de detectare a vaporilor de acetonă.

Imagini SEM ale nano-microsferelor din oxid de cupru care prezintă detalii la scară largă ale morfologiei senzorilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimați 3D pe un substrat din sticlă sunt prezentate în figura 4.1. Imaginile SEM ale microparticulelor învecinate acoperite cu nanofire de CuO cu lungimea de 2-15 μm crescute din microparticula de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu la diferite scări, demonstrează că aceste nanofire au diametrul de 35-50 nm și se interpenetrează între două microparticule vecine, astfel, formează căi electrice (a se vedea figura 4.1(b,c,d)).



**Fig. 4.1. (a) Imaginile SEM ale microsferelor de CuO imprimate 3D pe substratul senzorului direct pe contactele din Au interdigitale; Imaginile SEM ale nano-microsferelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu acoperite cu nanofire reprezentând detalii despre morfologie la scara de: (b) 10 μm; (c) 1 μm; (d) 100 nm**

Au fost proiectate și imprimate două tipuri de structuri: longitudinale (fâșiile sunt paralele cu lungimea substratului, notate ca 3D-L) și transversale (fâșiile sunt perpendiculare cu lungimea

substratului, notate ca 3D-T). În cazul probelor longitudinale, sunt distanțe interdigitale de aproximativ 850  $\mu\text{m}$  între contactele din Au și 800  $\mu\text{m}$  între diferite fâșii paralele. Lățimea materialului tipărit este cuprinsă în intervalul 570 - 610  $\mu\text{m}$ . Având în vedere că o dimensiune medie a unei microparticule de Cu este de aproximativ 20  $\mu\text{m}$ , rezultatele imprimării 3D arată o modelare strictă și destul de corectă a formei fâșiei. În cazul senzorilor imprimați transversal, sunt distanțe interdigitale între contactele din Au de aproximativ 600  $\mu\text{m}$  și 550  $\mu\text{m}$  între diferite fâșii transversale paralele. Lățimea materialului imprimat este în intervalul 850 - 900  $\mu\text{m}$ , ceea ce poate fi explicat prin debitul mai mare al setului de probe 3D-T, precum și prin o concentrație de polimer de bază mai mică de 6 wt% în comparație cu seturile de probe 3D-L cu soluția de polimer de bază de 6,5 wt%. Vâscozitatea mai mică în combinație cu debitul mai mare al setului de probe 3D-T, determină fâșii mai largi și mai mari. Totuși, modelarea strictă a formei fâșiei este foarte mare, având în vedere dimensiunea microsferelor de Cu, cu o abatere maximă de 50  $\mu\text{m}$ .

Spectrele XRD pentru rețeaua de nanofire a heterojoncțiunii de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimată 3D și supusă unui tratament termic TA la 425 °C timp de 120 min în aer, demonstrează o bună cristalinitate a probelor de oxid, care pot fi atribuite structurii de Cu și Cu<sub>2</sub>O cubice cu fețe centrate (cfc), structurii monoclinice CuO, dar și Au metalic din contacte (figura 4.2(a)).

Cele mai puternice reflecții (*hkl*) după cum se observă (figura 4.2(a)) sunt ale oxidului cupric CuO (Tenorite) la valorile  $2\theta$  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  $2\theta$  la 36.5°, 42.35°, 52.75°, 73,35° și 77.7° sunt atribuite fazei de Cu<sub>2</sub>O (Cuprite). În plus, sunt observate reflecții ale Cu metalic la  $2\theta$  de 43.35°, 50.5° și 74.15°, care indică faptul că Cu original nu a fost complet oxidat în 2 ore la 425 °C. La fel au fost detectate reflecțiile  $2\theta$  la 38.25° și 81.8° care sunt atribuite pentru Au metalic de la contactele pulverizate.

Pentru a verifica rezultatele din studiile XRD, s-au efectuat măsurările micro-Raman de pe fâșiile imprimate 3D formate din rețeaua de nanofire a heterojoncțiunii de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu. Astfel, spectrul micro-Raman la temperatura camerei a rețelei de nanofire a heterojoncțiunii de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimată 3D în intervalul spectral cuprins între 70 și 1100  $\text{cm}^{-1}$ , demonstrează existența fazelor mixte, respectiv Cuprite (Cu<sub>2</sub>O) și Tenorite (CuO) (a se vedea figura A3.1). Pentru toate probele s-au observat vârfuri în jurul: (i) 283  $\text{cm}^{-1}$ , 332  $\text{cm}^{-1}$  și 610  $\text{cm}^{-1}$  care corespunde cu CuO și (ii) 129  $\text{cm}^{-1}$ , 215  $\text{cm}^{-1}$  și 627  $\text{cm}^{-1}$  care corespunde modurilor de Cu<sub>2</sub>O.

Cu<sub>2</sub>O este simetric cu grupul spațial  $Pn\bar{3}m$  și celula sa conține două unități de formulă (Cu<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) [12]. Cu<sub>2</sub>O are 6 atomi în celula unității și aceste 18 moduri în punctul  $\Gamma$  sunt [237]:

$$\Gamma_{vibr} = A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + T_{2u} + T_{2g}. \quad (4.1)$$

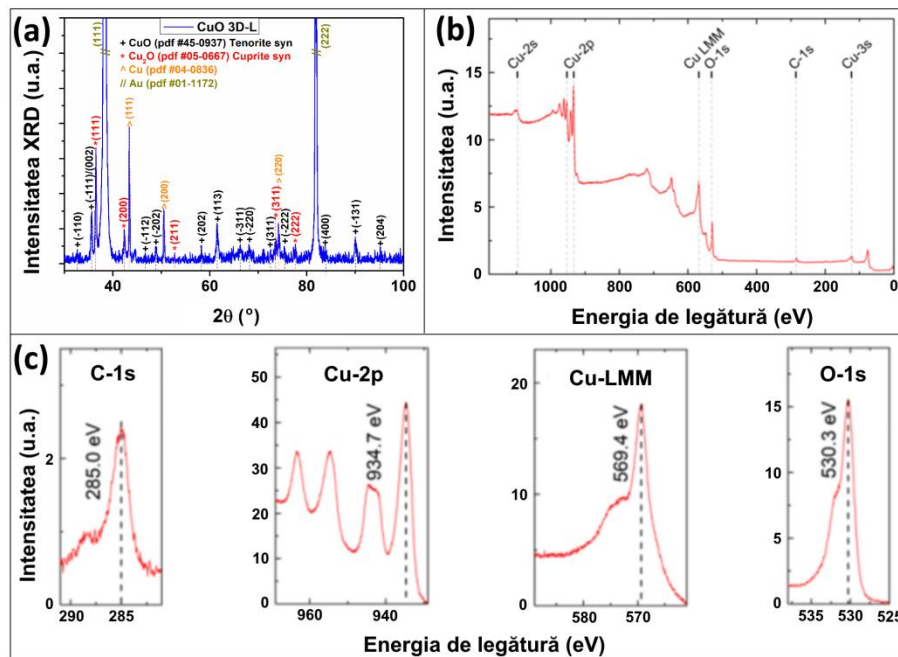
Modurile  $T_{1u}$  sunt active în infraroșu și sunt asociate cu mișcarea relativă a rețelelor de cupru și oxigen și constau într-un mod de întindere  $Cu-O$  și un mod de îndoire asimetric  $O-Cu-O$  [238],  $T_{2g}$  este Raman activ, celelalte sunt moduri silențioase. Modul  $T_{1u}$  este observat în jurul frecvenței calculate.

CuO are 12 ramuri fononice datorită a patru atomi din celula primitivă și a modurilor zonei centrale [12,237]:

$$\Gamma_{vibr} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u. \quad (4.2)$$

$A_u + 2B_u$  - 3 moduri acustice,  $A_g + 2B_g$  - 9 moduri optice - Raman active și  $3A_u + 3B_u$  sunt - 6 moduri active în infraroșu [12,239].

Modurile în infraroșu implică mișcarea atomilor de  $Cu$  și  $O$ , iar momentul dipolului indus este de-a lungul axei  $b$  pentru modurile  $A_u$  și perpendicular pe acesta pentru modurile  $B_u$  [12]. În modurile Raman  $A_g$  și  $B_g$ , atomii de oxigen se mișcă în direcția  $b$  pentru  $A_g$  și perpendicular pe axa  $b$  pentru modurile  $B_g$  [12,237].



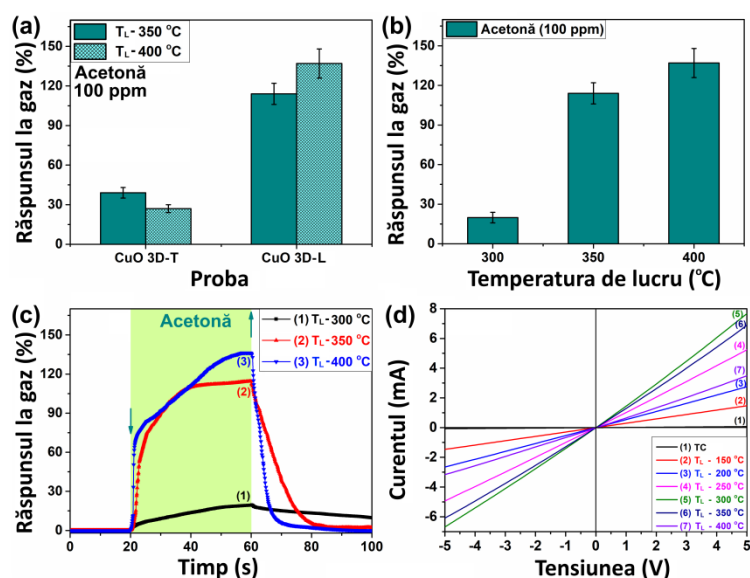
**Fig. 4.2.** (a) Spectrele XRD ale rețelelor de nanofire a heterostructurii de  $CuO/Cu_2O/Cu$  imprimată 3D și supusă unui tratament termic la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 120 min în aer. (b) Spectru XPS de vedere generală care indică prezența  $Cu$ ,  $O$  și  $C$ ; (c) Spectre XPS de înaltă rezoluție ale liniei  $C-1s$ , liniilor  $Cu-2p$  (inclusiv vârfulurile satelitului), liniile  $Cu-LMM$  Auger și linia  $O-1s$ . Pozițiile respective de vârf sunt indicate prin linii punctate negre

Rezultatele obținute de la XRD și Raman indică că microparticulele au o structură de tip miez-înveliș, unde CuO este învelișul în partea de sus și Cu<sub>2</sub>O/Cu este miezul la această temperatură și durata (2 ore) de tratament termic TA în comparație cu heterostructurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru o durată mai lungă (5 ore) raportate anterior de Lupan și colab. [12,13], iar mecanismul de oxidare și creștere a nanofirelor de CuO la fel a fost discutat de Lupan și colab. [13,213].

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 XPS. Spectrul de vedere general al microparticulei de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu cu rețeaua de nanofire din care se poate concluziona prezența Cu, O și C este prezentat în figura 4.2(b). Pentru o investigație mai detaliată, liniile C-1s, Cu-2p, Cu-LMM și O-1s sunt prezentate în figura 4.2(c). Semnalul C provine din adsorbția de suprafață, cum ar fi carbohidrații din atmosfera ambiantă [19,139]. Poziția vârfului liniei C-1s a fost utilizată pentru a corecta încărcarea, făcând referire la 285.0 eV. În cazul liniilor Cu-2p, prezența Cu<sup>2+</sup> în CuO se manifestă în apariția vârfurilor de satelit [155,179,191] și într-o ușoară deplasare chimică a pozițiilor de vârf 2p spre energii de legare mai mari. Aceste vârfuri de satelit pot fi observate clar în spectrele de înaltă rezoluție, ceea ce indică prezența CuO în loc de Cu sau Cu<sub>2</sub>O. Poziția liniei Cu-2p<sub>3/2</sub> este centrată în jurul valorii de 934,7 eV, iar poziția Cu-LMM este centrată în jurul a 569,4 eV, ceea ce corespunde bine cu Cu<sup>2+</sup> în CuO [179].

În continuare au fost cercetate proprietățile de detectare a gazelor/COV, astfel conductibilitatea electrică prezentând un comportament de tip *p*, iar răspunsul la gaz a fost calculat conform relației ( $S_p = \frac{R_{gaz} - R_{aer}}{R_{aer}} \cdot 100\%$ ) [56,213]. Răspunsul la vapori de acetonă (100 ppm) pentru două structuri de senzori diferite (CuO 3D-T și CuO 3D-L) la temperaturile de lucru de 350 °C și 400 °C indică o scădere la T<sub>L</sub> de 400 °C față de 350 °C pentru CuO 3D-T, iar pentru CuO 3D-L, se poate observa o creștere (răspunsul la gaz a fost peste 129% la T<sub>L</sub> de 400 °C) (figura 4.3(a)). Din răspunsul la gaz al structurii sensorului CuO 3D-L la trei T<sub>L</sub> diferite de 300 °C, 350 °C și 400 °C, se poate observa că răspunsul la gaz crește la creșterea T<sub>L</sub>, iar la 400 °C valoarea este cea mai mare (figura 4.3(b)). Răspunsul dinamic la vapori de acetonă (100 ppm) al rețelelor de heterostructuri de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D, nanostructurate prin recoacerea termică timp de 2 ore, demonstrează că rata de răspuns și recuperare este puțin ridicată (figura 4.3(c)). Caracteristica volt-amperică pentru CuO 3D-L la diferite T<sub>L</sub>, realizate pe mai multe structuri de senzori, demonstrează același comportament liniar (figura 4.3(d)).





**Fig. 4.3. Răspunsul la 100 ppm vapori de acetonă pentru rețeaua cu heterostructuri de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimată 3D: (a) la temperatura de lucru de 350 °C și 400 °C pentru 2 tipuri de senzori (setul transversal 3D-T și longitudinal 3D-L), (b) la temperatura de lucru de 300 °C, 350 °C și 400 °C pentru setul de probe 3D-L. (c) Răspuns dinamic la 100 ppm vapori de acetonă pentru rețeaua de nanofire a heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimată longitudinal 3D (set de probe 3D-L). (d) caracteristicile volt-amperice ale senzorului CuO (probele 3D-L) la diferite temperaturi de lucru**

Răspunsul mai mare al probelor 3D-L în comparație cu cele 3D-T poate fi atribuit în primul rând diferitelor geometrii utilizate (longitudinal vs. transversal). Deoarece probele 3D-L au mai multe fâșii distanțate care leagă contactele de aur, fiecare loc activ acționează în mare parte în serie, dar segmentele de linie sunt distanțate uniform și astfel, fiecare segment de linie este paralel cu celelalte, oferind o stare a rezistivității de bază mai ridicată. În plus, datorită segmentelor de fâșii paralele, pot fi furnizate în mod fiabil suprafețe active independente. Pe de altă parte, probele 3D-T cu conexiunea lor pe segmente mai lungi ale dispozitivului, în special în interiorul golurilor dintre contactele de Au, duc la mai multe conexiuni interne și, prin urmare, au o rezistivitate electrică mai mică la bază. Acest lucru reduce, de asemenea, locurile active, care pot acționa independent. Fiecare conexiune din interiorul acestor segmente va reduce rezistivitatea totală și modificările de rezistivitate electrică datorate speciilor de COV absorbite și, prin urmare, vor avea un impact semnificativ asupra sensibilității dispozitivului.

Concentrația mai mare de polimer în suspensia inițială și influența acestuia asupra distanțării particulelor de cupru din fâșiile finale pot fi, de asemenea, legate de o rezistivitate de bază mai mare. Cu cât distanța dintre particule este mai mare, cu atât va fi mai mare rezistivitatea electrică inițială a fâșiei imprimate. În plus, dacă distanțarea inițială a particulelor este puțin mai mare, se așteaptă mai multe contribuții din partea nanofirelor interconectate. Deși distanța pentru multe dintre particule este foarte scăzută, datorită particulelor deja percolate, există o distanță de 50-100 nm între particulele apropiate, deoarece polimerul este prezent în timpul imprimării 3D. Aceasta conduce la amplasarea particulelor independente interconectate cu nanofire interpenetrante, unde uneori pot apărea distanțe de aproximativ 1-2 μm (a se vedea figura 4.1). Cu cât este mai scăzută această rețea, cu atât va fi mai mare rezistivitatea de bază și cu atât vor fi mai mari schimbările de rezistivitate electrică pentru fiecare două nanofire conectate. Totuși, acest lucru duce, de asemenea, la o reducere a cantității totale de locuri active și ar putea schimba rezistivitatea electrică sub limita de detecție a multor dispozitive de măsurare, ceea ce face ca dispozitivul elaborat aici să fie manevrat prea complex. Având în vedere aceste considerații, concentrația și distanțarea optimă a cuprului în soluții în continuare ar fi bine totuși de optimizat, în timp ce cercetările efectuate demonstrează un dispozitiv care funcționează bine, cu configurația actuală a multor locuri active care interconectează cu distanțe reduse între particule.

Mecanismul de detectare propus se bazează pe ionosorbție și descompunere și/sau oxidarea moleculelor de vapori ai COV, care au loc la diferite temperaturi de lucru, așa cum a fost propus și discutat în cercetările de mai sus care au loc pe suprafața oxidului de cupru [13,19]. În cazul răspunsului/detectării de tip *p*, mecanismul poate fi explicat prin modularea stratului de acumulare a gurilor (HAL) în fiecare microparticulă de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu, care sunt mai sensibile la gaz [240,241].

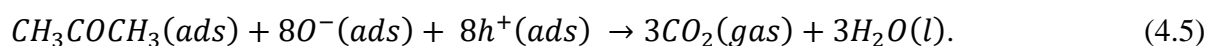
Rezultatele recente au arătat că senzorii cu o mai mare selectivitate și sensibilitate pot fi obținuți pe baza semiconductorilor de tip *p*, formați din rețelele de nanofire/nanostructură cu o suprafață mare de contact [19]. La expunerea sensorului la aerul ambiant, pe suprafața acestuia se formează regiunea HAL datorită adsorbției, atât pe suprafețele nanofirelor, cât și a microparticulelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu [19]:



Dacă temperaturile de lucru sunt majorate la valori mai mari de 150 °C, speciile de oxigen sunt adsorbite pe suprafața oxidului de cupru de tip *p*, după cum urmează [19,139]:



unde  $O_2(gaz)$  sunt moleculele de oxigen din aerul înconjurător și  $O^-(ads)$  sunt speciile de oxigen atomic adsorbite și ionizate (pe suprafața CuO) și  $h^+$  sunt golurile din nanofirele de CuO. Acest strat superior HAL (reprezentat de regiunea transparentă albastră din figura 4.4(a)) creat pe suprafața materialului imprimat 3D este caracterizat printr-o rezistivitate electrică mai mică în comparație cu partea din mijloc (reprezentată de regiunea mai întunecată din centru) a nanofirelor sau a microparticulelor [19], care este considerată a fi o regiune izolatoare [14]. Conductibilitatea electrică va fi prin stratul de suprafață (HAL). Astfel, conductibilitatea electrică este determinată de curenții paraleli prin intermediul regiunii conductoare exterioare (HAL) și într-o măsură mai mică, alte componente ale rețelei 3D, care sunt conectate în serie. Drept urmare, atunci când senzorul este expus la mediul ambiant un curent electric mai mare va parcurge regiunea HAL [19]. Conform calculelor raportate în literatură, regiunea HAL pentru CuO este de aproximativ 5,2 - 16,6 nm (pentru valori diferite ale  $qV_{s1}$  în intervalul dintre 0,1 eV și 1,0 eV) [19]. După introducerea vaporilor de acetonă în camera de testare, suprafața structurii va reacționa cu vaporii de COV conform reacției [242]:



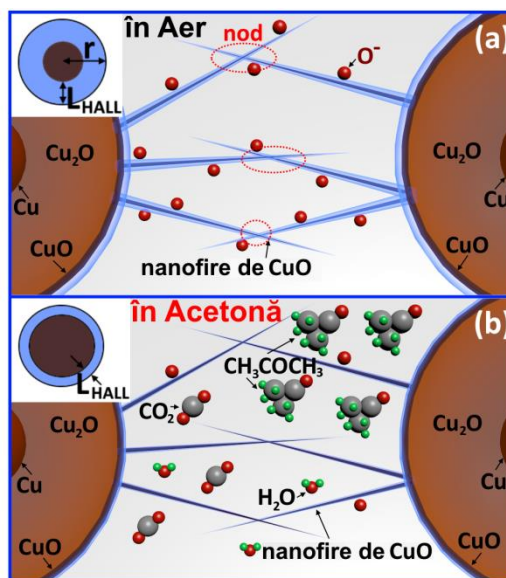
După expunerea la acetonă, oxigenul adsorbit la suprafața structurilor va reacționa cu vaporii de COV, iar electronii capturați vor fi eliberați. Astfel, lățimea regiunii HAL va fi redusă, iar rezistivitatea electrică a structurilor 3D va crește. Acest fapt se datorează în principal eliberării a 8 electroni, urmată de recombinarea lor cu 8 goluri [14,243]. Prin urmare, într-o astfel de probă cu un strat de CuO ultra-subțire, interfața CuO/Cu<sub>2</sub>O va fi afectată de reacțiile de suprafață, care vor juca un rol esențial în detectarea acetonei [14,243].

Regiunea HAL se poate extinde până la jumătate din raza nanofirelor de CuO ( $r = D/2$ )  $\approx$  25 nm. În urma acestui fapt, răspunsul va fi suficient de mare pentru a fi explicat printr-un raport suprafață/volum ridicat al nanofirelor. Conform calculelor [19,24,56], lățimea regiunii HAL este estimată a fi aproximativ 4.4-14 nm pentru Cu<sub>2</sub>O și în intervalul 5.2-16.6 nm pentru nanocristalele de CuO.

În cazul rețelelor de microparticule care sunt acoperite cu nanofire de CuO, eficiența unui astfel de mecanism de detectare bazat pe modularea regiunii HAL va scădea, deoarece un anumit curent electric va curge prin regiunea internă din Cu<sub>2</sub>O cu o rezistivitate mai mică.

Ilustrarea schematică a structurii interne a microparticulelor la diferite medii pentru o explicație mai simplă este reprezentată în figura 4.4. Un transfer de sarcină de la suprafața CuO la o moleculă de acetonă produce o adsorbție competitivă între acetonă și oxigen pe suprafața

CuO, care a fost expusă anterior în mod complet. În plus, este posibilă adsorbția unei molecule de acetonă pe suprafața CuO, care este deja acoperită cu o moleculă de oxigen pre-adsorbită. La temperaturi ridicate de aproximativ 400 °C, moleculele pre-adsorbite de oxigen sunt dissociate de la suprafață, astfel, moleculele de acetonă sunt adsorbite la suprafață conform calculului dinamice moleculare raportate de Sadeghian Lemraski și colab. [244]. Din calculele dinamice moleculare a fost găsită o nouă geometrie de adsorbție a acetonei la temperaturi ridicate [244].



**Fig. 4.4. Ilustrarea schematică a mecanismului de detectare a gazelor pe baza microparticulelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu acoperite cu nanofire de CuO în aer și în acetonă**

Adsorbția și desorbția care afectează rezistivitatea electrică a senzorului, adică o proprietate de detectare a gazelor, sunt fenomene absolut de suprafață [38,218,245]. Datorită raportului suprafață-volum mai mare a nanofirelor de CuO, adsorbția și desorbția sunt mai rapide, precum și modificările rapide ale valorilor rezistivității la temperatura de lucru mai mare. La o valoare a  $T_L$  mai mare, răspunsul este mai mare datorită disponibilității unor specii ionice suficiente adsorbite pe suprafața CuO, care vor reacționa mult mai eficient și rapid cu molecule de acetonă la această temperatură [38,218,245], producând un număr mai mare de schimbări de purtători de sarcină și, prin urmare, răspunsul fiind mai mare.

Astfel, conform datelor prezentate mai sus, pentru prima dată, au fost raportate microparticule de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D într-o singură etapă, care posedă diametre de 15-25 μm pe suprafața substratului senzorilor. După tratamentul termic la 425 °C timp de 2 ore în aer, fâșiile pe bază de microparticule au format heterostructuri non-planare de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și au fost complet acoperite cu o rețea densă de nanofire de 20-50 nm în diametru. Măsurările de

detectare a gazelor au arătat o selectivitate excelentă la vaporii de acetonă la temperatura de lucru 350 °C cu un răspuns ridicat la gaz ~150% la 100 ppm. Combinația posibilității de detectare rapidă a vaporilor de acetonă, consumul redus de putere și dimensiunile controlabile, propulsează aceste dispozitive elaborate la candidați buni pentru detectarea rapidă, precum și pentru monitorizarea vaporilor de acetonă (până la 100 ppm). Această abordare de imprimare 3D a oxizilor deschide o cale complet nouă pentru detectarea exactă a vaporilor de acetonă în diferite atmosfere, precum și pentru dezvoltarea de noi tipuri de senzori chemioresistivi.

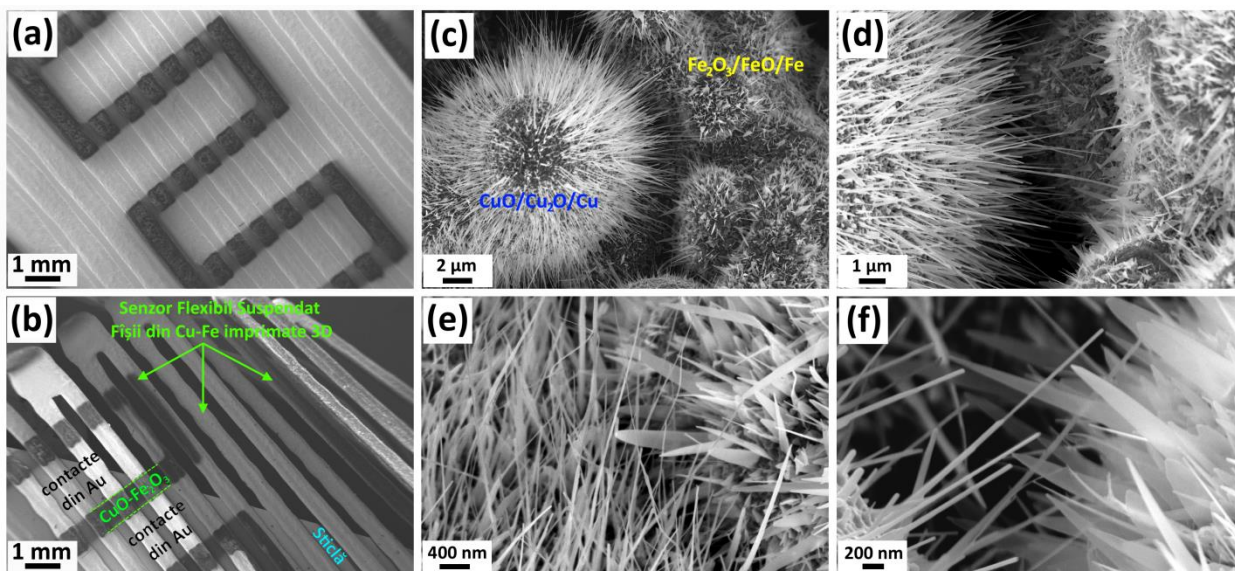
#### **4.2. Cercetarea proprietăților rețelelor de heterostructuri non-planare de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O imprimate 3D**

În subcapitolul dat, se cercetează în premieră rețele de nanomateriale funcționale cu putere redusă, imprimate 3D, formate din conectarea nanofirelor și nanospicelor de pe microparticulele heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe realizate prin combinarea imprimării 3D cu tratamentul termic post-depunere.

Este de subliniat faptul, că imprimarea directă a fâșiilor pe un substrat de sticlă oferă aplicarea potențială cu fâșii precursore flexibile și independente, detașându-le ușor de substratul de sticlă după necesitate. Desprinderea are loc după depunerea contactelor din aur și înainte de tratamentul termic. Fâșiile conțin particule elementare din fier și cupru, precum și lanțul polimeric, ceea ce înseamnă că nu sunt potrivite pentru proprietăți de detectare în această stare. Ulterior, fâșiile detașate pot fi utilizate potențial pentru atașarea conformală a senzorului pe suprafețe curbate. Imaginile SEM prezintă fâșiile independente imprimate direct și semi-detașate produse prin ruperea/detașarea substratului de sticlă pe o parte (a se vedea figura 4.5).

Detaliile morfologice ale nanofirelor și nanospicelor interpenetrate de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO de pe suprafața microparticulelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe sunt prezentate prin imaginile SEM obținute la diferite mărimi (mărirea crescând de la figura 4.5(c) la figura 4.5(f)). Morfologiile fiecărei probe sunt descrise ca vârfuri asemănătoare unui fulg și nanofire lungi, atât în intervalul de doar câteva zeci de nanometri, care sunt făcute din Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și CuO, respectiv. Reeșind din imaginile SEM (a se vedea figura 4.5(e,f)), o particularitate a acestei microstructuri imprimate 3D este atingerea ocazională a acestor două nanostructuri. 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 (a se vedea figura 4.5). Pentru majoritatea senzorilor de gaz, accesibilitatea (de exemplu, cu o porozitate ridicată) structurilor este importantă [37,155], deoarece suprafața activă este crescută și difuzia gazului este mai

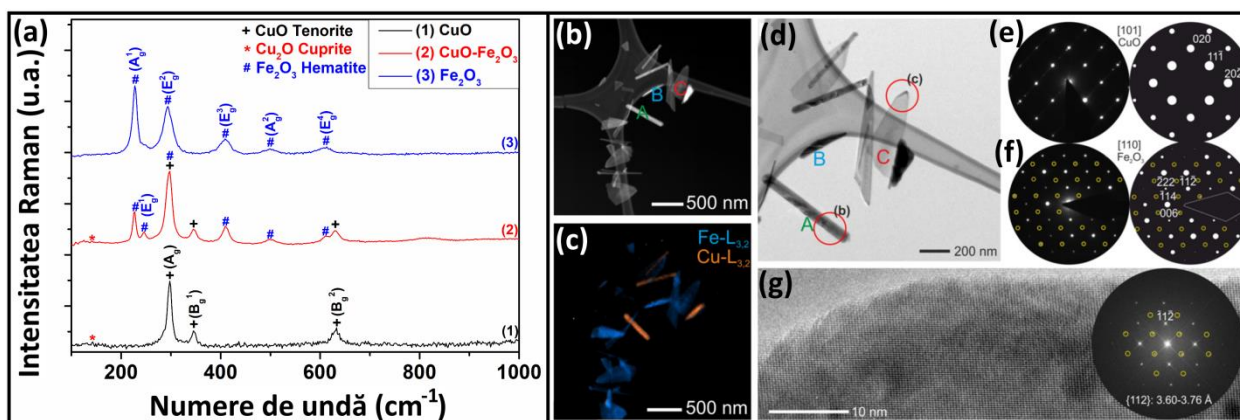
ușoară, rezultând un răspuns sporit la speciile de gaz. Volumul liber majorat al acestor structuri împreună cu libertatea design-ului macroscopic arată că abordările de imprimare 3D vor deveni mai importante pentru diverse aplicații tehnologice, inclusiv senzori de gaz. În special, coexistența oxidilor semiconductori de tip  $p$  și  $n$  sunt de așteptat să îmbunătățească selectivitatea și sensibilitatea la speciile de gaz slab reactiv.



**Fig. 4.5. Imaginile SEM ale elementului senzor cu microparticulele mixte de Cu-Fe imprimate 3D: (a) pe sticlă cu contacte din Au în partea de sus (zona mai strălucitoare); (b) suspendat pe marginea substratului din sticlă cu fâșii flexibile cu contacte din Au în partea dreaptă sus. Imaginile SEM ale fâșiiilor din microparticule mixte de Cu-Fe imprimate 3D formând contacte de joncțiune între CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe: (c) mărirea mai mică a microparticulelor acoperite cu spice; (d-f) mărirea mai mare a zonei dintre microparticulele imprimate, cu nanofirele de CuO/Cu<sub>2</sub>O și nanospice de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> care leagă microparticulele**

O analiză structurală detaliată a particulelor de Fe și Cu, înainte și după tratamentul termic, precum și o probă mixtă de praf după tratamentul termic, a fost realizată prin XRD, iar rezultatele sugerează că Cu<sub>2</sub>O cubic primitiv, precum și CuO în structura sa monoclinică, s-au format din oxidarea Cu metalic în structura sa cubică cu fețe centrate (cfc). Totodată, singura specie legată de Fe observată pentru probele mixte a fost Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a se vedea figura A3.1). În difractograme pentru probele încălzite la 425 °C pentru 4 ore, pot fi observate faze metalice rămase. Probele care au fost încălzite din nou la 650 °C timp de 2 ore, nu au prezentat faze metalice în difractograme, ceea ce indică o oxidare completă a acestora.

Pentru a verifica rezultatele studiilor XRD, au fost realizate măsurările micro-Raman pe fâșiile imprimate 3D (nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu; nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu – nanoprice de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe; și nanoprice de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe) la temperatura camerei în intervalul 100-1000 cm<sup>-1</sup>, care au demonstrat prezența CuO ca Tenorite și Cu<sub>2</sub>O ca Cuprite în microparticule, precum și existența α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite) confirmate prin detectarea modurilor vibraționale (a se vedea figura 4.6(a)).



**Fig. 4.6. Spectrele micro-Raman ale fâșiilor imprimate 3D: (a) curba (1) nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O; curba (2) nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O și nanoprice de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; și curba (3) nanoprice de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Imagini TEM; pozițiile măsurărilor EELS sunt indicate cu majusculile A-C. (c) Maparea EFTEM care arată distribuția spațială a semnalelor de pierdere de bază a Fe și Cu. (d) Imaginea în câmp luminos TEM care arată nanostructurile de oxid respective, cu indicarea locațiilor pentru experimente de difracție electronică și imagistică de înaltă rezoluție. (e) Schema de difracție electronică a CuO monoclinic în orientarea [101] și modelul simulat. (f) Schema de difracție electronică a unui nanopric de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în orientare [110]. (g) Imaginile TEM de înaltă rezoluție și analiză FFT din zona evidențiată în (f)**

Investigația prin microscopie electronică cu transmisie a structurii și detaliilor chimice a fost efectuată pe nanofirele de CuO și nanopricele de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> având morfologiile descrise anterior (a se vedea figura 4.5) și sunt prezentate în imaginea STEM din figura 4.6(b). 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 4.6(c). Spectroscopia cu pierderi energetice a electronilor (EELS) a fost utilizată pentru identificarea stării de oxidare a metalului și a fazelor de oxid prezente la trei poziții marcate cu A, B și C (a se vedea figura 4.6(b)). Semnalele de pierdere de bază respective ale marginilor de oxigen-K și ale marginilor Fe-, Cu-L, inclusiv structurile lor fine de margine

(Pierderea de energie în apropierea structurii marginii (ELNES)) sunt comparate cu referințele standard [13] (a se vedea figura A3.2). Pentru nanofirele de oxid de Cu (inscripția A), ELNES seamănă foarte bine cu cea de referință pentru  $Cu^{2+}$  prezentă în faza CuO [13]. Pentru nanospicele de oxid de Fe (inscripțiile B și C) se observă o coincidență excelentă cu  $Fe^{3+}$  prezent în  $Fe_2O_3$ .

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 ZLP, incluzând indicatori pentru pozițiile diafragmei de difracție virtuală (figura 4.6(d)). Într-adevăr, modelele ED sunt atribuite modelului axei zonei [101] a CuO monoclinic și modelului [110] al  $Fe_2O_3$  trigonale, coincidând cu rezultatele EELS (a se vedea figura 4.6(e) și figura 4.6(f)). 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 4.6(e)). În ceea ce privește modelul  $Fe_2O_3$ , apar reflexii suplimentare în discrepanță cu grupul spațial trigonal al hematitei  $R-3c$  (cercuri galbene) (figura 4.6(f)). Conform cercetărilor privind nanofirele de oxid de fier [5], o structură modificată de hematită cu grupa spațială  $R-3$  poate raționaliza aceste reflecții într-o simulare cinematică. Simetria grupului spațial redus este legată de eliminarea condiției de reflectare zonală, adică pentru reflecțiile 00l condiția  $l=6n$  ( $R-3c$ ) se modifică la  $l=3n$  ( $R-3$ ), iar pentru reflecțiile  $h-hl$  condiția  $l=2n$  ( $R-3c$ ) este ruptă. TEM de înaltă rezoluție este capabil să ofere dovezi cu privire la posibile comenzi vacante sau variații ale structurii locale. O imagine HRTEM reprezentativă împreună cu un model FFT (Fast Fourier Transformation) sugerează variații locale, cele mai fezabile din intervalul distanțelor  $d$  3.60 Å – 3.76 Å măsurat pentru planurile {-11-2} (în hematite 3,68 Å) (a se vedea figura 4.6(g)). În urma studiului TEM a fost demonstrată creșterea nanofirelor de CuO și nanospicelor de  $Fe_2O_3$ , descrise cu o structură modificată de tip hematite, care este posibil bazată pe ordonarea vacanțelor de oxigen.

Spectrele XPS de la trei seturi de probe de senzori cu compoziții diferite bazate fie pe microparticule de oxizi de Cu, oxizi de Fe, fie oxizi micști de Cu și Fe, în care au fost identificate elementele  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $O$ ,  $Na$  și  $C$  (a se vedea figura A3.3(a)). Prezența  $Cu$ ,  $Fe$  și parțial  $O$  provine din structurile imprimate după tratamentul termic TA, în timp ce semnalul legat de carbon provine din contaminarea suprafeței cu carbon atmosferic (de exemplu, din carbohidrați) [10,56]. În consecință, s-a utilizat carbonul (spectru de rezoluție înaltă a liniei C-1s pentru a corecta efectele de încărcare, făcând referire la 285.0 eV (a se vedea figura A3.3(b)).



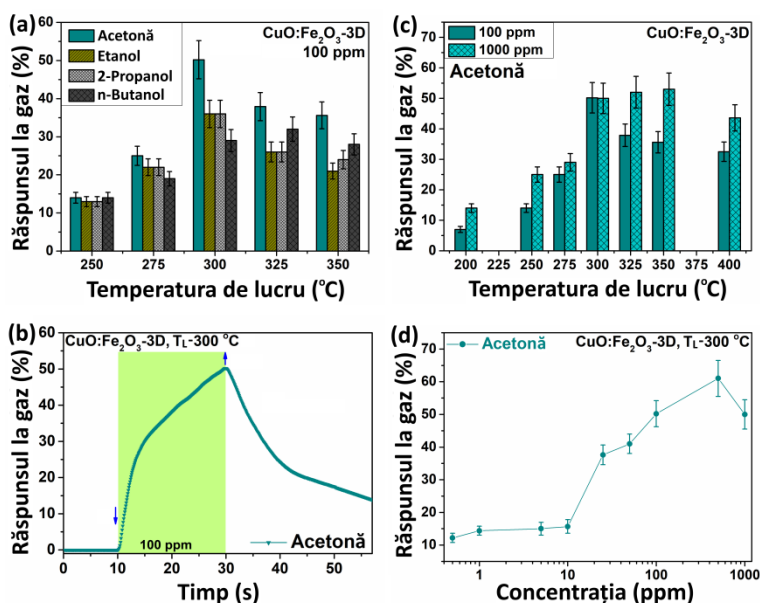
Spectrele de înaltă rezoluție ale liniilor Cu-2p<sub>3/2</sub> și Fe-2p, din care linia Cu-2p<sub>3/2</sub> dezvăluie vârfuri clare de satelit în cazul structurilor de senzori metalici de Cu și amestecate, iar liniile Fe-2p indică puterea semnalului Fe diferit în structurile sensorului (a se vedea figura A3.3(b)). În ceea ce privește poziția de vârf a liniei Cu-2p<sub>3/2</sub>, vârfurile satelitului sunt deplasate către energii de legare mai mari. Observarea vârfurilor satelitului este de obicei considerată semnătură pentru prezența Cu<sup>2+</sup> (în CuO) [155,191]. În consecință, acest semnal de Cu care apare în toate spectrele și probele poate fi atribuit prezenței CuO. În cazul Fe și structurile sensorului mixt, prezența Fe este clar identificată. Poziția corespunzătoare a vârfului liniei Fe-2p<sub>3/2</sub> este situată în jurul valorii de 711.6 eV, ceea ce indică prezența Fe<sup>3+</sup> în Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de obicei situată între 710.4 eV și 711.6 eV) și nu Fe<sup>2+</sup> în FeO (între 709.3 eV și 710.6 eV) sau Fe metalic (între 706,5 eV și 707,7 eV) [10,191]. Astfel, diferite faze pot produce diferiți senzori.

Senzorii de gaz sunt, de obicei, selectivi față de un gaz, dar pot demonstra reactivitate față de alte specii de gaz. Acest lucru poate duce la o evaluare neclară atunci când sunt investigate atmosferele mixte cu un singur tip de senzor. Un mijloc de detectare corectă a gazelor specifice este folosirea mai multor senzori într-o platformă și prin corelarea semnalelor acestora de a găsi un compus anumit. O selectivitate bună pentru un compus la o anumită temperatură poate fi utilizată pentru a crea o rețea de senzori cu mai mulți senzori amplasați la temperaturi diferite, unde o combinație liniară a fiecărui semnal permite identificarea unui compus anumit într-un amestec de gaze.

Răspunsul la diverși compuși organici volatili (COV) (acetonă, etanol, 2-propanol și *n*-butanol) cu o concentrație de gaz de 100 ppm pentru structurile de senzori imprimați 3D din CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe este prezentat în figura 4.7(a). Aceste probe au fost tratate termic la 425 °C timp de 4 ore, cu o rată de creștere a temperaturii de aproximativ 40 °C/min pentru a obține rețele de nanofire-nanospice și au fost retratate din nou la 650 °C timp de 1 oră pentru a majora rezistivitatea structurilor. 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 optimală este de 300 °C cu un răspuns de aproximativ 50% (a se vedea figura 4.7(a)). Au fost calculați timpii de răspuns și recuperare din răspunsul dinamic ale structurilor din fâșii imprimate 3D expuse la 100 ppm de vapori de acetonă în aer cu valoarea de aproximativ 50%, astfel, obținând  $\tau_r=14.4$  s și  $\tau_d> 50$  s, respectiv (a se vedea figura 4.7(b)).

Din caracteristicile volt-amperice pentru eșantioanele de probe imprimate 3D de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe la temperaturi de lucru diferite, se poate observa că, de la temperatura camerei până la 250 °C, există o relație neliniară de curent-tensiune, care indică dominanța unui

efect de conductibilitate condus de barieră energetică. Explicația pentru conductibilitatea la temperatura camerei ar putea fi efectul de Poole-Frenkel sau un efect de tunelare „Trap Assisted Tunneling” [246,247] (a se vedea figura A3.4(a)). La temperaturi mai ridicate, caracteristicile devin ohmice, ceea ce înseamnă că rezistența de serie rămasă domină rezistivitatea electrică. Valorile mari ale curentului pot fi explicate pe baza prezenței micro-particulelor Fe și Cu neoxidate din părțile centrale sau de jos [5].



**Fig. 4.7. (a) Răspunsul la diferite gaze (100 ppm) față de temperatura de lucru pentru senzorii imprimați 3D pe bază de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe după tratamentul termic la 425 °C timp de 4 ore. Răspunsul senzorilor imprimați 3D pe bază de CuO/Cu<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la: (b) 100 ppm de vapori de acetonă; (c) vaporii de acetonă (100 ppm și 1000 ppm) la temperatura de lucru de la 200 °C la 400 °C; (d) concentrații diferite ale vaporilor de acetonă la temperatura de lucru de 300 °C**

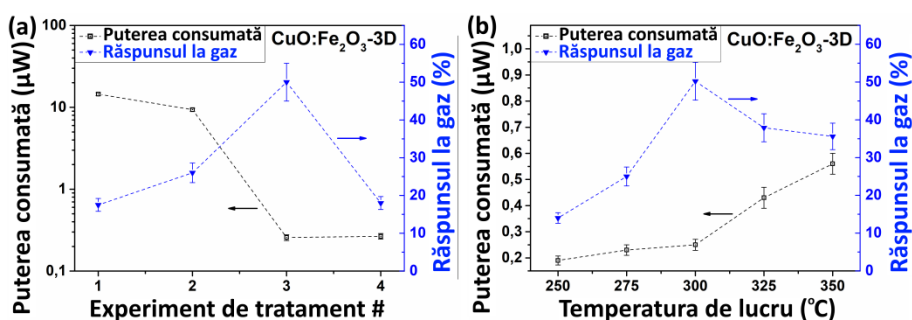
Pentru o caracterizare mai detaliată a proprietăților de detecție a acetonei ale senzorilor imprimați 3D, au fost efectuate măsurări la vaporii de acetonă cu concentrații de 100 ppm și 1000 ppm, unde la temperaturile de lucru de 300 °C, 325 °C și 350 °C, s-au obținut răspunsurile la 100 ppm de aproximativ 50%, 37% și 35%, respectiv, iar la concentrația de 1000 ppm, răspunsurile de aproximativ 50%, 52% și 53%, respectiv (a se vedea figura 4.7(c)).

Din răspunsul față de concentrația vaporilor de acetonă de la 0.5 ppm la 1000 ppm la temperatura de lucru de 300 °C, se poate observa că la concentrații mici, răspunsul este destul de mare și crește odată cu concentrația (a se vedea figura 4.7(d)). Răspunsul la vaporii de acetonă la 0.5, 1.0, 5.0 și 10 ppm sunt de 12%, 14%, 15% și 16%, respectiv. La fel au fost efectuate

măsurări și la o serie de concentrații de vapori de COV (0.5-1000 ppm) pentru a demonstra selectivitatea către vaporii de acetonă (a se vedea figura A3.5).

Din răspunsul dinamic la temperatura de lucru de 300 °C la 1, 10 și 100 ppm a vaporilor de acetonă, se poate observa că la concentrații mai mici, valoarea răspunsului practic nu se modifică semnificativ, obținând astfel valorile răspunsului la concentrația de 1, 10 și 100 ppm de aproximativ 14%, 16% și 50%, respectiv, și timpii de răspuns/recuperare de  $\tau_r=11.1$  s, 11.6 s, 14.4 s și  $\tau_d=10.33$  s, 11.9 s, > 50 s, respectiv (a se vedea figura A3.4(b)).

A fost calculată dependența puterii electrice și a răspunsului la acetonă pentru probele de CuO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imprimate 3D față de regimul de tratament termic în sobă (regimul 1: 425 °C timp de 4 ore; regimul 2: 425 °C timp de 8 ore; regimul 3: 425 °C pentru 4 ore și retratate la 650 °C pentru 1 oră; regimul 4: 425 °C pentru 4 ore și retratate la 650 °C pentru 3 ore) (a se vedea figura 4.8(a)).



**Fig. 4.8. Dependența consumului de putere și a răspunsului la acetonă față de: (a) tipul de tratament termic pentru probe de CuO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3D; (b) temperatura de lucru a probelor CuO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imprimate 3D**

Se observă că pe măsură ce temperatura și timpul de tratament cresc, consumul de putere scade, iar cea mai mare valoare a răspunsului la gaz este pentru regimul 3 de tratament termic, care a inclus un tratament de 4 ore la 425 °C, urmat de un tratament mai scurt la 650 °C. Acest lucru indică faptul că, pentru formarea corectă a rețelelor de nanofire și nanospice, este necesară o durată lungă a tratamentului la temperaturi mai scăzute, care este în acord cu modelul actual al formării nanofirelor [245]. Încălzirea suplimentară la 650 °C duce la o rezistivitate electrică de bază mult mai mare, care coincide cu un răspuns mai ridicat la gaz. Acest efect este, probabil, cauzat de oxidarea completă a microparticulelor, forțând curentul prin nanofire și nanospice, fără a schimba structura și modul lor de conductibilitate. Acest efect poate fi observat și din spectrele XRD a probelor tratate o singură dată la 425 °C timp de 4 ore (a se vedea figura A3.1). Aceste probe reprezintă o cantitate semnificativă de cupru și fier metalic rămasă. Când are loc retratarea

la 650 °C timp de 2 ore, nu mai sunt vizibile faze metalice în spectrele XRD, consolidând în continuare ipoteza unei oxidări mai complete în a doua etapă de tratament. Oxidarea completă este probabil datorată unor rate mai mari de difuzie a oxigenului în microparticulele metalice la aceste temperaturi ridicate.

Există însă un compromis între răspunsul la gaz și consumul de putere, când durata tratamentului la 650 °C este mai mare. Răspunsul scade, ceea ce demonstrează că temperatura are și o influență asupra structurii și a modului de conductibilitate a nanofirelor, ceea ce nu este benefic pentru mecanismul de detectare a gazelor sensibile la suprafață. Posibilitatea de a adapta calitatea senzorilor printr-o simplă tratare termică adaugă un grad suplimentar de libertate în proiectarea dispozitivelor electronice precum senzorul de vapori de acetonă prezentat aici.

Dependența consumului de putere electrică și a răspunsului la acetonă față de temperatura de lucru a probelor de CuO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3D, demonstrează că temperatura de lucru de 300 °C duce la cel mai mare răspuns de ~ 50% cu consumul de putere de aproximativ 0.26 μW, ceea ce reprezintă temperatura optimă de lucru pentru dispozitivele dezvoltate (a se vedea figura 4.8(b)). Acest fapt se datorează cel mai probabil proceselor stabilite pe suprafețele nanofirelor în timpul experienței. Cu toate acestea, acest calcul nu include temperatura de lucru necesară și consumul de putere corespunzător. Această problemă trebuie soluționată în iterațiile ulterioare ale unor astfel de sisteme de senzori, prin integrarea unei încălziri cu curent în nanofire, prin utilizarea tensiunilor înalte și izolarea termică a substratului de desubt. Acest lucru ar putea fi realizat prin imprimarea nanoparticulelor poroase de SiO<sub>2</sub> ca strat izolant. O altă opțiune ar fi găsirea unei compoziții de particule acoperite cu nanofire și a modurilor de conductibilitate corespunzătoare, care ar reduce necesitatea unei temperaturi de lucru mai ridicate.

Mecanismul de detectare a gazelor propus se bazează asemănător cazului nano-microsferelor acoperite cu nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu imprimate 3D din subcapitolul precedent, pe reacții fizico-chimice pe suprafața senzorului, care au loc la diferite temperaturi de lucru [46,212]. Sub expunerea la aer speciile de oxigen sunt adsorbite pe suprafața nanofirelor de CuO și ionizate în funcție de temperatura de lucru. De exemplu, la temperaturi în jur de 200 – 250 °C, se formează O<sup>-</sup> conform reacției [38]:



În afară de O<sup>-</sup>, în funcție de temperatura de lucru, se pot forma și O<sub>2</sub><sup>-</sup> și O<sup>2-</sup>. Consecința pentru mecanism este aceeași, deoarece toți ionii vor prelua electroni care duc la acumularea de goluri încărcate pozitiv.

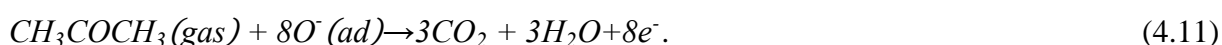
Încărcarea negativă va promova formarea unui strat de acumulare a golurilor (HAL) în nanofirele de CuO care acționează ca un canal de conducție. Mărimea acestui canal de conducție depinde în mod critic de temperatură, deoarece cantitatea de ioni adsorbiți de oxigen se schimbă odată cu creșterea temperaturii, ceea ce duce la o creștere a sensibilității față de concentrația moleculelor de gaz adsorbite. După expunerea la vapori de acetonă, moleculele de acetonă reacționează cu  $O$  adsorbit, iar lățimea HAL va scădea, crescând din nou rezistivitatea electrică. Reacțiile propuse pentru facilitarea detectării vor avea loc după cum urmează [38]:



Pentru  $Fe_2O_3$ , sub expunerea în aer, reacția la oxigenul adsorbit duce la reducerea conductibilității electrice prin formarea unui strat de epuizare pe suprafața  $Fe_2O_3$ , conform reacției [5,248]:



dar după expunerea la vapori de acetonă, moleculele de gaz vor reacționa cu ionii de oxigen chemisorbiți la suprafața nanospicelor de  $Fe_2O_3$  pentru a forma  $CO_2$  și  $H_2O$  conform ecuației [5,248]:



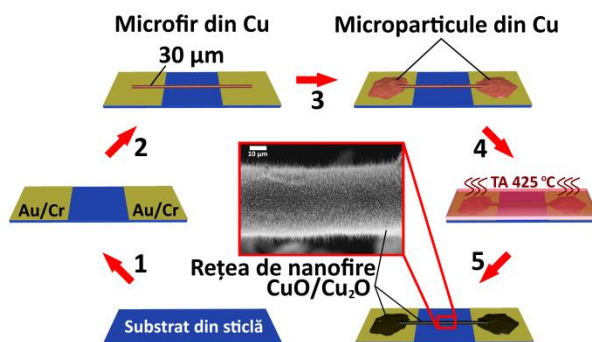
Ambele mecanisme vor conduce la formarea  $p-n$ -joncțiunii la interfața nanofirelor de CuO și nanospicelor de  $Fe_2O_3$ , unde, în unele conexiuni, va exista o rezistență suplimentară datorită contactului insuficient între cele două materiale. Când se formează o joncțiune  $p-n$  la interfețele dintre CuO de tip  $p$  și  $Fe_2O_3$  de tip  $n$ , o regiune de epuizare  $WD1$  și o regiune de acumulare  $WA1$  vor fi prezente la expunerea  $O_2$  atmosferic (a se vedea figura A3.6). Introducerea vaporilor de acetonă duce la reducerea atât a stratului de acumulare a CuO, cât și a stratului de epuizare în  $Fe_2O_3$ . Totodată, moleculele de acetonă adsorbite la interfața dintre CuO și  $Fe_2O_3$  vor contribui la creșterea rezistenței la contact. Acest fapt ar putea duce la o creștere a barierei de potențial la interfața celor două materiale (a se vedea figura A3.6), ceea ce face ca rezistivitatea la joncțiuni să fie mai mare. O creștere a rezistivității a CuO va duce apoi la o creștere a rezistivității generale. Atât  $Fe_2O_3$  cât și CuO, răspund la COV, astfel încât, pentru a maximiza efectul joncțiunilor, trebuie maximizat numărul de joncțiuni. Cantitatea de particule în

contact atunci când sunt amestecate într-un raport de greutate de 1:1 ar trebui să fie aproximativ egală. O tendință mai mare către un sistem de particule va schimba mai mult mecanismul în sistemul de particule pure și nu va duce la o sensibilitate mai mare bazată pe efectul de joncțiune. În afară de aceasta, creșterea temperaturii de lucru duce la o creștere a concentrațiilor de purtători de sarcină intrinsecă pentru ambele materiale și, prin urmare, duce la o conductibilitate mai ridicată. Totodată se va produce mai multă energie pentru trecerea barierelor de potențial la interfața dintre cele două materiale.

Conform rezultatelor prezentate în acest subcapitol pentru prima dată, a fost demonstrată o fabricare simplă, bazată pe imprimare 3D, a structurilor formate din microparticule metalice mixte pentru aplicații de detectare a gazelor, care nu se realizează în camere curate. Microparticulele de Cu și Fe cu diametrele de 45-60  $\mu\text{m}$  și 15-25  $\mu\text{m}$ , respectiv, au fost amestecate, apoi imprimate 3D, iar după tratamentul termic TA la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 4 ore în aer au format nanostructuri non-plane de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ . Contactele care se ating la interfața dintre particule au arătat o structură poroasă foarte deschisă, ceea ce este benefic pentru aplicațiile de detectare a gazelor. Măsurările de detectare a gazelor au demonstrat o excelență selectivitate la vaporii de acetonă la temperatura de lucru de 300  $^{\circ}\text{C}$ , cu un răspuns ridicat al gazului de 50% la 100 ppm, care a avut loc după o etapă suplimentară de retratare la 650  $^{\circ}\text{C}$  timp de 1 oră. Consumul de putere a fost redus la 0.26  $\mu\text{W}$ . Combinația dintre posibilitatea detectării rapide a vaporilor de acetonă, dimensiunea și geometria controlabile fac din aceste dispozitive candidații ideali pentru detectarea rapidă, precum și pentru monitorizarea vaporilor de acetonă (până la 1 ppm).

#### **4.3. Heterostructuri non-planare pe baza micro- și nanofirelor de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ pentru dispozitivul senzor 3 – în – 1**

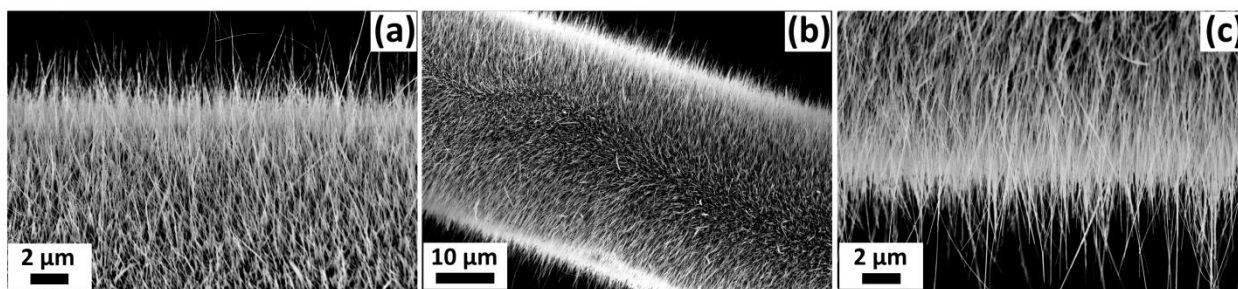
O altă metodă eficientă studiată de a obține rețele de micro- și nanofire de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  este procesul simplu de oxidare termică. În acest subcapitol se cercetează structurile senzor pe baza rețelelor de micro- și nanofire de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , care au fost obținute conform următorului proces tehnologic reprezentat în figura 4.9: (Etapa 1) două contacte externe din Au/Cr (180 nm/12 nm) sunt depuse pe un substrat (în principal sticlă din motive economice), prin pulverizare cu o distanță între contactele din Au/Cr de aproximativ 110  $\mu\text{m}$ . (Etapa 2) între aceste două contacte este plasat un microfir de cupru cu un diametru de 30  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 4.9. Procesul tehnologic pentru obținerea morfologiei rețelei heterostructurate de nanofire de CuO pe microfirul de Cu cu imaginea din inserție care prezintă o imagine SEM a structurii finale reale**

(Etapa 3) s-e adaugă o picătură (60 pL) de microparticule de Cu metalic care conține suspensie de etanol, pe marginile microfirului de Cu plasat între contactele din Au/Cr folosind o micro-pipetă, se comprimă și apoi sunt uscate la 120 °C pe o placă fierbinte, după aceasta (Etapa 4), are loc tratamentul termic la 425 °C timp de 1-5 ore într-un cuptor electric cu o rată de încălzire de 22 °C/min. În cele din urmă, (Etapa 5) după tratamentul termic, structurile rămân în interiorul cuptorului în condițiile mediului ambient până când se atinge din nou temperatura camerei (RT), iar nanofilele de CuO sunt crescute pe suprafața microfirului și a microparticulelor de cupru. Heterostructurile obținute demonstrează stabilitate la vapori/gaz până la litri/minut.

A fost elaborată o strategie multi-tratament pentru a pregăti un microfir de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu acoperit complet cu nanofire de Tenorite (grosime de 20-50 nm, figura A4.1). Această strategie a fost realizată prin tratarea termică multiplă în sobă (a se vedea pasul 4, figura 4.9). Imaginile SEM reprezentative pentru durată diferită de tratare termică dezvăluie morfologia de suprafață a oxizilor de cupru crescuți termic, heterostructuri pe un singur microfir, materiale nanocristaline (figura A4.1 și figura A4.2). Straturile de nanofire de CuO-tenorite cristaline acoperă omogen și continuu microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu după tratamentele TA la 425 °C timp de 2 ore în atmosferă ambientă (figura 4.10). Din imaginile SEM tipice a nanofilelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu o mărire mai mare și vedere de sus cât și vederea de jos, se observă nanofilele aglomerate crescute vertical pe microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu cu lungimi de aproximativ 5-10 µm (figura 4.10(a) și 4.10(c)). Imaginile SEM ale probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratate termic la 425 °C timp de 3 ore indică faptul că microfirul este complet acoperit cu nanofire crescute pe toată suprafața (figura A4.1(b)), iar nanofilele au o lungime de aproximativ 7-12 µm (figura A4.1(a) și A4.1(c)). Creșterea nanofilelor și interconectarea acestora pe microfirul de Cu precum și pe microparticulele de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate termic la 425 °C timp de 3 ore pot fi observate din figura A4.1(d-f).



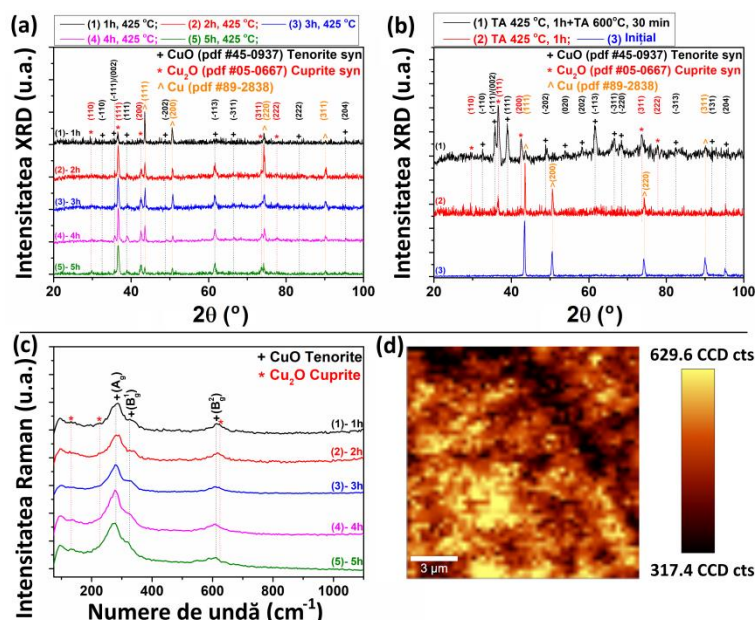
**Fig. 4.10. Imaginile SEM ale unui microfibr de cupru și nanofire de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  crescute deasupra microfibrului după tratamentul termic la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 2 ore: (a) suprafața superioară; (b) vedere întreagă a microfibrului; și (c) suprafața de inferioară**

Din imaginile SEM pentru probele tratate termic TA la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 4 și 5 ore, se poate observa modificarea progresivă a lungimii nanofirelor de  $\text{CuO}$  pe microfibrul de  $\text{Cu}_2\text{O/CuO/Cu}$  odată cu modificarea duratei tratamentului termic (a se vedea figura A4.2(d,e)). Pe măsură ce durata a fost crescută de la 1 oră la 4 ore, lungimile nanofirelor de  $\text{CuO}$  în partea superioară a microfibrului au crescut de la  $\sim 4\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$  la  $\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ , iar stratul interior  $\text{Cu}_2\text{O}$  a scăzut în grosime de la  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  la  $\sim 0,5\text{ }\mu\text{m}$  (a se vedea figura A4.2).

Pentru investigarea structurii cristaline a micro- și nanofirelor și microparticulelor pe diferite tipuri de substrat și durate de tratament termic s-a utilizat difracția cu raze X (XRD).

Difracția cu raze X de pe microfibrele de  $\text{Cu}$  tratate termic în atmosferă la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 1 oră până la 5 ore, respectiv, indică faptul că pentru toate probele se poate observa un amestec de fază de cuprite și tenorite, în timp ce raportul dintre  $\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{CuO}$  depinde de timpul de tratament termic. Astfel s-a constatat că a fost detectat  $\text{Cu}$  pur, care scade în intensitate odată cu creșterea timpului de tratament termic de la 1 oră la 5 ore (figura 4.11). Cu toate acestea, reflecțiile  $\text{Cu}$  nu au fost detectate la probele re-oxidate, astfel încât acestea au fost complet oxidate (figura 4.11(b), curba 1). Se cunoaște că  $\text{Cu}$  se transformă în  $\text{Cu}_2\text{O}$  și treptat în tenorite, conform mecanismului de oxidare pentru  $\text{Cu}$  [13,249,250]. Mai mult, prin analiza intensității reflecțiilor XRD, s-a constatat că pentru probele oxidate la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  este dominantă faza de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , iar după creșterea temperaturii, se modifică și faza de tenorite devine dominantă. Intensitățile individuale indică faptul că cantitatea fazei de  $\text{Cu}_2\text{O}$  scade pe măsură ce timpul de tratament termic crește de la 1 oră la 5 ore (figura 4.11(a)). Toate reflecțiile XRD detectate sunt indexate la structurile cuprite (JCPDS nr.05-0667) și fazele tenorite (JCPDS nr. 89-2529). Datele experimentale confirmă posibilitatea reglării raportului cuprite/tenorite controlând durata tratamentului termic a probelor în aer.





**Fig. 4.11. (a) Difractogramele XRD ale microfiredelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O acoperite cu nanofire pe un substrat de sticlă tratate termic la 425 °C la durate diferite de la 1 oră la 5 ore; (b) și retratate la 600 °C timp de 30 min. (c) Spectrele micro-Raman ale microfiredelor după tratamentul termic la 425 °C în aer cu durate diferite; (d) maparea modului A<sub>g</sub> (281 cm<sup>-1</sup>) pentru structurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratate termic la 425 °C timp de 4 ore**

Investigația microscopiei electronice cu transmisie (TEM) a dat posibilitatea de a determina tipul de structură a microfiredelor de Cu cu nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O. Astfel în timpul cercetărilor au fost detașate părți ale învelișului de Cu<sub>2</sub>O, care au dezvăluit structura miez-înveliș a microfiredelor (a se vedea figura A4.3(a)). Structurile cristaline ale învelișului de Cu<sub>2</sub>O și a nanofiredelor de CuO au fost determinate cu difracția electronică a zonei selectate (SAED), iar rezultatele SAED și XRD sunt consecvente față de fazele observate (a se vedea figura A4.3(c) și A4.3(d)). Imaginile de înaltă rezoluție (HRTEM) dezvăluie că nanofirele cresc pe direcții diferite, iar în imaginea HRTEM prezentată în figura A4.3(f), nanofirele crește de-a lungul planurilor (31-1).

Pentru a confirma argumentările din investigațiile XRD și TEM, s-au studiat spectrele micro-Raman ale heterostructurilor cu nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O.

Spectrele micro-Raman la temperatura camerei în intervalul 100 cm<sup>-1</sup> și 1000 cm<sup>-1</sup> ale nanofiredelor tenorite/cuprite tratate termic la 425 °C în aer pentru diferite durate, demonstrează prezența fazei mixte cuprite-tenorite care confirmă rezultatele obținute din XRD (a se vedea figura 4.11(c)).

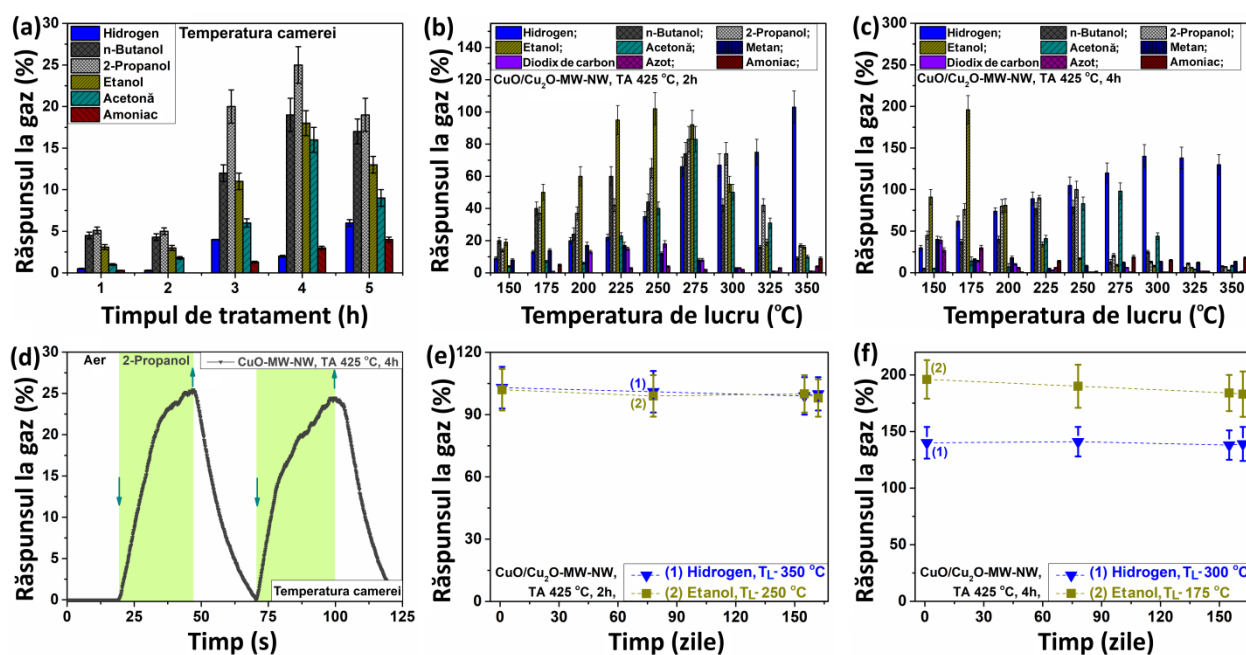
Pentru toate probele vibrațiile micro-Raman la:  $281\text{ cm}^{-1}$ ,  $326\text{ cm}^{-1}$  și  $612\text{ cm}^{-1}$ , sunt atribuite fazei tenorite, iar vibrațiile micro-Raman la  $132\text{ cm}^{-1}$ ,  $225\text{ cm}^{-1}$  și  $625\text{ cm}^{-1}$ , sunt atribuite fazei cuprite, în conformitate cu datele XRD. Datele obținute de la studiul micro-Raman și XRD confirmă faptul că microparticulele/microfirele sunt de natură miez-înveliș, constând dintr-un înveliș de tenorite și un miez de cuprite/cupru la temperatura și timpul (1 oră) utilizate ca regim pentru tratamentul termic în sobă. Pentru durate mai lungi de tratament termic (până la 5 ore), miezul-înveliș câștigă un înveliș de tenorite mai gros și un miez de cuprite, care corespunde rezultatelor din literatură [12,13]. Coexistența fazelor de cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{CuO}$  în micro- și nanofirele obținute a fost dovedită prin investigații micro-Raman, iar modurile înalte alocate fazei tenorite arată formarea sa în partea de sus a  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ceea ce implică faptul că micro- și nanofirele într-adevăr au o morfologie miez-înveliș cu învelișul de tenorite și miezul de cuprite (a se vedea figura 4.11(c)). Pentru un timp mai lung de tratament termic, crește grosimea fazei de tenorite și intensitățile modurilor  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispar complet, așa cum a fost detectat pentru probele tratate termic timp de 3 ore (a se vedea curba 3, figura 4.11(c)).

Măsurările spectroscopiei fotoelectronice cu raze-X au fost efectuate pentru a determina compoziția chimică a microfirelor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ . Astfel s-a identificat existența *O*, *C* și *Cu* (a se vedea figura A4.4(a)). Semnalele majore corespund microfirelor de cupru și  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  parțial oxidate, în timp ce unele semnale minore provin din carbon sau alți oxizi minori de la adsorbții pe suprafețe, de ex. carbohidrați din mediu. La fel s-au obținut mai multe spectre de înaltă rezoluție ale liniilor O-1s, C-1s, Cu-2p și Cu-LMM ale microfirelor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , în care poziția pentru vârful liniei C-1s a carbonului aventuros la 284,5 eV a fost utilizată pentru a calibra pentru încărcarea potențială a probei (a se vedea figura A4.4(a)). Conform spectrului de înaltă rezoluție (HR) al liniilor Cu-2p, poziția de vârf pentru linia Cu-2p<sub>3/2</sub> este aproape de 934.1 eV. Acest fapt dovedește existența  $\text{Cu}^{2+}$  în  $\text{CuO}$  (de obicei situată între 933.2 eV și 934.4 eV) și nu  $\text{Cu}^+$  în  $\text{Cu}_2\text{O}$  (raportat în mod obișnuit între 932.0 eV și 932.7 eV) sau  $\text{Cu}$  metalic (între 932.2 eV și 933.0 eV) [104,179,191]. Un alt indiciu pentru existența  $\text{Cu}^{2+}$  în tenorite este apariția vârfurilor de satelit în spectrul de rezoluție înaltă a liniilor Cu-2p, care sunt de asemenea observate în mod clar pentru microfirele de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  [155,179,191]. Ca verificare suplimentară pentru starea de oxidare a cuprului, a fost investigată poziția liniei principale Cu-LMM. Poziția maximă în jurul valorii de 568,6 eV, precum și forma generală a  $\text{Cu L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ , sunt în concordanță cu  $\text{Cu}^{2+}$  în  $\text{CuO}$  [104,251]. Mai multe dovezi pentru prezența  $\text{CuO}$  pot fi observate în spectrele HR ale liniei O-1s. Aici, principalul vârf s-a situat la 529,5 eV, care se corelează bine cu datele din literatură de 529,7 eV pentru  $\text{CuO}$ , mai degrabă decât

530,2 eV pentru  $\text{Cu}_2\text{O}$  [104,251]. În consecință, analiza XPS indică apariția  $\text{CuO}$  pe microfirul de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ .

După ce s-a cercetat și confirmat morfologia și compoziția exactă a micro- și nanofirelor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , aceste structuri au fost cercetate ca aplicații senzoreice la gaze.

Răspunsul senzorului la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) cu concentrația de 100 ppm la temperatura camerei (RT) pentru microfibre de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  complet acoperite cu nanofire și tratate termic la 425 °C pentru diferite durate de timp de la 1 oră la 5 ore, demonstrează că pentru regimurile de tratament de 1 și 2 ore, probele de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  nu sunt selective față de anumite gaze sau vapori. În schimb, pentru regimuri de tratament de 3, 4 și 5 ore, probele de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  sunt selective pentru vaporii de 2-Propanol, cu cel mai mare răspuns de aproximativ 25% după tratamentul termic de 4 ore (a se vedea figura 4.12(a)).



**Fig. 4.12.** (a) Răspunsul la diferite gaze a microfibrului de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  complet acoperit cu nanofire față de timpul de tratament la 425 °C. Răspunsul la diferite gaze față de temperatura de lucru pentru heterostructurile de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  tratate la 425 °C timp de: (b) 2 ore și (c) 4 ore. (d) Răspuns dinamic la 100 ppm de vapori de 2-propanol pentru microfibrul de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  complet acoperit cu nanofire tratat termic la 425 °C timp de 4 ore și investigat la temperatura camerei. Stabilitatea răspunsului pe termen lung pentru heterostructurile de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  tratate termic la 425 °C timp de: (e) 2 ore; și (f) 4 ore

Din caracteristicile volt-amperice la temperatura camerei ale microfirului de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu acoperit complet cu nanofire și tratat termic la 425 °C pentru durate diferite de timp, se observă o caracteristică volt-amperică neliniară, care demonstrează preeminența unui efect de conductibilitate condus de bariera energetică, care ar putea fi explicată prin două efecte, și anume efectele Poole- Frenkel sau tunelare „Trap Assisted Tunneling” [246,247] (a se vedea figura A4.5(a)). Răspunsul sensorului la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă, metan, dioxid de carbon, azot și amoniac) cu concentrație de gaz de 100 ppm față de temperatura de lucru pentru microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratat la 425 °C timp de 2 ore, demonstrează selectivitatea probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O la vaporii de etanol cu cel mai mare răspuns de 100% la temperaturile de lucru între 175 °C și 275 °C (a se vedea figura 4.12(b)). Pentru temperatura de lucru de 300 °C, microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu, este mai sensibil la vaporii de 2-propanol cu un răspuns de 75%, iar la temperaturi de lucru mai mari de 325 °C și 350 °C, microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu prezintă un răspuns mai mare la hidrogenul gazos, cu răspunsuri de ~75% și ~100%, respectiv (a se vedea figura 4.12(b)).

Comparația parametrilor senzorilor pentru a demonstra proprietățile senzoriale avansate cu alți senzori raportați pentru heterojoncțiuni de micro- și nanofire de CuO/Cu<sub>2</sub>O sunt reprezentate în tabelul A4.1. Caracteristicile volt-amperice pentru microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratat la 425 °C timp de 2 ore și măsurat la diferite temperaturi de lucru, demonstrează că la temperaturi de lucru joase de 150 °C și 175 °C, caracteristicile volt-amperice sunt neliniare, dar când temperatura de lucru este ridicată de la 200 °C la 350 °C, se poate observa că caracteristicile volt-amperice au un comportament de contact Ohmic, astfel acestea au efecte asupra mecanismului de detectare a gazelor (a se vedea figura A4.5(b)). Valorile curentului electric mai ridicate se datorează microfirului și microparticulelor de Cu neoxidate integrate în structura sensorului [41], care au fost confirmate de măsurările XRD.

Curbele de răspuns ale microfirului de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratat la 425 °C (2 ore), măsurate într-un regim dinamic la diferite temperaturi de lucru și expuse la 100 ppm de vaporii de etanol în aer, demonstrează că răspunsul de ~100% este mai mare pentru temperatura de lucru de 250 °C, unde timpul de răspuns este  $\tau_r=12$  s și timpul de recuperare/decădere  $\tau_d>50$  s (a se vedea figura A4.6(a)). La toate temperaturile de lucru, răspunsurile nu coboară înapoi la nivelul de bază, motivul fiind efectele de desorbție care apar pe suprafața nanofirelor în timpul expunerii la vaporii de etanol. Curbele dinamice la H<sub>2</sub> gaz-100 ppm în aer la diferite temperaturi de lucru, demonstrează cel mai înalt răspuns de ~100% pentru temperatura de lucru de 350 °C, cu timp de răspuns și recuperare (de cădere) de  $\tau_r=14.4$  s și  $\tau_d=27.1$  s, respectiv (a se vedea figura A4.6(b)).

Răspunsul senzorului la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă, metan, dioxid de carbon, azot și amoniac) cu concentrație de 100 ppm față de temperatura de lucru pentru probele de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate la 425 °C timp de 4 ore, demonstrează că la temperaturi scăzute de lucru între 150 °C și 200 °C, microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu este selectiv pentru vaporii de etanol, iar cel mai mare răspuns de 195% este la temperatura de lucru de 175 °C, iar la temperaturi de lucru ridicate de la 250 °C până la 350 °C, selectivitatea senzorului se schimbă pentru H gaz, cu cel mai mare răspuns de 140% la temperatura de lucru de 300 °C (a se vedea figura 4.12(c)). Dinamica răspunsurilor probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate la 425 °C timp de 2 și 4 ore depinde de temperatura de lucru și de tipul de gaze/VOC (a se vedea figura A4.7).

Caracteristicile volt-amperice pentru microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratate la 425 °C timp de 4 ore măsurate la diferite temperaturi de lucru, demonstrează că la temperaturi scăzute de lucru de 150 °C și 175 °C, curbele sunt neliniare, dar când temperatura de lucru este ridicată de la 200 °C până la 350 °C, se poate observa că curbele indică formarea de contacte Ohmic care nu afectează procesul de detectare a gazelor (a se vedea figura A4.5(c)).

Curba pentru răspunsul dinamic al probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate la 425 °C timp de 4 ore, măsurate la temperatura de lucru de 175 °C și expuse la 100 ppm de vapori de etanol în aer, indică un răspuns de ~195% cu un timp de răspuns de  $\tau_r=21$  s și timp de recuperare (de cădere) de  $\tau_d=34$  s (a se vedea figura A4.6(c)). Curba dinamică la H<sub>2</sub> gaz-100 ppm în aer la temperatura de lucru de 300 °C, indică un răspuns al senzorului de 140%, cu timpi de răspuns și recuperare/descompunere de  $\tau_r=21$  s și  $\tau_d=14$  s, respectiv, și la fel se poate observa, că probele au o repetabilitate bună (a se vedea figura A4.6(d)).

În acest caz, senzorul fabricat pe un singur microfir sau multiplu va fi utilizat pentru diferite aplicații la temperaturi diferite de lucru. La fel pentru a controla selectivitatea microfirului, ar trebui de montat în fața senzorului cu micro- și nanofire filtrele chimice pentru a exclude componentele care interferează în probă și să reducă citirea inexactă sau pozitivele false [252]. Mecanismul folosit în aceste filtre fie activ sau pasiv, în funcție de faptul dacă este un produs chimic (activ) sau fizic (pasiv). Filtrele montate direct pe nanomaterialul senzor sunt numite interne, iar dacă sunt într-un bloc separat – extern, respectiv. Filtrele externe, cum ar fi cărbunele, sunt folosite pe scară largă în detectoarele de gaze comerciale [252]. Curbele dinamice ale răspunsului pentru microfirul de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu tratat termic la 425 °C (4 ore) și cercetat la 22 °C cu o expunere la 100 ppm de vapori 2-propanol în aer, afișează un răspuns în jur de 25%, iar timpii de răspuns/recuperare sunt  $\tau_r=18.4$  s și  $\tau_d=16.2$  s, respectiv, la fel se observă că structura senzor are o repetabilitate foarte bună (a se vedea figura 4.12(c)).

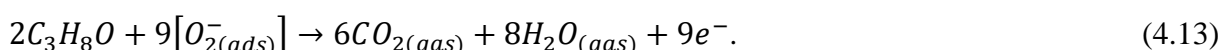
Măsurările de fiabilitate a răspunsului pe termen lung, timp de 162 de zile a senzorilor elaborați, demonstrează o scădere a răspunsului cu doar 10% maxim, astfel se poate afirma că termenul de valabilitate al dispozitivul senzor fabricat este lung (a se vedea figura 4.12(e) și 4.12(f)).

Mecanismul de detectare propus este explicat asemănător cazurilor din subcapitolele precedente prin ionosorbție, descompunere și/sau oxidare a speciilor [13,19,41]. În timp ce în semiconductorii de tip  $n$ , răspunsul la gazele din structura rețelei este explicat de cel puțin două mecanisme, care contribuie simultan la funcția de transducție a senzorului [253], comportamentul în semiconductorii de tip  $p$  diferă. În cazul dat, mecanismul de detectare propus poate fi interpretat prin modularea stratului de acumulare a golurilor (HAL) în microfir [240,241].

O reprezentare schematică a mecanismului de detectare a microfirului de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu cu rețea de nanofire CuO este reprezentată în figura 4.13. La expunerea microfirului la aer la temperatura camerei, datorită absorbției moleculelor de oxigen pe suprafețele nanofirelor și a microfirului/microparticulelor este formată regiunea HAL (a se vedea figura 4.13(b)) [19,41]:



La expunerea senzorului la vaporii de 2-propanol la temperatura camerei, care intră în contact cu nanofirele de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu (a se vedea figura 4.13(c)), lățimea HAL va scădea din cauza electronilor donați după oxidarea moleculelor de gaz [19,139,181]:



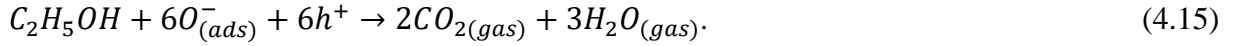
Astfel, se obține CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O și rezistivitatea electrică a nanofirelor de sus și a învelișului micro- și nanofirelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu vor crește considerabil.

Dacă temperaturile de lucru cresc până la ~150 °C, speciile provenite din gazul O<sub>2</sub> sunt adsorbite pe suprafețele nanofirelor de CuO [19,41,139]:



unde O<sub>2</sub>(gaz) sunt moleculele de oxigen, O<sup>-</sup>(ads) sunt speciile adsorbite și h<sup>+</sup> sunt golurile din nanofirele de CuO care acoperă partea superioară a microfirului.

În urma expunerii micro- și nanofirelor la vaporii de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, interacțiunea moleculelor de etanol cu oxigenul adsorbit are loc deasupra nanofirelor de CuO și pe învelișul micro- și nanofirelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu (a se vedea figura 4.13(d)). În continuare, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH este oxidat în CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O în conformitate cu următoarea relație [19,41,181]:

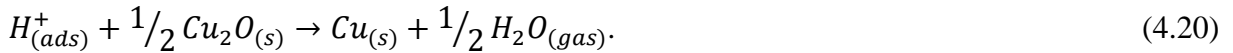
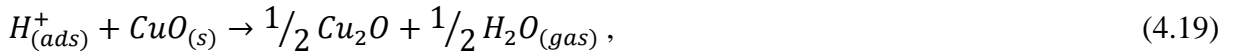


$C_2H_5OH$  interacționează cu șase  $O^-$  și șase electroni sunt injectați în oxid, care se recombina cu golurile din regiunea HAL. Astfel, se reduce grosimea acestei regiuni, și crește rezistivitatea electrică a nanofirelor.

În cazul expunerii la hidrogen, datorită recombinații electronilor eliberați cu golurile în regiunea HAL, grosimea regiunii va fi redusă și conductanța va scădea considerabil (a se vedea figura 4.13(e)), conform reacțiilor [56,214]:



După un timp de percolare ( $\tau_{percol}$ ), straturile de cupru metalic apar în partea superioară a nano-firelor de CuO [254,255]:

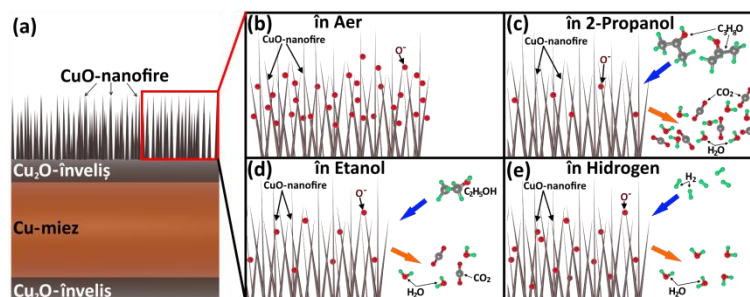


În baza investigațiilor XANES realizate de Orlandi și colab. [254], sunt posibile oxidări diferite în funcție de temperatura de lucru, de ex. oxidarea directă a cuprului în tenorite fără faze intermediare (Ecuția 4.21) sau conversia rapidă a cuprului în cuprite urmată de oxidarea la tenorite (Ecuția 4.22 și 4.23) [254,255]:



Reducerile tenorite sunt mai favorabile decât reducerea cuprite, deoarece energiile de activare sunt mai mici și se poate realiza fără crearea de suboxizi [255].

La temperaturi de lucru destul de scăzute, răspunsul senzorului este predominant în mare parte de procesul de adsorbție fizică unde adsorbția moleculelor de gaz are loc pe suprafața superioară a structurii. Pe măsură ce temperatura de lucru crește, răspunsul se îmbunătățește datorită reacției dintre moleculele de gaz cu speciile de oxigen adsorbite în partea superioară a materialului, obținând astfel temperatura optimală de lucru sau temperatura critică de lucru ( $T_{crit}$ ), iar la temperaturi de lucru mai ridicate are loc scăderea răspunsului care poate fi atribuit la viteza de desorbție, curgerea rapidă a gazului pe suprafața superioară a structurii [256].



**Fig. 4.13. Iustrarea schematică a microfibrului de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu cu acoperit cu o rețea de nanofire de CuO (a), la expunerea în: (b) aer; (c) vapori de 2-propanol; (d) vapori de etanol și (e) hidrogen gaz**

Pentru o aprofundare mai bună în înțelegerea interacțiunii moleculelor de gaz cu suprafețele superioare, interacțiunea a două gaze extrem de importante, și anume etanolul și H<sub>2</sub>, respectiv, cu cea mai stabilă suprafață CuO este investigată în continuare prin calcule DFT.

După cum s-a menționat anterior, planul (111) este cea mai stabilă suprafață CuO și prin urmare, s-au efectuat calcule DFT pentru a investiga interacțiunea moleculelor de gaz cu etanol, 2-propanol și H<sub>2</sub> cu suprafața tenorite(111). Stratul atomic superior al suprafeței de CuO(111) este format din doi atomi de cupru în 3 poziții și doi atomi de oxigen în 4 poziții (a se vedea figura A4.8) [157]. Dintre atomii de oxigen,  $O_{SUF}$  sunt cei mai expuși atomi în 3 poziții, în timp ce atomii de oxigen sub-suprafață,  $O_{SUB}$ , sunt în 4 poziții. În mod similar, stratul superior conține 3 poziții de cupru  $Cu_{CUS}$  (coordinativ nesaturați) și 4 poziții de atomi de cupru  $Cu_{CSA}$  (coordinativ saturați), astfel, mai întâi s-a relaxat suprafața cu geometria optimizată (a se vedea figura A4.8) [157].

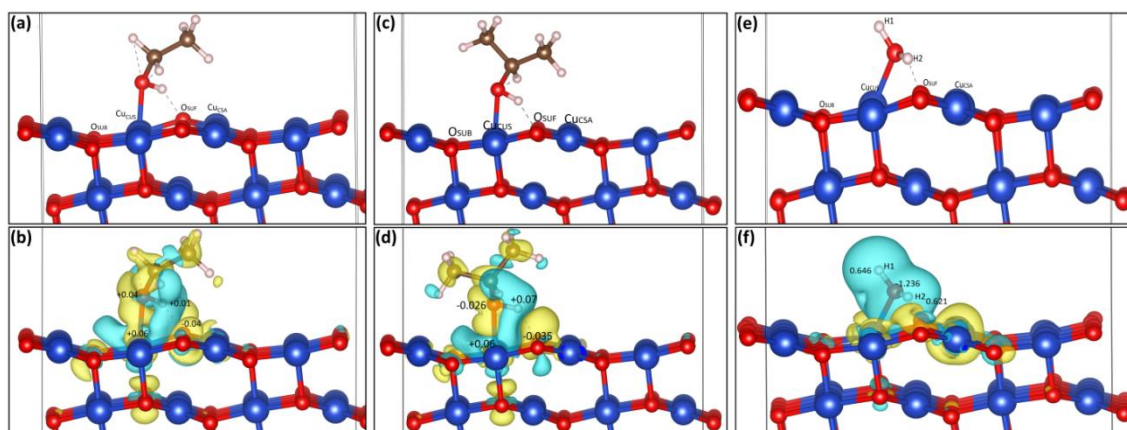
Pentru a modela interacțiunile moleculei de etanol cu suprafața de tenorite(111), a fost aleasă o subpercelă 2x2 formată din 64 de atomi de *Cu* și 64 de *O*. Molecula de etanol a fost plasată la suprafață lângă o serie de situri de suprafață diferite și în diverse orientări cu privire la suprafață (a se vedea figura 4.14(a,b)) [157]. S-a constatat, că molecula de etanol se adsorbe puternic la suprafață, legându-se prin atomii săi de *O* și *H* la atomii de *Cu* și *O*, respectiv, cu o energie de adsorbție de -102,9 kJ/mol. Atomul de oxigen al moleculei se atașează de un atom de cupru de suprafață ( $Cu_{CUS}$ ) cu lungimea de legătură de 2,069 Å și atomul de hidrogen se leagă de un atom de  $O_{SUF}$  de suprafață cu lungimea legăturii de 1,717 Å. Această interacțiune a moleculei de etanol la un atom de *Cu* coordonat scăzut ( $Cu_{CUS}$ ) duce la alungirea legăturilor *Cu-O* de suprafață cu două legături de *Cu-O* în stratul superior care se întinde până la 1.957 Å și 1.923 Å din valorile lor inițiale de 1.918 Å și 1.853 Å, respectiv [157]. Această interacțiune determină, de asemenea, că atomul de *Cu* să se deplaseze în sus în afara suprafeței, întinzând astfel legătura



*Cu-O* cu un al doilea strat de oxigen de la 1,927 Å la 1,954 Å. Molecula de etanol interacționează, de asemenea, prin atomul său de hidrogen, legându-se de cel mai expus atom de suprafață  $O_{SUF}$  și formând o legătură de hidrogen de 1,717 Å, unde atomul  $O_{SUF}$  se deplasează în sus și legăturile sale cu doi atomi de  $Cu_{CSA}$  de suprafață devin alungiți la 2,023 Å și 1,939 Å din 1.968 Å și 1.926 Å, respectiv. În același timp, legătura sa cu un atom de  $Cu_{CUS}$  se întinde până la 1.894 Å de la 1.853 Å. Au fost de asemenea observate schimbări în geometria moleculei de etanol, lungimea legăturii *C-O* crescând de la valoarea sa inițială de la 1,438 Å la 1,456 Å, în timp ce lungimea legăturii *O-H* crește, de asemenea, cu 0,02 Å [157].

Analiza sarcinii Bader a arătat că, ca urmare a acestei interacțiuni a etanolului cu suprafața superioară CuO(111), atomul de hidrogen al moleculei de etanol pierde densitatea electronilor, deoarece sarcina sa crește de la 0,669 e<sup>-</sup> la 0,678 e<sup>-</sup>, în timp ce atomul de suprafață  $O_{SUF}$  la care se leagă protonul de etanol câștigă electroni pentru a-și crește sarcina negativă cu aproximativ 0,042 e<sup>-</sup> la o sarcină totală de -1,0956 e<sup>-</sup> [157]. Atomul de oxigen al moleculei de etanol care se leagă de atomul de cupru de la suprafața superioară pierde sarcina de 0,041 e<sup>-</sup>, în timp ce atomul de cupru de suprafață pierde sarcina de 0,06 e<sup>-</sup> pentru a deveni mai pozitiv, cu o sarcină totală de 1,057 e<sup>-</sup>. De asemenea, s-a observată o schimbare a nivelului de energie Fermi, deoarece energia Fermi se schimbă de la -1.553 eV la -1.356 eV, iar intervalul de bandă se schimbă de la 0.88 eV la 0.868 eV (a se vedea figura A4.9(a) și A4.9(b)) [157].

În mod similar, s-a plasat molecula de 2-propanol în diferite orientări apropiate de diferite situri potențiale de adsorbție a suprafeței pe suprafața CuO(111). Interacțiunea 2-propanolului cu suprafața CuO(111) este, de asemenea, reflectată în redistribuirea sarcinii, unde molecula 2-propanol pierde sarcina Bader de 0,057 e<sup>-</sup> cu suprafața CuO(111) (a se vedea figura 4.14(c,d)) [157]. Apoi, interacțiunea moleculei de hidrogen cu tenorite(111) suprafața superioară a fost calculată prin plasarea inițială lângă diferite situri de suprafață superioare într-o varietate de orientări. Din care s-a observat că molecula H<sub>2</sub> se îndepărtează de suprafața superioară în toate configurațiile de pornire, cu excepția cazului în care este plasată în apropierea celui mai expus atom de oxigen de suprafață  $O_{SUF}$  (a se vedea figura 4.14(e,f)) [157]. Atomul  $O_{SUF}$ , care a fost legat la un cupru cu 3 poziții,  $Cu_{CUS}$  și doi atomi  $Cu_{CSA}$  cu 4 poziții, rupe aceste legături pentru a lega molecula H<sub>2</sub> și a forma o moleculă H<sub>2</sub>O legată la suprafață, păstrând o legătură  $O_{SUF}-Cu_{CUS}$  de 2.053 Å. Molecula de apă formată la suprafață are un unghi  $\angle H1OH2$  de 107,6 °, cu o legătură *O-H1* de 0,974 Å și o legătură *O-H2* de 1,005 Å. S-a descoperit că atomul de H1 formează o legătură de hidrogen cu un alt atom de oxigen de suprafață din apropiere la 1,91 Å (a se vedea figura 4.14(e)) [157].



**Fig. 4.14. (a) Interacțiunea moleculei de etanol cu suprafața Tenorite(111). Culorile roșu, albastru, maro și roz-somon indică atomii de oxigen, cupru, carbon și hidrogen.**

**(b) Graficul diferenței de densitate de sarcină a interacțiunii moleculei de etanol cu suprafața Tenorite(111), în care schimbările pozitive și negative ale densității de sarcină (în  $e/\text{Bohr}^3$ ) sunt indicate de culorile galben și albastru. (c) Interacțiunea moleculei 2-propanol cu suprafața Tenorite(111). (d) Graficul diferenței de densitate de sarcină a interacțiunii moleculei 2-propanol cu suprafața Tenorite(111). (e) Interacțiunea moleculei de  $\text{H}_2$  cu suprafața Tenorite(111). (f) Graficul diferenței de densitate de sarcină a interacțiunii moleculei  $\text{H}_2$  cu suprafața Tenorite (111) [157]**

Deși calculele DFT furnizează date fundamentale comparative, acestea sunt încă relevante pentru a oferi informații despre proprietăți diferite la temperaturi mai ridicate. Calculele sugerează că molecula de 2-propanol interacționează puternic cu suprafața superioară  $\text{CuO}(111)$  cu o energie de legare de  $-117 \text{ kJ/mol}$ , care este mai mare decât energia de legare a moleculei de etanol ( $-103 \text{ kJ/mol}$ ) la aceeași suprafață  $\text{CuO}(111)$ . Mai mult decât atât, această interacțiune se reflectă și în transferul semnificativ al încărcărilor și modificările la diferența de bandă [157].

Morfologia non-plană a unui microfibr 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  $\text{CuO}$  a fost crescut folosind un ansamblu în trepte de oxidare termică în sobă. Detectorul de tip conductometric care utilizează heterostructurile de micro- și nanofire de tip miez-înveliș de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  a prezentat un răspuns la 2-propanol chiar și la temperatura camerei. Aceasta ar putea fi atribuită unei adsorbții mai bune de oxigen din cauza heterostructurii non-planare de tip *p-p*. S-a demonstrat că este posibilă fabricarea unui micro-senzor de 2-propanol, cu un răspuns și o repetabilitate/reproductibilitate suficient de ridicate, care poate funcționa la temperatura camerei

(numai prin tratamentul termic la 425 °C pentru 4 ore a unui microfir de Cu de 30 μm), precum și controlul răspunsurilor gazelor dominante la etanol și hidrogen, și anume la etanol la temperaturi de lucru de 150 - 200 °C și la hidrogen la temperaturi de lucru de 250 - 350 °C. Abordarea tehnologică dezvoltată și rezultatele experimentale arată clar posibilitatea de a fabrica un senzor 3 în 1 doar dintr-un microfir de Cu cu un diametru de 30 μm. Heterojoncțiunile propuse și detectarea gazelor asigură un interes semnificativ în domeniile fizicii aplicate și utilizării industriale.

#### 4.4. Concluzii la capitolul 4

În baza datelor teoretice și experimentale prezentate în acest capitol se pot face următoarele concluzii:

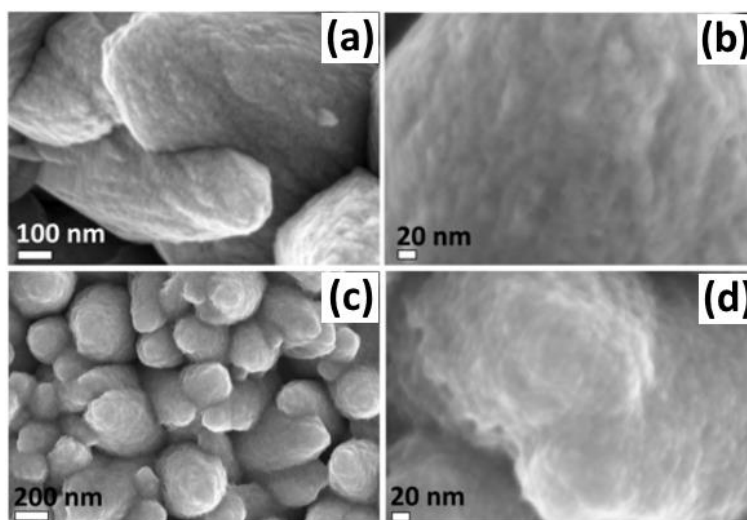
1. Heterostructurile de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu obținute în premieră prin tehnologia imprimării 3D într-o singură etapă, permite obținerea rețelei de nanofire dense cu diametrele de 20-50 nm. Proprietățile de detectare a gazelor au demonstrat o selectivitate excelentă la vaporii de acetonă la temperatura de lucru de 350 °C cu un răspuns de ~150% la 100 ppm. Combinația posibilității de detectare rapidă a vaporilor de acetonă, consum redus de putere și dimensiuni controlabile, permit ca aceste dispozitive să devină candidați ideali pentru detectarea rapidă, precum și pentru monitorizarea vaporilor de acetonă.
2. Prin fabricare simplă, bazată pe imprimare 3D, în premieră au fost obținute heterostructurile de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe - CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu cu proprietăți senzoriale la compușilor organici volatili și selectivitate sporită la vaporii de acetonă cu concentrații de până la 1 ppm cu un consum de putere redus de aproximativ 0.26 μW.
3. Obținerea heterojoncțiunilor non-planare bazate pe un microfir de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu fixat cu micropaticule convertite în cristale de CuO/Cu<sub>2</sub>O și acoperite complet cu rețele de nanofire de CuO permite 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<sub>2</sub> în intervalul temperaturilor de lucru de 275 °C - 350 °C.

## 5. CERCETAREA HETEROSTRUCTURILOR DE CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al ȘI Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO

### 5.1. Heterostructuri de CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al pentru detectarea compușilor organici volatili

În continuare este reprezentată o investigație asupra detectării compușilor organici volatili și a radiației UV pe baza heterostructurilor de CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al. Investigațiile de detectare a radiațiilor UV și a gazelor au fost efectuate folosind echipamentul descris în capitolul 2.1 [5,25,56].

Imaginile de microscopie electronică cu scanare (SEM) ale peliculelor de ZnO:Al tratate termic rapid (RTA), cu ~0.1 at% de Al, descoperă structura granulară de tip coloană dens ambalate de ZnO:Al, care acoperă complet substratul de sticlă, iar diametrul granulelor variază într-o gamă largă de la 250 nm la 600 nm (a se vedea figura 5.1(a,b)). Este important de menționat că suprafața granulelor este acoperită cu policristalite, ceea ce este foarte important pentru creșterea raportului suprafață-volum al peliculelor nanostructurate. Acest fapt este foarte atractiv pentru aplicațiile de detectare, datorită unei acoperiri mai mari cu specii de oxigen [25]. Interconectivitatea parțială a granulelor este un alt factor care îmbunătățește proprietățile de detectare a peliculelor nanostructurate datorită mecanismului specific [25].



**Fig. 5.1. Imaginile SEM ale: (a,b) peliculelor nanostructurate de ZnO:Al cu ~0.1 at% de Al; și (c,d) heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu ~0.1 at% de Al**

Imaginile SEM cu mărimi diferite ale heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu un strat superior de 20 nm de CuO-Cu<sub>2</sub>O la fel reprezintă o morfologie granulară-columnară după depunerea stratului de Cu și tratamentul ulterior la 425 °C timp de 30 min. Se poate observa că granulele ar fi acoperite cu o „pânză groasă de păianjen” (a se vedea figura 5.1(c)), iar datorită tipului columnar al granulelor și creșterii perpendiculare pe suprafața substratului are orientarea

002 (de-a lungul axei  $C$ , care a fost confirmată de datele XRD). Stratul de Cu a fost depus uniform pe suprafață chiar și între granule (a se vedea figura 5.1(d)).

În continuare, este important de a determina compoziția structurală a stratului superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O. În primul rând, s-au analizat proprietățile structurale utilizând difracția de raze X (XRD) a peliculelor nanostructurate de ZnO:Al cu conținut diferit de Al și un tratament RTA la 725 °C timp de 60 sec, care demonstrează că toate probele sunt cristaline și prezintă o structură hexagonală (PDF # 00-036-1451). Intensitatea mai mare a reflecției (002) atribuite fazei de ZnO, indică orientarea creșterii de-a lungul axei  $C$  a peliculelor nedopate. Deasemenea și pentru peliculele de ZnO:Al cu 0,1 at% de Al în care nu au fost detectate reflecții legate de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sau alte impurități legate de Al (a se vedea figura A5.1(a)). Cu toate acestea, pentru probele cu un conținut mai mare de Al, s-a observat o scădere a intensității reflecției (002). Parametri care descriu proprietățile structurale ale peliculelor nanostructurate de ZnO dopate, cum ar fi dimensiunea medie a cristalitului -  $D$ , coeficientul de textură pentru planul (002) -  $TC_{(002)}$ , constantele de rețea  $a$  și  $c$ , spațiul dintre planele (002) -  $d(002)$ , stresul rezidual de-a lungul axei  $C$  -  $\sigma$  și densitatea de luxație -  $\delta$ , au fost calculați conform literaturii [25] și rezumate în tabelul A5.1. Rezultatele obținute pentru coeficientul de textură ( $TC_{(002)}$ ) ale peliculelor nanostructurate cu 0.0 (nedopate), 0.1 at% și 0.2 at% de Al sunt, 3, 2.89 și 2.34, respectiv, care arată o scădere a gradului de orientare preferat 002. Aceeași tendință a fost observată de Park și colab. [257] și poate fi motivat de deteriorarea cristalinității peliculei, datorită stresului format prin diferența în razele ionice a atomilor. De asemenea, creșterea stresului rezidual de-a lungul axei  $C$  la conținutul mai ridicat de Al prezintă o indicație puternică pentru acest lucru (a se vedea tabelul A5.1). O ușoară mutare a poziției de reflecție (002) la valori mai mari de  $2\theta$  poate fi un indicator al încorporării Al [258], iar scăderea constantelor de rețea  $c$  și  $d$  (002) susține această afirmație [258].

Pentru difractogramele XRD ale peliculelor nanostructurate de ZnO:Al și heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu 0.1 at% de Al și tratate RTA la 725 °C timp de 60 sec, nu s-au observat reflecții suplimentare în cazul heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al comparativ cu ZnO:Al (a se vedea figura A5.1(b)). Pentru comparare s-au efectuat măsurări de pe straturile de CuO-Cu<sub>2</sub>O depuse pe substraturile de sticlă cu grosimea de 20 nm și 60 nm, din care se poate observa, doar două reflecții cu intensitate foarte mică au fost observate la 35.54° și 38.54°, ceea ce poate fi atribuit planurilor (002)/(-111) și (111) ale fazei cristaline de CuO (PDF # 450937) (a se vedea figura A5.1(c,d)). Astfel, se poate concluziona că, datorită intensității scăzute a reflecțiilor legate de CuO, comparativ cu vârfurile de intensitate ridicată ale probelor

de ZnO:Al, acestea nu pot fi detectate cu ajutorul XRD în cazul heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, deci concentrația CuO se află sub limita de detecție instrumentală a XRD.

Cu scopul de a obține mai multă informație despre compoziția suprafeței probelor, s-au efectuat măsurările micro-Raman. În spectrele măsurate la temperatura camerei ale peliculelor subțiri de ZnO:Al netratate cu 0.1 at% de Al sunt prezente șase vârfuri la: 100 cm<sup>-1</sup>, 202 cm<sup>-1</sup>, 340 cm<sup>-1</sup>, 380 cm<sup>-1</sup>, 442 cm<sup>-1</sup> și 576 cm<sup>-1</sup> care pot fi atribuite modurilor vibraționale  $E_{2(low)}$ ,  $2E_{2(low)}$ ,  $E_{2(high)}-E_{2(low)}$ ,  $A_1(TO)$ ,  $E_{2(high)}$  și  $E_1(LO)+A_1(LO)$  a ZnO wurtzite [25,259], chiar și după tratamentul RTA la 575 °C și 725 °C timp de 60 s și după creșterea conținutului de Al la aproximativ 0.2 at% nu s-au observat modificări esențiale (a se vedea figura 5.2(a)).

În cazul probelor cu un strat superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O ((CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al) tratate RTA la 575 °C și 725 °C au fost observate câteva vârfuri suplimentare (a se vedea curbele 3 și 5 din figura 5.2(a)), precum și în cazul probelor cu 0.2 at% de Al (a se vedea curba 6 din figura 5.2(a)). Cele două vârfuri suplimentare la 281 cm<sup>-1</sup> și 626 cm<sup>-1</sup> notate cu un „+” roșu corespund modurilor  $A_{1g}$  și  $B_{2g}$  ale CuO cristalin [19]. Wang și colab. au observat același comportament pentru nanostructurile compozite ZnO-CuO [198]. Simetria modurilor normale din centrul zonei este dat de [19,198]:

$$\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g, \quad (5.1)$$

unde numai modurile  $A_g+2B_g$  sunt Raman active. Prin urmare, spectrul Raman tipic al CuO constă din trei vârfuri situate la 298 cm<sup>-1</sup>, 345 cm<sup>-1</sup> și 632 cm<sup>-1</sup> care corespund modurilor  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  și  $B_{2g}$  [19]. Valoarea modului  $B_{1g}$  al CuO cu o intensitate relativ scăzută este foarte apropiată de cele din procesele Raman de ordinul II  $E_2(high)-E_2(low)$  ale ZnO, ceea ce face dificilă distincția dintre spectrele Raman (a se vedea figura 5.2(a)).

Vârfurile suplimentare la 146 cm<sup>-1</sup>, 214 cm<sup>-1</sup> și 630 cm<sup>-1</sup> notate cu „\*” albastru și cu o intensitate mai mică pot fi atribuite fazei cristaline Cu<sub>2</sub>O [19]. În cazul lui Cu<sub>2</sub>O, simetria modurilor normale ale centrului zonei este dată de [19,198]:

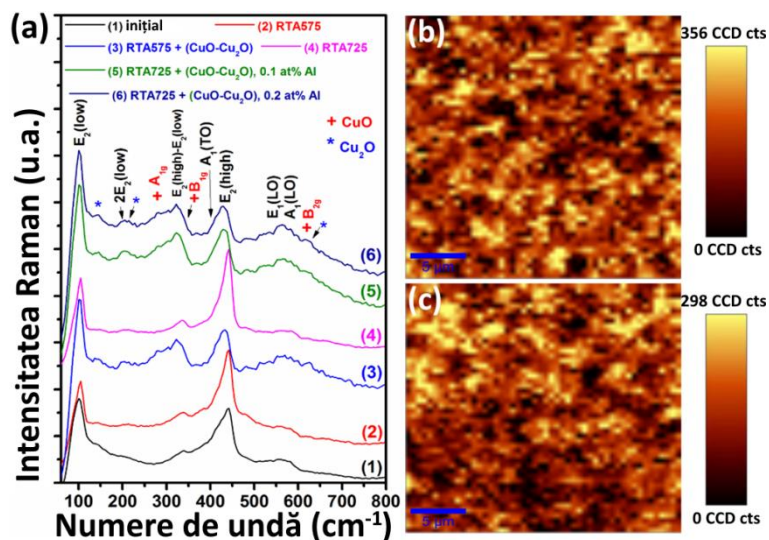
$$\Gamma = A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + T_{2u} + T_{2g}. \quad (5.2)$$

Se cunoaște că modul  $T_{2g}$  este Raman activ, care implică mișcarea relativă a ionilor de oxigen [237].

Prin urmare, coexistența fazelor cristaline de ZnO, Cu<sub>2</sub>O și CuO în heterostructurile de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al confirmă, de asemenea, că se formează un strat superior de oxid de cupru format din faze cristaline mixte de CuO și Cu<sub>2</sub>O. Prezența fazelor mixte de CuO și Cu<sub>2</sub>O a fost, de asemenea, observată în cazul tratamentului termic convențional în aer a peliculelor de Cu la

300 - 350 °C [260], microparticulelor de Cu la 400 - 425 °C timp de 5 ore [13] sau a peliculelor nanocristaline de  $\text{Cu}_2\text{O}$  la 400 °C timp de 30 min [12,19]. În cazul de aici, temperatura de tratament termic convențional a stratului depus de Cu metalic este de 425 °C timp de 30-60 min, în funcție de grosimea peliculei de Cu, care este destul de apropiată de regimurile prezentate. Faza mixtă a oxidării Cu la  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  poate fi descrisă în două etape: (i) oxidarea Cu la  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$ ) și (ii) oxidarea ulterioară a  $\text{Cu}_2\text{O}$  la  $\text{CuO}$  ( $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$ ) [12].

Pentru a obține informații despre distribuția spațiului calității cristalului pentru peliculele subțiri de  $\text{ZnO}:\text{Al}$  și heterostructurile de  $(\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O})/\text{ZnO}:\text{Al}$ , tratate RTA la 575 °C, s-a efectuat maparea confocală micro-Raman la temperatura camerei pe o zonă de  $15 \times 15 \mu\text{m}$  de benzi integrate de la  $410 \text{ cm}^{-1}$  la  $455 \text{ cm}^{-1}$ , care corespund modului  $E_2(\text{high})$ , demonstrând o calitate sporită a cristalului acestora (a se vedea figura 5.2(b,c)). Este bine cunoscut faptul că calitatea cristalului peliculelor de  $\text{ZnO}$  are o influență directă asupra modurilor  $E_2$  [261].



**Fig. 5.2. (a) Spectrele micro-Raman la temperatura camerei ale peliculelor subțiri de  $\text{ZnO}:\text{Al}$  și  $(\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O})/\text{ZnO}:\text{Al}$ . Maparea micro-Raman a peliculelor subțiri de: (b)  $\text{ZnO}:\text{Al}$  și (c)  $(\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O})/\text{ZnO}:\text{Al}$ , tratate RTA la 575 °C (intensitatea integrată în regiunea modului  $E_2(\text{high})$  de la  $410$  la  $455 \text{ cm}^{-1}$ )**

Compoziția suprafeței probelor de  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$  a fost investigată utilizând spectroscopia fotoelectronică cu raze X de înaltă rezoluție (XPS). Scara energiei de legare a fost calibrată folosind vârful de carbon accidental (C-1s) la 285,0 eV ca referință [56]. Spectrul XPS al probei cu un strat de  $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$  (grosimea de 20 nm, tratată termic convențional la 425 °C timp de 30 de minute) a permis detectarea următoarelor elemente: C (34.4%), O (36%) și Cu (29.6%) (a se vedea figura A5.2(c)). Concentrația relativ mare de carbon, hidrocarburi și compuși carbonilici

detectați de XPS poate fi atribuită contaminărilor de suprafață din atmosferă (probele au fost expuse la aer înainte de măsurările XPS (a se vedea figura A5.2(d)).

Spectrele de înaltă rezoluție XPS ale regiunii Cu-2p ale nivelului de bază al probelor, au indicat cele două dublete Cu-2p<sub>3/2</sub> și Cu-2p<sub>1/2</sub>, separate de 19.9 eV, ceea ce este tipic pentru oxizii de Cu [155], iar existența vârfurilor satelitului indică faptul că cuprul există în probe ca Cu (II) (de exemplu CuO) [19,24,56] (a se vedea figura A5.2(a)). Cu toate acestea, vârful Cu-2p<sub>3/2</sub> a demonstrat prezența unui vârf la ~ 932.78 eV, care corespunde cu Cu (I) (adică faza Cu<sub>2</sub>O) [19,24,56]. Celelalte două vârfuri cu o intensitate mai mare la ~935.5 eV și ~934.1 eV corespund fazei CuO, cu energiile satelitare corespunzătoare la ~944.2 eV și respectiv ~941.7 eV [24,56]. Analiza cantitativă a arătat un conținut de Cu<sub>2</sub>O de ~7%, ceea ce, având în vedere adâncimea de testare XPS de aproximativ ~10 nm, relevă o heterojoncțiune a CuO/Cu<sub>2</sub>O cu o grosime a stratului superior de CuO aflat în interval de ~10 nm (a se vedea figura A5.2(a)). Deconvoluția vârfului O-1s, afișează vârful la ~530.0 eV, care este atribuit ionilor de oxigen din rețea, în timp ce vârful la 531.8 eV este atribuit C-O, precum și oxigenului ionosorbit de suprafață [24,56], iar vârful la ~533.4 eV, cu cea mai mică intensitate este atribuit *O-H* sau oxigenului ionosorbit de suprafață [24,56], astfel a fost determinat conținutul în at% din fiecare dintre acele specii obținute prin ajustări spectrale XPS de O-1s (a se vedea figura A5.2(b)).

Caracteristicile volt-amperice ale peliculelor subțiri de ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu tratament termic rapid la diferite temperaturi timp de 60 s, au demonstrat o dependență liniară, deci formarea contactelor ohmice, care poate fi explicat prin formarea acestora la interfața Au/ZnO și Au/Cu<sub>x</sub>O (unde x=1 pentru CuO și x=2 pentru Cu<sub>2</sub>O) [9,56] (a se vedea figura A5.3). În cazul peliculelor subțiri de ZnO:Al cu 0.1 at% de Al au fost obținute valori de curent relativ ridicate (a se vedea figura A5.3(a)), iar în cazul probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, curentul structurii este semnificativ mai mic, ceea ce poate fi explicat prin aceea că contactele din Au sunt depuse nu numai pe stratul CuO-Cu<sub>2</sub>O, dar și interconectează cu granulele de ZnO:Al și ca rezultat, curentul se formează între concurența curentului prin stratul CuO-Cu<sub>2</sub>O și cele prin granulele de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al. Astfel, la interfața heterojoncțiunii *p*-CuO/*n*-ZnO (tip II) se formează o regiune de epuizare care duce la o scădere considerabilă a curentului în ambele straturi [262] (a se vedea figura A5.3(b)).

În continuare s-au investigat proprietățile de detectare a radiației ultraviolete (UV), efectuând toate măsurările la aplicarea unei tensiuni de polarizare de 1 V, cu intensitatea luminii UV setată la 15 - 20 mW/cm<sup>2</sup>, iar răspunsul la UV a fost definit ca raport al curentului sub iluminare UV ( $I_{UV}$ ) și în întuneric ( $I_{intuneric}$ ) a peliculelor subțiri de ZnO:Al și (CuO-

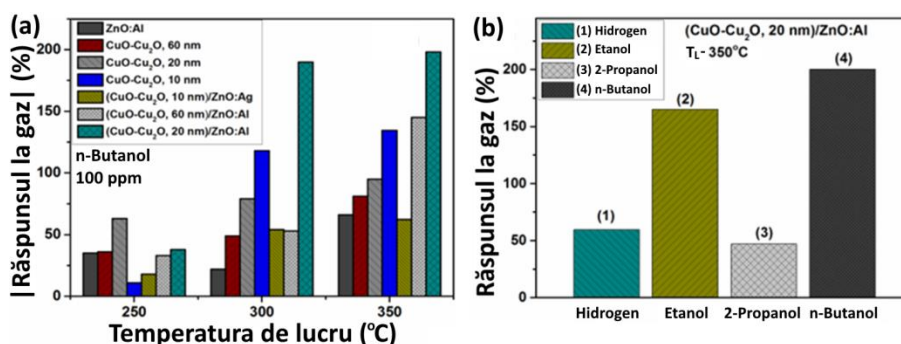


Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al. Astfel, s-a obținut cel mai mare răspuns pentru probele cu un conținut mai scăzut de Al (0.1 at%) (a se vedea figura A5.4(a)). În cazul peliculelor netratate, un răspuns de  $\sim 7 \times 10^4$  este de aproximativ cu un ordin mai mic comparativ cu peliculele nedopate raportate [25]. Cu toate acestea, acest tip de probe posedă un timp de descompunere foarte lung al fotocurentului, care nu este potrivit pentru aplicații reale, în ceea ce privește răspunsul UV ridicat [25]. La fel ca în cazul peliculelor de ZnO nedopate și dopate cu Al s-a observat o scădere a răspunsului prin tratamentul RTA. Astfel răspunsul la UV a scăzut de la  $\sim 7 \times 10^4$  pentru peliculele netratate la  $\sim 2.2 \times 10^3$ ,  $\sim 560 \times 10^3$  și  $\sim 26 \times 10^3$  pentru peliculele tratate RTA la 400 °C, 500 °C și 650 °C, respectiv (a se vedea figura A5.4(a)). Această scădere se explică printr-o creștere a cristalinității – o scădere a concentrației de defecte și interconectări mai bune între granulele de ZnO:Al [25]. Astfel, pe suprafața granulelor de ZnO:Al sunt absorbite mai puține specii de oxigen, care contribuie la scăderea răspunsului și micșorarea timpilor de creștere și scădere ai fotocurentului [263]. La un conținut mai ridicat de Al (0.2 at%), răspunsul UV a scăzut la  $\sim 10^2$  (a se vedea figura A5.4(a)). Astfel, conținutul optim de Al pentru un răspuns UV mai mare este de 0.1 at%.

În cazul probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, scăderea răspunsului UV a fost observată pentru ambele conținuturi de Al. Astfel, în cazul a 0.1 at% de Al, răspunsul UV pentru probele netratate, RTA475, RTA575 și RTA725 este de 36, 46, 82 și 57, respectiv (a se vedea figura A5.4(a)). Acest fapt poate fi legat de o accesibilitate mai mică a ZnO:Al la lumina UV. Fotorăspunsul normalizat al probelor netratate și tratate RTA725 fără și cu un strat ultra-subțire de Cu<sub>x</sub>O și respectiv cu 0.1 și 0.2 at% de Al, demonstrează că pentru ambele cazuri, probele cu CuO-Cu<sub>2</sub>O arată o scădere mai rapidă a fotocurentului după oprirea luminii UV (a se vedea figura A5.4(a)).

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-Cu<sub>2</sub>O, ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al (în toate cazurile conținutul de Al este de aproximativ 0.1 at%) sunt prezentate în figura 5.3(a). Probele de ZnO:Al (RTA650) au prezentat un răspuns cu comportament de tip *n* – o scădere a rezistenței după expunerea la gazele reducătoare, în timp ce alte probe (CuO-Cu<sub>2</sub>O și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al) au prezentat un răspuns de tip *p* (reprezentând o creștere a rezistivității după expunerea la gazele reducătoare). Deci, răspunsul în cazul (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al este dominat de stratul CuO-Cu<sub>2</sub>O. 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-Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 10 nm, 20 nm și 60 nm au prezentat un răspuns mai mare de  $\sim 134\%$ ,  $\sim 95\%$  și  $\sim 81\%$ , respectiv (a se vedea figura 5.3(a)). Structurile de oxid de cupru au fost

mai puțin studiate ca sensor la comuși organici volatili (COV), cum ar fi *n*-butanolul, astfel încât este greu să comparăm rezultatele cu alte rezultate din literatură [264]. Aceeași situație este cu heterostructurile de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO. Pentru senzorii pe bază de CuO-Cu<sub>2</sub>O-(60 nm)/ZnO/sticlă, răspunsul este comparabil cu cel al stratului CuO-Cu<sub>2</sub>O/sticlă pe sticlă cu grosimea de 60 nm (~144%), iar cel mai mare răspuns a fost obținut pentru heterostructurile de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu grosimea de 20 nm a stratului superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al și anume de ~200% (a se vedea figura 5.3(a)), ceea ce este mai mare comparativ cu rezultatele raportate în literatură pe baza nanoparticulelor de NiO [265]. Temperatura optimă de lucru pentru toate structurile este de 350 °C și este comparabilă cu cele raportate pentru senzorii de *n*-butanol pe baza nanostructurilor de ZnO [113].



**Fig. 5.3. (a) Răspunsul probelor de CuO-Cu<sub>2</sub>O, ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al la 100 ppm de *n*-butanol la diferite temperaturi de lucru. (b) Răspunsul probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al la diferiți compuși organici volatili (100 ppm de etanol, 2-propanol și *n*-butanol) și 1000 ppm de H<sub>2</sub> gaz**

Răspunsurile probei de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al la temperatura de lucru de 350 °C la 100 ppm de diferiți vapori VOC (etanol, 2-propanol și *n*-butanol) și 1000 ppm de H<sub>2</sub> gaz, au demonstrat valori de ~60%, ~165%, ~50% și ~200%, pentru H<sub>2</sub>, etanol, 2-propanol și *n*-butanol, respectiv (a se vedea figura 5.3(b)). În cazul unui strat de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 60 nm, răspunsul cel mai mare a fost obținut și pentru *n*-butanol (a se vedea figura A5.5(a)), în timp ce în cazul probelor de ZnO:Al, cel mai mare răspuns a fost obținut pentru 2 -propanol (a se vedea figura A5.5(b)). Ceea ce demonstrează, de asemenea, că răspunsul heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al este dominat de stratul CuO-Cu<sub>2</sub>O de deasupra acestuia. Răspunsul dinamic (ca diagramă a modificării rezistenței) la 100 ppm de *n*-butanol a senzorilor pe bază de CuO-Cu<sub>2</sub>O, ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, demonstrează că cei mai mici timpi de răspuns și recuperare sunt pentru probele de ZnO:Al (8.2 s și 19.8 s, respectiv), în timp ce pentru proba (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al, timpii de răspuns și recuperare sunt de 13.5 s și ~60 s, respectiv (a

se vedea figura A5.5(c)). Rezultatele determinate de o influență mai mare a stratului de CuO-Cu<sub>2</sub>O asupra răspunsului gazului. Sumarizarea rezultatelor privind timpii de răspuns și recuperare pentru diferite tipuri de probe, demonstrează că probele de CuO-Cu<sub>2</sub>O au prezentat timpii de răspuns și recuperare mai mari, însă acestea sunt mai rapide în comparație cu rezultatele din literatură raportate la SnO<sub>2</sub> mezoporos [110] și nanobaghetelor de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorate cu ZnO [233] (a se vedea tabelul A5.2).

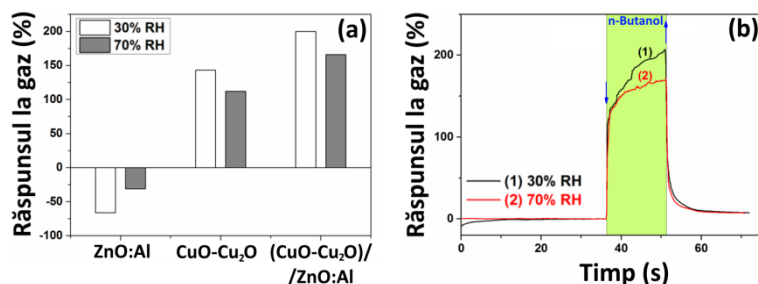
La fel probele de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al au fost măsurate la 100 ppm de *n*-butanol la temperatura de lucru de 350 °C după 3 luni de la prima măsurare, și a demonstrat o scădere a răspunsului de aproximativ 30% (a se vedea figura A5.5(d)).

Rezultatele răspunsului la 350 °C față de concentrația vaporilor de *n*-butanol (de la 20 ppm la 200 ppm) a probei de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al, demonstrează o relație legată de puterea joasă și concentrația vaporilor cu o pantă  $\beta = 0.9$ , astfel răspunsul gazului la 20, 50, 100 și 200 ppm este de 55%, 115%, 200% și 360%, respectiv, cu limita teoretică de detectare (DL) ~1 ppm, estimată în detaliu de Dua și colab. și Lu și colab. [266,267], folosind raportul semnal/zgomot (a se vedea figura A5.5(e)).

Pentru a verifica reproductibilitatea tehnologiei propuse, au fost fabricate 7 probe suplimentare și testate la 100 ppm de *n*-butanol la o temperatură de lucru de 350 °C. Rezultatele sub formă de boxplot în care fiecare literă greacă indică rezultatul măsurării probei actuale (adică,  $\beta$  reprezintă proba 5L12b,  $\gamma$  reprezintă 5L33c etc.) și din totalul de 8 probe, 5 probe au prezentat un răspuns de  $200 \pm 10\%$ , în timp ce 2 probe au prezentat un răspuns de ~125% și 1 probă de ~275% (a se vedea figura A5.5(f)). Aceste rezultate demonstrează buna reproductibilitate a tehnologiei propuse pentru fabricarea structurilor (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al. Luând în considerare toate cele 8 probe din această experiență, valoarea medie este ~191, iar abaterea standard ( $\sigma$ ) a fost de 55.6 pentru răspunsul la gaz.

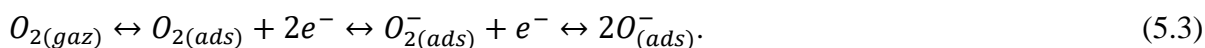
Efectul umidității care înrăutățește proprietățile de detectare a gazelor din oxizii metalici este o problemă bine cunoscută și reprezintă un factor limitativ pentru comercializare și utilizare în aplicații practice. Expunerea la umiditate determină o scădere a concentrației oxigenului adsorbit, ceea ce duce la un răspuns mai mic [139]. Deci, este foarte important de a investiga proprietățile de detectare a gazelor senzorilor pe bază de oxid de metal în prezența umidității. Răspunsul gazului la 100 ppm de *n*-butanol a fost măsurat la temperatura de lucru de 350 °C. Mediul umed (răspunsul gazului a fost măsurat în prezența umidității, respectiv 30% și 70% RH la 23 °C) a fost pregătit prin introducerea gazelor în apă deionizată și a fost monitorizat continuu folosind un senzor comercial de umiditate la intrarea gazului în camera de testare la temperatura

camerei conform descrierii din subcapitolul 1.3. Temperatura de lucru a fost setată utilizând un microîncălzitor numai sub zona de structură a senzorului investigată, camera de testare în sine nu a fost încălzită. Rezultatele obținute pentru senzori pe baza ZnO:Al, CuO-Cu<sub>2</sub>O (20 nm) și (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 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-Cu<sub>2</sub>O și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, scăderea răspunsului este de ~22% și ~17%, respectiv (a se vedea figura 5.4(a)). Acest efect demonstrează că, în cazul senzorilor pe bază de oxid de cupru, valoarea RH mai mare are o influență mai mică asupra răspunsului senzorilor, fapt care este foarte atractiv pentru aplicațiile reale de detectare a COV. Răspunsul dinamic al unei probe de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al la 100 ppm de *n*-butanol prin introducerea diferitelor valori ale umidității (30% și 70% RH la 23 °C), reprezintă o influență neesențială asupra răspunsului și a timpului de recuperare a senzorului operat la 350 °C (a se vedea figura 5.4(b)).



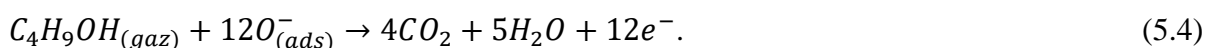
**Fig. 5.4. (a) Răspunsul la 100 ppm de *n*-butanol la temperatura de lucru de 350 °C pentru diferite tipuri de senzori: ZnO:Al netratat cu 0.1 at% de Al, pelicule de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm și (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al. (b) Răspunsul dinamic la 100 ppm de *n*-butanol la 350 °C a probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al la 30% și 70% RH (la temperatura de lucru de 350 °C)**

Mecanismul de detectare a gazelor se bazează pe efectele de ionosorbție care au loc la suprafața heterojoncțiunilor sau heterostructurilor. Sub expunerea la aerul înconjurător, speciile de oxigen din atmosferă se vor adsorbi pe suprafața stratului de CuO-Cu<sub>2</sub>O (a se vedea figura 5.5(a)) 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<sup>-</sup>) [212,234]:



Mecanismul de detectare a gazelor/VOC este următorul. La temperaturi mai scăzute, speciile moleculare (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) sunt în principal adsorbite, despre care se știe că nu sunt reactive, și reacționează foarte lent cu speciile gazoase [268]. Ca rezultat este absența/răspunsul scăzut al

oxizilor metalici la temperaturi de lucru <150 °C. Datorită captării electronilor la 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 mai mică) în apropierea suprafeței (a se vedea figura A5.6(a)). În cazul oxizilor metalici de tip *n*, are loc formarea unui strat de epuizare a electronilor (EDL - cu rezistivitate mai mare) [139,212]. Sub expunerea la vapori de *n*-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH), moleculele de *n*-butanol reacționează cu speciile de oxigen adsorbit [234]:



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, iar în cazul materialelor de tip *n*, aceasta duce la o îngustare a EDL și micșorarea rezistivității [212] (a se vedea Figura A5.6(b)). Totuși, acest model de ionosorbție poate fi atribuit numai peliculelor nanostructurate de CuO-Cu<sub>2</sub>O sau ZnO:Al. Pentru materialele de tip *p*, o strategie generală pentru a spori răspunsul gazului la gazele reducătoare, este extinderea regiunii HAL (o micșorare a concentrației golurilor) sau micșorarea grosimii stratului (sau a diametrului nanostructurilor) [14]. În acest context, doparea cu donatori superficiali (cum ar fi Fe(III)) poate crește în mod eficient lățimea HAL [269].

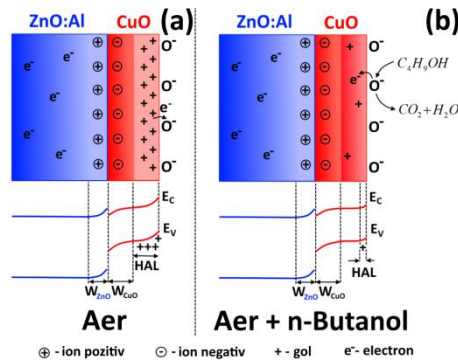
În cazul structurilor (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, proprietățile de detectare îmbunătățite trebuie explicate folosind mecanisme suplimentare. În timp ce mecanismul de ionosorbție rămâne în continuare mecanismul principal, este interfața (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al, care are cea mai mare influență asupra performanțelor de detectare. Rezultatele din literatură asupra materialelor hibride miez-înveliș, precum și a peliculelor nanostructurate de CuO/Cu<sub>2</sub>O au demonstrat că dacă stratul superior este în intervalul a zeci de nanometri (~20 nm), ceea ce este comparabil cu lungimea Debye ( $\lambda_D$ ) [270], interfața materialelor poate fi, de asemenea, afectată de reacțiile de suprafață și poate spori foarte esențial proprietățile de detectare în funcție de diferiți factori [19,56,270].

Diagrama schematică a benzii energetice a heterostructurii *p*-CuO/*n*-ZnO:Al, în care conținutul de Cu<sub>2</sub>O din CuO-Cu<sub>2</sub>O este mai mic și, prin urmare, a fost exclus din analiză pentru simplitate (a se vedea figura A5.6(c)). În general, atât oxizii metalici CuO, cât și Cu<sub>2</sub>O sunt materiale de conductibilitate de tip *p* care duc la aceleași efecte la interfață. Formarea unei heterojoncțiuni *p-n* va duce la regiuni largi de epuizare în ambele materiale [137].

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

$$W_{CuO} = \left[ \frac{2\varepsilon_{CuO}\varepsilon_{ZnO}N_{ZnO}V_0}{qN_{CuO}(\varepsilon_{CuO}N_{CuO} + \varepsilon_{ZnO}N_{ZnO})} \right]^{1/2}, \quad (5.5)$$

unde  $V_0$  ( $\sim 1.5$  eV) este diferența de potențial de contact între ZnO și CuO [271],  $\varepsilon_{ZnO}$  ( $\sim 4$ ) și  $\varepsilon_{CuO}$  ( $\sim 25$ ) este permitivitatea ZnO și CuO [10,211], respectiv,  $N_{ZnO}$  ( $\sim 10^{18}$  cm $^{-3}$ ) și  $N_{CuO}$  ( $\sim 10^{19}$  cm $^{-3}$ ) sunt concentrațiile de electroni și goluri a ZnO și respectiv a CuO [10,211], iar  $q$  este sarcina unui electron.  $W_{CuO}$  estimat este de  $\sim 12$  nm. Pe de altă parte, calculele anterioare au arătat că lățimea HAL superioară pentru CuO este în intervalul de  $\sim 10$  nm [19,56]. Prin urmare, grosimea optimă a stratului superior este  $\sim HAL + W_{CuO}$ , în mărime de  $\sim 20$  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 5.5). Astfel, stratul inferior de ZnO:Al îmbunătățește foarte mult performanțele de detectare a gazului prin reducerea regiunii active a stratului de CuO la o valoare comparabilă cu regiunea HAL, oferind o schimbare mai mare a rezistenței [211].



**Fig. 5.5. Ilustrația schematică a mecanismului de detectare a gazelor pe baza heterostructurilor de CuO/ZnO:Al sub expunere la aerul înconjurător și la vaporii de *n*-butanol**

Cu acest mecanism propus, pot fi explicate performanțele inferioare de detectare a gazelor ale structurilor cu grosimea de 60 nm a stratului superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O (care este mai mare decât  $\lambda_D$ ). În acest caz, interfața este exclusă din mecanismul de detectare [270], iar semnalul provine în principal din CuO-Cu<sub>2</sub>O. Astfel, răspunsul probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 60 nm)/ZnO:Al este comparabil cu cel al straturilor numai de CuO-Cu<sub>2</sub>O de deasupra unui substrat de sticlă. În cazul structurilor cu grosimea de 10 nm a stratului superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O, răspunsul inferior poate fi explicat printr-o regiune de epuizare creată pe întregul strat, ceea ce duce la excluderea stratului CuO-Cu<sub>2</sub>O din procesul de detectare a gazului.

Utilizarea fazelor mixte de CuO și Cu<sub>2</sub>O pentru aplicații de detectare a gazelor sa dovedit a fi mai eficientă pentru senzorii de gaz de înaltă performanță [12,19,56,272]. Cu<sub>2</sub>O adsoarbe speciile de oxigen mai ușor în comparație cu CuO. Prin urmare, o creștere a reactivității

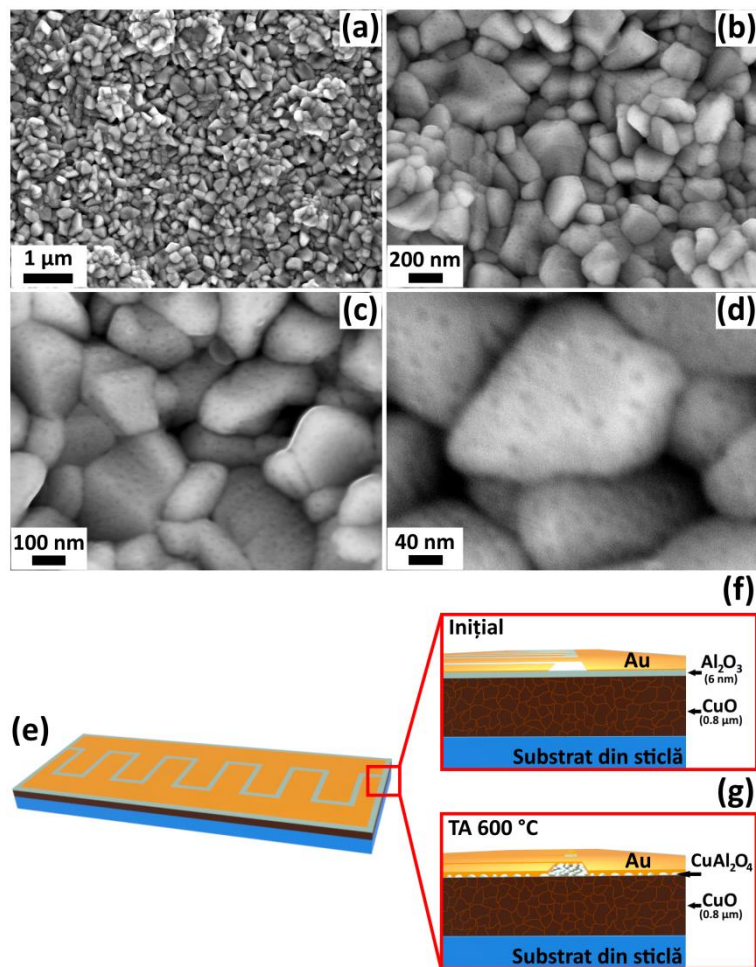
suprafeței stratului de CuO-Cu<sub>2</sub>O duce la un răspuns mai ridicat al gazului [24]. Zhou și colab. [271] prin măsurările XPS au observat experimental că, în cazul cuburilor Cu<sub>2</sub>O/CuO, sunt adsorbite mai multe specii de oxigen. Astfel, se poate de afirmat că acest factor joacă, de asemenea, un rol important pentru performanța sporită a structurilor senzorilor bazate pe probe de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al nanostructurate.

În acest context se poate de menționat că a fost demonstrată o metodă foarte simplă și rentabilă pentru fabricarea heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO pentru aplicații în detectarea selectivă a vaporilor de COV. Peliculele nanostructurate cristaline de ZnO:Al au fost obținute printr-o abordare simplă de sinteză chimică (SCS) din soluții apoase de ioni de zinc și aluminiu pe substraturi comerciale de sticlă, în timp ce stratul superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O a fost obținut dintr-o peliculă de Cu metalic depus prin pulverizare (cu grosimea de 20 nm și 60 nm) urmată de tratare termică convențională la 425 °C timp de 30 sau 60 min, respectiv. De asemenea, heterostructurilor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al au demonstrat o dependență mai mică a răspunsului față de umiditate, ceea ce este extrem de atractiv pentru aplicații practice. Folosind un strat superior de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu o grosime de 20 nm, s-a obținut cel mai mare răspuns la gaz la temperatura de lucru de 350 °C la 100 ppm de *n*-butanol de ~200%. Această grosime (20 nm) este comparabilă cu lungimea Debye și implică interfața materialelor pentru a participa la mecanismul de detectare a gazului. Astfel de nanomateriale ar putea fi de mare interes pentru alte aplicații în care se solicită oxid semiconductor de tip *p* deasupra unei heterostructuri (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO. Rezultatele obținute prezintă interes și pentru așa aplicații ca celule solare și alte dispozitive electronice bazate pe heterojuncțiuni cu strat subțire non-plan de (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO.

## **5.2. Heterostructuri de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO pentru aplicații de detectare a H<sub>2</sub> gazos în teste de respirație stabile la umiditatea relativă înaltă**

În acest subcapitol, straturile de nanocristalit de CuO acoperite cu pelicule ultra-subțiri de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu grosimea de 6 nm și 15 nm prin metoda depunerii straturilor atomice (ALD) sunt prezentate cu o stabilitate excepțională într-un răspuns la hidrogen gazos la umiditate relativă ridicată (84% RH). Se raportează senzori de H<sub>2</sub> gaz pe bază de heterojuncțiuni care prezintă o selectivitate extraordinară față de alte molecule gazoase și stabilitate în prezența umidității. Caracteristicile de detectare ale acestor heterojuncțiuni sunt îmbunătățite drastic prin heterostructura formată cu stratul superior de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe peliculele policristaline de CuO. Această îmbunătățire este legată de exploatarea sensibilizării electronice și a structurării suprafeței, care va fi discutată în detaliu.

Imaginile SEM ale heterostructurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu un strat superior de 6 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și tratament termic TA la 600 °C timp de 30 min reprezintă formarea granulelor de  $\text{CuO}$  (diametrul între 100 nm și 450 nm) ambalate dens care acoperă omogen substratul (a se vedea figura 5.6(a-d) și figura A5.7). Aglomerări sau goluri nu au fost observate, chiar și la mărire mai mică (a se vedea figura A5.8). La o mărire mai mare se observă structura asemănătoare unui nanodot pentru heterostructurile de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după TA la 600 °C timp de 30 de minute în comparație cu probe netratate de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  (a se vedea figura 5.6(b,c) și figura A5.7). Aceste structuri asemănătoare nanodoturilor apar doar pentru probe cu tratare termică la aproximativ 600 °C timp de 30 de minute, probabil din cauza tranzițiilor de fază la interfața sau suprafața 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ . Acest fapt provoacă formarea de nano-aglomerări de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  în urma stresului energetic care apare în acest interval specific de temperatură a tratamentului termic [273] (a se vedea figura 5.6(g)).

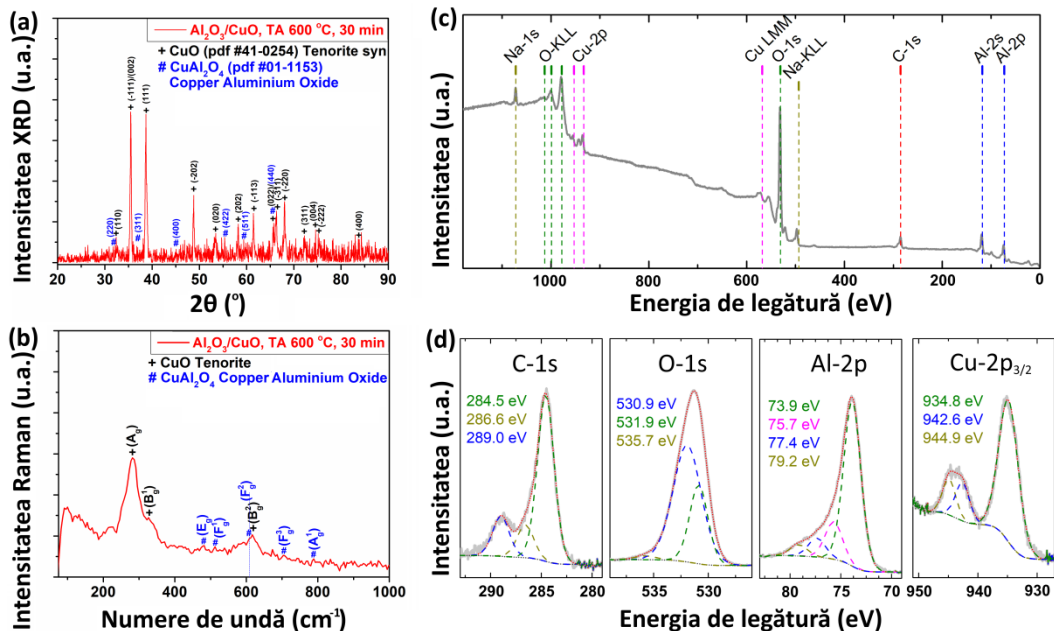


**Fig. 5.6.** Imaginile SEM ale heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  la diferite mărimi: (a) 1  $\mu\text{m}$ ; (b) 200 nm; (c) 100 nm; și (d) 40 nm. (e) Ilustrarea schematică al sensorului bazat pe heterostructurile de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ : (f) netratat; și (g) TA 600 °C



Difracția cu raze X (XRD) a fost selectată pentru a obține structura cristalină a heterostructurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după tratamentul termic la  $600^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute.

Din datele XRD pentru heterojuncțiunile de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după TA la  $600^\circ\text{C}$  timp de 30 de minute, pot fi identificate cele două faze ale  $\text{CuO}$  și  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (a se vedea figura 5.7(a)). După datele din literatură [19], la temperaturi peste  $550^\circ\text{C}$ , doar  $\text{CuO}$  monoclinic este prezent cu cele mai mari reflexii XRD detectate pentru (-111)/(002) și (111) la unghiul  $2\theta$  de  $35,45^\circ$  și  $38,7^\circ$ , respectiv. Forma vârfurilor de difracție indică cristalinitatea ridicată a probelor investigate. Structura tenorite are grupul spațial C2/c [199], care au constante de rețea cristalină  $c=5.1321\text{ \AA}$ ,  $a=4.6851\text{ \AA}$ ,  $b=3.4231\text{ \AA}$  și  $\beta=99.52^\circ$  [70]. Cuprul din tenorite se află în starea de oxidare a  $\text{Cu}^{2+}$ , prezentând ordine antiferomagnetică [70] și stări izolante antiferomagnetice [237]. Pentru heterostructurile de 15 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după tratamentul termic la  $620^\circ\text{C}$  timp de 40 min au fost de asemenea identificate cele două faze ale  $\text{CuO}$  și  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (a se vedea figura A5.9). Faza cristalină a  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  a fost identificată din Card PDF #01-1153 (oxid de cupru-aluminiu) ca fiind un sistem cubic cu parametrul precis al rețelei  $a=8,064\text{ \AA}$  [273].



**Fig. 5.7. (a) Spectrele XRD; (b) spectrul micro-Raman la temperatura camerei; (c) Analiza XPS a heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu tratament termic la  $600^\circ\text{C}$  timp de 30 min. (d) Spectrele de înaltă rezoluție pentru C-1s, O-1s, Al-2p și Cu-2p**

Din spectrul micro-Raman al heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  la temperatura camerei în intervalul de  $70\text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{ cm}^{-1}$ , vârfurile de mod observate la aproximativ  $281\text{ cm}^{-1}$ ,  $326\text{ cm}^{-1}$  și  $617\text{ cm}^{-1}$ , sunt atribuite tenorite [12,19], iar la  $481\text{ cm}^{-1}$ ,  $512\text{ cm}^{-1}$ ,  $608\text{ cm}^{-1}$ ,  $703\text{ cm}^{-1}$  și  $788\text{ cm}^{-1}$ , sunt atribuite  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (oxid de cupru-aluminiu), confirmă

existența celor două faze, indicate și de XRD [273] (a se vedea figura 5.7(b)). Structura CuO are 12 ramuri de fonon datorită celulei sale primitive, deci modurile sunt [12,237]:

$$\Gamma_{vibr} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u, \quad (5.6)$$

$A_u + 2B_u$  - trei moduri acustice;  $A_g + 2B_g$  - nouă moduri optice - Raman activ;  $3A_u + 3B_u$  sunt șase active în IR [12]. Modurile IR implică mișcarea atomilor de  $Cu$  și  $O$ , iar momentul dipol indus este mai departe de axa  $b$  pentru modurile  $A_u$  și vertical spre axa  $b$  pentru modurile  $B_u$  [12]. În modurile  $B_g$  și  $A_g$  Raman, atomii  $O$  se deplasează perpendicular pe axa  $b$  pentru modurile  $B_g$  și în direcția  $b$  pentru  $A_g$  [12].

Structura  $CuAl_2O_4$  este un spinel cubic invers cu grup spațial  $O_h-Fd3m$ . Vibrațiile de rețea care sunt active optic în diferite specii de simetrie sunt [6,273]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3F_{2g} + 5F_{1u} + F_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u}, \quad (5.7)$$

$A_{1g}$ ,  $3F_{2g}$  și  $E_g$  sunt moduri Raman-active;  $F_{1u}$  sunt moduri activate în infraroșu. În modurile  $5F_{1u}$ , un mod cu frecvență zero corespunde unui mod de traducere, dar celelalte 4 sunt detectate în regiunea infraroșu. Există un singur mod micro-Raman care este inactiv,  $F_{1g}$ , în timp ce modurile  $2E_u$ ,  $2A_{2u}$  și  $2F_{2u}$  sunt cele inactice în infraroșu. Banda la  $\sim 788 \text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită lui  $A_{1g}$  care arată vibrațiile tetraedrelor  $M_T-O_4$  ( $M_T$ , cation tetraedric),  $\sim 608 \text{ cm}^{-1}$ ,  $512 \text{ cm}^{-1}$  și  $703 \text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite modului  $F_{2g}$ , din cauza vibrațiilor  $Cu-O$ , iar modul lent la  $481 \text{ cm}^{-1}$  a fost atribuit modului  $E_g$ , conform modului de curbare al tetraedrei  $Al-O$  [273].

Investigația XPS a heterostructurilor de 6 nm- $Al_2O_3/CuO$  indică prezența  $Na$ ,  $O$ ,  $Cu$ ,  $C$  și  $Al$ , care pot fi identificate în spectrul de anchetă XPS, unde semnalul corespunzător  $C$  provine din contaminări de suprafață cu carbon din atmosferă și apare ca rezultat al stratului ALD, unde materialul organic TMA, adică  $Al(CH_3)_3$ , a fost folosit ca precursor de aluminiu, iar semnalul corespunzător  $Na$ ,  $Cu$  și  $Al$  este atribuit heterostructurilor de  $Al_2O_3/CuO$ , precum și semnalul  $O$  este parțial legat de contaminările atmosferice, dar în principal de oxidarea  $Na$ ,  $Cu$  și  $Al$  din probă (a se vedea figura 5.7(c)).

O privire mai atentă asupra spectrului de înaltă rezoluție al liniilor Al-2p, indică că vârful principal al liniei Al-2p este situat în jurul valorii de 73,9 eV (a se vedea figura 5.7(d)). Datorită limitării setărilor de măsurare, nu este posibil să se rezolve împărțirea vârfului între Al-2p<sub>3/2</sub> și Al-2p<sub>1/2</sub>. Poziția maximă în jurul valorii de 73,9 eV este de acord cu  $Al^{3+}$  în  $Al_2O_3$ , care este raportată în mod obișnuit între 73,7 eV și 74,8 eV [155,179]. Apariția unui umăr suplimentar, variind de la vârful principal până la energiile de legare mai mari, este, pe de o parte, datorită

unei suprapuneri cu liniile Cu-3p (de obicei situate în jurul valorii de 76 eV) [155] și, pe de altă parte, potențial datorită prezența într-un mediu chimic diferit, de exemplu în  $\text{Al}_2\text{CuO}_4$  (raportat de obicei între 74,2 eV și 74,7 eV) sau legăturile *Al-OH* de exemplu în  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (raportat de obicei între 74,0 eV și 75,7 eV) [155,179].

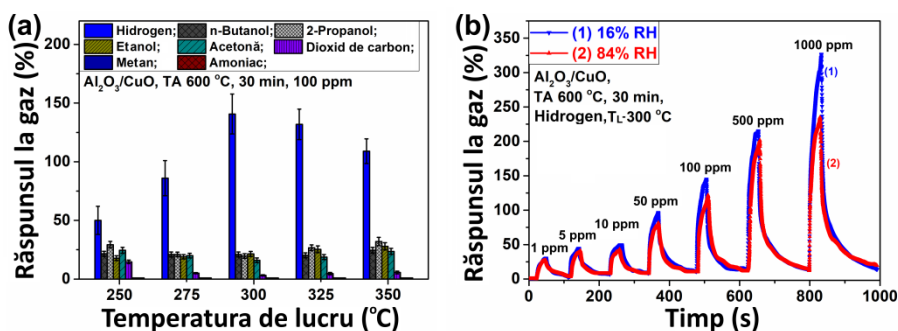
Cum se observă în spectrul de înaltă rezoluție al liniilor Cu-2p, poziția de vârf a liniei  $\text{Cu}2p_{3/2}$  este centrată la  $\sim 934,8$  eV, ceea ce este o indicație pentru prezența  $\text{Cu}^{2+}$  în CuO (localizat de obicei între 933,2 eV și 934,4 eV), mai degrabă decât  $\text{Cu}^+$  în  $\text{Cu}_2\text{O}$  (raportat frecvent între 932,0 eV și 932,7 eV) sau Cu metalic (între 932,2 eV și 933,0 eV) [104,155,179,191] (a se vedea figura 5.7(d)). De asemenea, apariția vârfurilor de satelit la linia  $\text{Cu}2p_{3/2}$  în jurul valorii de 942,6 eV și 944,9 eV susține atribuirea către  $\text{Cu}^{2+}$  în CuO.

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 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  la diferite temperaturile de lucru, s-a observat un răspuns ridicat și selectiv la  $\text{H}_2$  la toate temperaturile de lucru, 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 optimală de lucru de 300 °C (a se vedea figura 5.8(a)). Pentru comparație au fost efectuate măsurări de pe nanostructurile de CuO fără un strat superior suplimentar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TA 600 °C timp de 30 de minute), care demonstrează răspuns/selectivitate la vapori de etanol la temperatura de lucru de 250 °C și la  $\text{H}_2$  gaz la temperaturi de lucru mai ridicate (a se vedea figura A5.10(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 heterojoncțiunilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  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  $\text{H}_2$  cu un răspuns de  $\sim 27\%$  (a se vedea figura 5.8(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  $\text{H}_2$ , indicând modificări de  $\sim 10\%$ ,  $\sim 11\%$ ,  $\sim 13\%$ ,  $\sim 17\%$ ,  $\sim 16\%$ ,  $\sim 7\%$  și respectiv  $\sim 28\%$ , din răspunsul maxim pentru fiecare concentrație.

Caracteristicile curen-tensiune ale heterostructurilor 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după TA la 600 °C timp de 30 de minute la diferite temperaturi de lucru, ilustrează o creștere a conductibilității cu temperatura de lucru și comportament ohmic dovedit cu o caracteristică liniară (figura A5.11(a)). Răspunsul dinamic la hidrogen al heterostructurilor 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu TA la 600 °C la diferite temperaturi de lucru, a dat posibilitatea de a calcula timpii de răspuns

și recuperare, aceștia fiind de  $\tau_r=14.5$  s, 21.2 s, 18.7 s, 22.7 s și 22.8 s și  $\tau_d = 56.1$  s, 48.1 s, 56.3 s, 55.8 s, 47.1 s la temperaturile de lucru de 250 °C, 275 °C, 300 °C, 325 °C și, respectiv, 350 °C (figura A5.11(b)).

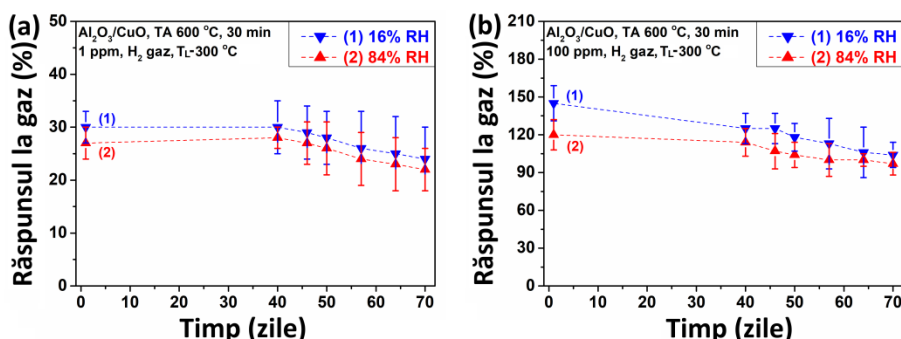


**Fig. 5.8. (a) Răspunsul la diferite gaze (100 ppm) și temperaturi de lucru ale heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu tratament termic la 600 °C timp de 30 min. (b) Răspunsul dinamic la concentrații multiple de hidrogen (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) și temperatura de lucru de 300 °C a heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  tratate la 600 °C timp de 30 min pentru umiditate relativă scăzută și ridicată**

Pentru o înțelegere mai eficientă a efectului temperaturii de lucru și a umidității relative asupra senzorilor, s-au utilizat valorile reale ale rezistenței senzorului (a se vedea figura A5.12(a)), astfel comparând datele obținute pentru heterostructurile de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu nanostructurile de  $\text{CuO}$ , umiditatea relativă ridicată duce la o reducere a răspunsului de  $\text{H}_2$  în medie cu 35-40% pentru  $\text{CuO}$ , iar prezența vaporilor de etanol duce la o scădere drastică a răspunsului pentru umiditatea relativă ridicată, rezultând un răspuns aproximativ zero (a se vedea figura A5.10(b,c)). În contrast, heterostructurile de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  demonstrează o stabilitate excelentă la umiditatea relativă ridicată.

Răspunsul dinamic la 5 ppm de hidrogen pentru heterostructurile de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  la  $T_L$  de 300 °C, demonstrează doar un mic efect neglijabil al umidității relative în detectarea concentrațiilor scăzute de hidrogen gazos (a se vedea figura A5.11(c)). Barele de eroare exprimă valorile maxime și minime ale senzorilor testați, din patru seturi de probe la diferite concentrații de vapori de la 1 ppm la 1000 ppm expuși la 16% și 84% HR, din care se poate observa că la concentrații mai mici de gaze testate, răspunsul este ridicat și crește cu concentrații mai mare; în plus, la umiditate relativă ridicată se observă o stabilitate crescută (a se vedea figura A5.11(d)). Acest lucru s-ar putea explica prin raportul mare de aspect și acoperirea conformală a nanostratului depus (5-6 nm) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pe granulele de  $\text{CuO}$  de tip *p* comparativ cu structura neprotejată, care nu afectează rata suprafața-volum, dar numai chimia suprafeței.

Stabilitatea pe termen lung a heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  la umiditate relativă scăzută (16%) și ridicată (84%) și răspunsul la  $\text{H}_2$  la temperatura de lucru de 300 °C cu concentrații de 1 ppm și 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 5.9 (a)).

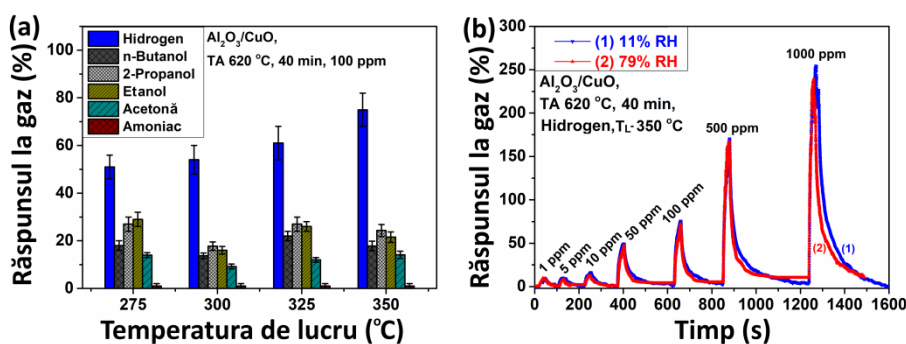


**Fig. 5.9. Stabilitatea pe termen lung a heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  pentru umiditate relativă scăzută și ridicată la temperatura de lucru de 300 °C și răspunsul la  $\text{H}_2$  gaz cu concentrații de: (a) 1 ppm; și (b) 100 ppm**

Răspunsul la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) cu concentrație de 100 ppm pentru heterostructurile de 15 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după tratamentul termic la 620 °C pentru 40 min, indică că, indiferent de temperaturile de lucru (275 °C, 300 °C, 325 °C și 350 °C) proba este selectivă la hidrogen cu valorile răspunsului de ~51%, ~54%, ~61% și ~75%, respectiv (a se vedea figura 5.10(a)). Răspunsul dinamic la concentrații multiple de hidrogen (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) la temperatura de lucru de 350 °C a heterostructurilor de 15 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 min pentru umiditatea relativă scăzută și ridicată, demonstrează ca și în cazul heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  răspunsul ridicat la toate concentrațiile de  $\text{H}_2$ , iar răspunsul nu se modifică la umiditatea relativă ridicată (a se vedea figura 5.10(b)).

Caracteristica curent-tensiune a heterostructurilor de 15 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după tratamentul termic 620 °C timp de 40 de minute la diferite temperaturi de lucru, demonstrează un comportament ohmic cu o caracteristică liniară, iar curentul scade odată cu temperatura de lucru comparativ cu proba de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  (a se vedea figura A5.11(a) și figura A5.13(a)), posibil datorită stratului mai gros (15 nm) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Răspunsul dinamic la hidrogen al heterostructurilor de 15 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  după tratamentul termic la 620 °C timp de 40 min la temperaturi de lucru de 275 °C, 300 °C, 325 °C și 350 °C, au avut valorile timpilor de răspuns și recuperare de  $\tau_r=17.4$  s, 18.3 s, 19.7 s, 20.8 s și  $\tau_d=61.3$  s, 63.2 s, 60.1 s, 59.9 s, respectiv (a se vedea

figura A5.13(b)). Se poate observa, de asemenea, că umiditatea relativă ridicată nu afectează senzorul chiar și la concentrații scăzute de hidrogen (1 ppm), unde s-a obținut un răspuns de 9% (a se vedea figura 5.13(c)). Răspunsul față de concentrația de hidrogen gazos de la 1 ppm la 1000 ppm la temperatura de lucru de 350 °C, demonstrează că la concentrații relativ scăzute, răspunsul este ridicat și crește cu o concentrație mai mare, iar la umiditatea relativă ridicată, stabilitatea crescută este observabilă, ceea ce ar putea fi explicat prin acoperirea conformală a raportului de aspect ridicat al nano-stratului mai gros depus (15 nm) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe granulele de CuO (a se vedea figura A5.13(d)).



**Fig. 5.10. (a) Răspunsul la diferite gaze (100 ppm) și temperaturi de lucru a heterostructurilor de 15 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO. (b) Răspunsul dinamic la diferite concentrații de hidrogen (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) și temperatura de lucru de 350 °C ale heterostructurilor de 15 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO pentru umiditate relativă scăzută și ridicată**

Studiile de detectare a gazelor a heterostructurilor nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO, care demonstrează selectivitatea sporită pentru H<sub>2</sub> gaz, stabilitate pe termen lung și la umiditate relativă înaltă precum și detectarea concentrațiilor foarte scăzute de doar 1 ppm, sugerează că o aplicație importantă ar putea fi monitorizarea fugii termice în bateriile Li-ion (LIBs). LIB-urile cu o defecțiune critică (scurtcircuit, daune etc.) pot declanșa un lanț de reacții exoterme care duce la o creștere rapidă a temperaturii și, prin urmare, la o degradare auto-accelerată catastrofală (fugă termică) a LIB-ului cu eliminarea hidrogenului și hidrocarburilor [274]. Mai mult, hidrogenul este unul dintre cele mai frecvente gaze găsite în LIB după ciclul pe termen lung și/sau stocarea la temperaturi ridicate [275]. Producerea de gaz H<sub>2</sub> în LIB-uri este atribuită umezelii reziduale, din cauza uscării insuficiente a electrozilor, separatoarelor și a altor componente ale celulei. Chiar și cantități mici de contaminare cu H<sub>2</sub>O în interiorul electrolitului pot duce la degradări multiple ale electrolitilor și reacții de coroziune la interfețele electrod/electrolit [6,275]. Aplicarea senzorilor pe baza heterostructurilor nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO în apropierea celulelor individuale ale bateriei ar putea identifica unitățile care cedează din gazul H<sub>2</sub> eliminat, indicând

astfel o fugă termică probabilă care poate încălzi LIB-urile la peste 200 °C, asigurând temperatura de lucru adecvată pentru senzor.

Datorită detectării selective a hidrogenului, a stabilității umidității și a detectării concentrațiilor scăzute de hidrogen de către senzori bazați pe heterostructurile nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ , integrarea lor în vecinătatea celulelor individuale ale bateriei ar putea fi posibilă, adică peste barele de conectare ale celulelor bateriei [276] sau deasupra celulei bateriei [277]. Astfel, s-ar putea realiza o posibilă cale către o detectare eficientă și rapidă a fazei foarte timpurii a fugii termice, ocolind astfel degradarea altor unități de celule conectate paralel.

Mecanismul de detectare a gazelor nanomaterialelor bazate pe heterojuncțiuni/heterostructuri este încă în dezbatere. Principalele modele de detectare a gazelor și vaporilor pentru dispozitivele conductometrice de tip  $p$  sunt explicate ca adsorbție moleculară, urmată de un transfer de sarcină direct între moleculele gazoase și nanomaterialele bazate pe heterojuncțiuni pentru a produce modularea nivelului Fermi, și ca rezultat – variația conductibilității electrice. Mecanismul de bază de detectare a gazelor din heterostructurile propuse poate fi discutat urmând modelele existente de ionosorbție [24,26,40,41,131,212].

Aluminatul de (Co, Ni, Cu, Zn) este cunoscut ca un nanomaterial catalitic cu aciditate scăzută pentru suprafețe, dar stabilități termice și chimice mai mari pentru procesele de creștere, hidrogenare, dehidrogenare, deshidratare, izomerizare și combustie [278,279].

Îmbunătățirea răspunsului pentru  $\text{H}_2$  ar putea fi interpretată ca fiind în funcție de transferul liber de electroni și goluri și de acordul de separare a sarcinii la diagrama benzii energetice a nano-heterostructurii de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ . Crearea nano-heterojuncțiunilor  $n-p$  și  $n-n$  este recunoscută a fi extrem de valoroasă în îmbunătățirea caracteristicilor de detectare [24,26,40,41,46,56,131].

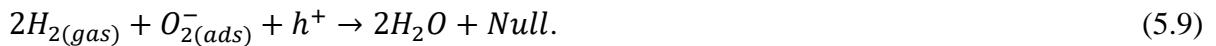
Schema detecției  $\text{H}_2$  sugerată pentru o structură  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{CuO}$  (a se vedea figura 5.11), care constă în scurgerea unui flux de electroni de la nano-punctele de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  la nanostructura  $\text{CuO}$  care se formează după TA a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la o temperatură de 600 °C, producând astfel o creștere a concentrației de goluri în  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  din jurul nano-punctelor. Această situație va duce la o acoperire mai mare a speciilor de oxigen pe suprafețele nano-insulelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în aer (a se vedea figura 5.11(a)), provocând concentrații mai mari de goluri în acea regiune, îmbunătățind astfel reacțiile la suprafață, și anume absorbția de un gaz de testare. La aplicarea hidrogenului (figura 5.11(b)), adsorbția și reacția cu oxigenul vor avea loc, sporind răspunsul, pe baza unei valori mai mici de transfer a purtătorilor de sarcină pe suprafața superioară [46,131,278].

Etapele de detectare sugerate aici ilustrează faptul că existența  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  va spori adsorbția speciilor pe suprafața  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , deoarece transferul purtătorilor de sarcină de la  $\text{CuO}$  la  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  va accelera procesele de oxidare. Îmbunătățirea reacțiilor de suprafață, cum ar fi adsorbția, disocierea și ionizarea oxigenului, prin prezența diferitelor nano-particule de oxizi metalici, de exemplu  $\text{NiO}$  și  $\text{In}_2\text{O}_3$ , a fost recunoscută și în alte cercetări [16,280].

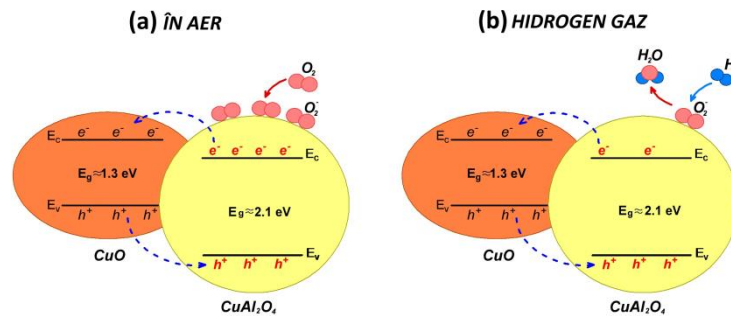
La temperaturi de lucru de 250 - 350 °C pe suprafața superioară a oxizilor metalici din aerul ambiant, specia adsorbită este în principal oxigenul molecular ( $\text{O}_2$ ), care are un gol liber în starea suprafeței superioare, (a se vedea figura 5.11(a)) conform reacției [131,212,278,281]:



Pentru heterojoncțiuni, acest proces va contribui la apariția unei regiuni de epuizare la suprafața superioară. Apoi, la expunerea la hidrogen are loc următoarea reacție [10,56,214]:



Se formează două molecule de  $\text{H}_2\text{O}$ , și golurile din regiunea epuizată se vor recombina cu electronii eliberați formând  $\text{Null}$  ( $h^+ + e^- \rightarrow \text{Null}$ ). Are loc o îngustarea regiunii de epuizare și o scădere a conductibilității sau o creștere a rezistivității electrice a heterojoncțiunilor/heterostructurilor.

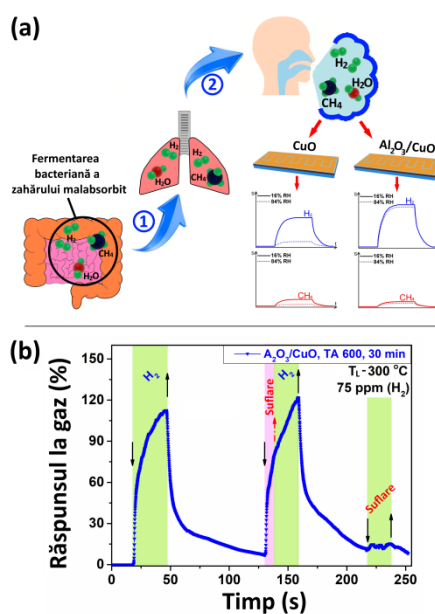


**Fig. 5.11. Ilustrație schematică a mecanismului de detectare a  $\text{H}_2$  pentru heterojoncțiunile de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ : (a) în aer; și (b) sub hidrogen gazos**

Principiul unui test de respirație cu hidrogen și/sau metan poate fi descris în felul următor: inițial, fermentarea bacteriană a zahărului malabsorbit are loc în intestine, unde se produce hidrogen și/sau gaz metan, iar hidrogenul și/sau gazul metan este absorbit în fluxul sanguin și transportat în plămâni (a se vedea figura 5.12(a), pasul 1). După ce aceste gaze din fluxul sanguin ajung în plămâni, acestea sunt eliminate prin expirație (a se vedea figura 5.12(a), pasul 2). Respirația poate fi analizată, reprezentând o metodă de investigare neinvazivă foarte



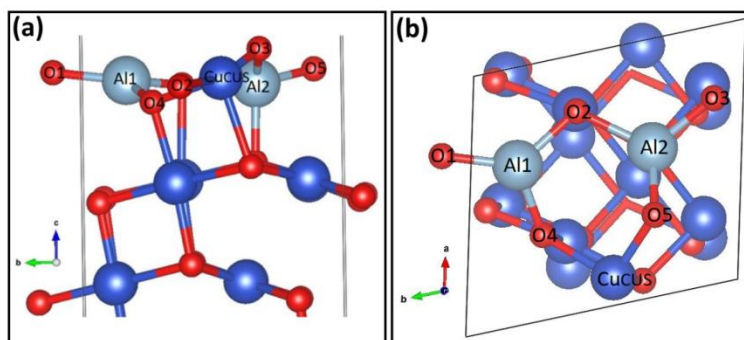
utilă. Testele de respirație au fost efectuate după cum urmează: la temperatura de lucru de 300 °C, un flux de H<sub>2</sub> gaz cu o concentrație de 75 ppm a fost aplicat probei (primul puls, figura 5.12(b)), în același timp cu fluxul de H<sub>2</sub> gaz are loc și expirarea aerului de la o persoană timp de 10 secunde (al doilea puls, figura 5.12(b)), iar al treilea puls din această figură se obține numai din expirarea aerului de la o persoană pentru a înregistra influența răspunsului în dependența 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 impuls de 121%. Pentru comparație, efectul respirației asupra răspunsului la hidrogen în cazul expunerii mai lungi de 25 de secunde, când se aplică 75 ppm de hidrogen gazos în al doilea puls, de asemenea demonstrează, un impact redus asupra performanței de detectare (figura A5.14).



**Fig. 5.12. (a) Schema principiului testării respirației cu hidrogen și/sau metan; (b) influența expirației unei persoane sănătoase asupra răspunsului la hidrogen**

Pentru a înțelege mai bine reacțiile de la suprafață care au loc, s-a efectuat calculele densității în baza teoriei funcționale. S-a constatat, că suprafața (111) este planul dominant în morfologia CuO, cu cea mai mică energie a suprafeței 0,75 J/m<sup>2</sup> [97]. Stratul atomic al suprafeței CuO(111) conține doi atomi de cupru și oxigen cu 3 și 4 coordonate.  $Cu_{CUS}$  cu 3 coordonate sunt

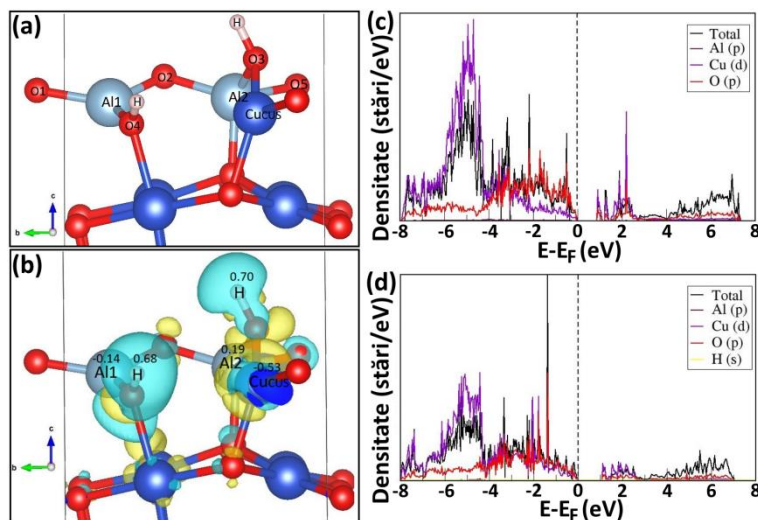
atomi nesaturați coordonativ, iar  $Cu_{CSA}$  cu 4 coordonate sunt atomi de cupru saturați coordonativ, ambii prezenți în stratul superior (a se vedea figura A5.15).  $O_{SUF}$  sunt cei mai expuși atomi cu 3 coordonate, în timp ce  $O_{SUB}$  sunt atomi de oxigen sub-suprafață cu 4 coordonări. Mai întâi s-a relaxat suprafața cu geometria optimizată. Pentru a modela suprafața  $Al_2O_3:CuO(111)$ , s-a înlocuit 3 atomi de  $Cu$  cu 2 atomi de  $Al$  pentru a menține neutralitatea sarcinii și s-a luat în considerare atât stratul de suprafață superior, cât și cel de-al doilea strat de  $Cu-O$ . Diferite configurații au fost investigate prin înlocuirea diferiților atomi de cupru în primul și al doilea strat și s-a găsit că structura cu cea mai mică energie este una, în care s-a eliminat un atom de cupru cu 4 coordonate ( $Cu_{CSA}$ ) din stratul superior și s-a înlocuit cu 4 coordonate ( $Cu_{CSA}$ ) și un atom cu 3 coordonate ( $Cu_{CUS}$ ) cu atomi de  $Al$ . După relaxare, s-a observat că unul dintre atomii de aluminiu,  $Al1$ , care a fost substituit cu atomul de cupru cu 4 coordonate,  $Cu_{CSA}$ , se leagă cu trei atomi de oxigen în stratul de suprafață superior, în timp ce un al doilea atom de  $Al$ ,  $Al2$ , care a fost substituit cu un atom de cupru cu 3 coordonate,  $Cu_{CUS}$ , formează patru legături  $Al-O$  în stratul superficial cel mai de sus (a se vedea figura 5.13). S-a observat formarea unei heterojuncțiuni de  $Al_2O_3-CuO$  în stratul superior al suprafeței, cu legătură  $Al-O$  lungimi cuprinse între 1.711 Å și 1.884 Å.



**Fig. 5.13. Vedere laterală (a) și de sus (b) a structurii relaxate a suprafeței  $Al_2O_3-CuO(111)$ , unde  $O$ =roșu,  $Al$ =albastru deschis și  $Cu$ =albastru închis [6]**

Apoi s-a plasat o moleculă  $H_2$  în diferite orientări apropiate de diferite situri de suprafață și s-a observat că la optimizarea geometriei, molecula se disociază spontan, unde un atom  $H$  se leagă de unul dintre atomii de oxigen de suprafață legați de un atom de suprafață  $Al$  și un al doilea strat de atom de  $Cu$ , în timp ce celălalt atom  $H$  se leagă de un alt atom de suprafață  $O$ , care a fost împărțit între al doilea atom de  $Al$  și un atom de  $Cu_{CUS}$  din stratul superior, (a se vedea figura 5.14(a)). La adsorbție, lungimile de legătură ale suprafeței  $Al-O$  și  $Cu-O$  cresc, cu legătura  $Al1-O4$  alungindu-se de la 1.73 Å la 1.80 Å, lungimea legăturii  $Al2-O5$  crescând de la 1.71 Å la 1.80 Å și  $Cu_{CUS}-O5$  crescând la 1.94 Å de la valoarea inițială de 1.81 Å.

Pentru a evalua în continuare sinergia moleculei de hidrogen cu suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}(111)$ , s-a efectuat o analiză a sarcinii Bader și s-a reprezentat diferența de densitate a sarcinii, din care se observă că, ca urmare a interacțiunii cu atomii de suprafață  $\text{Al}$  și  $\text{Cu}$ , ambii atomi de hidrogen își pierd densitatea sarcinii pentru a obține sarcini pozitive de  $0.68 e^-$  și respectiv  $0.70 e^-$ , în timp ce sarcinile Bader ale  $\text{Al}1$ ,  $\text{Al}2$  și ale atomului de suprafață, care se leagă atomii de hidrogen se schimbă de la  $2.37 e^-$ ,  $2.41 e^-$  și  $1.09 e^-$  la  $2.36 e^-$ ,  $2.43 e^-$  și respectiv  $0.526 e^-$  (a se vedea figura 5.14(b)).



**Fig. 5.14. (a) Interacțiunea moleculei de hidrogen cu suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}(111)$ . (b) Diagrama diferenței de densitate de încărcare a interacțiunii moleculei  $\text{H}_2$  pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}(111)$ . Densitatea stărilor suprafeței (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}(111)$  și (d) a sistemului moleculei de hidrogen adsorbit pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}(111)$  [6]**

Pentru a cuantifica în continuare modificările structurii electronice, s-a calculat, de asemenea, densitatea electronică a stărilor (DOS). Rezultatele arată că există o schimbare considerabilă în banda de conducție, deoarece diferența de bandă se schimbă de la  $0.88 eV$  la  $1.09 eV$  (a se vedea figura 5.14(c,d)).

Modificarea stărilor electronice se reflectă inclusiv în energia Fermi, care se schimbă de la  $-1.808 eV$  la  $-1.147 eV$  ca urmare a interacțiunii hidrogenului gazos cu suprafața superioară  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CuO}(111)$ . Energia de legare pentru molecula  $\text{H}_2$  disociată este determinată la  $-2,83 eV$ .

Adsorbția disociativă a moleculei  $\text{H}_2$  pe suprafața  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CuO}(111)$  este în contrast cu comportamentul de pe suprafața superioară a  $\text{CuO}(111)$  curată, unde s-a stabilit că molecula  $\text{H}_2$  formează o moleculă de apă adsorbită prin legarea la cel mai exploatat atom de  $\text{O}$  la suprafața  $\text{CuO}(111)$ , reducând astfel suprafața  $\text{CuO}(111)$  [282]. De asemenea, s-a investigat interacțiunea moleculei de hidrogen cu suprafața superioară a tenorite(111) cu un nivel inferior de dopaj de  $\text{Al}$ ,

unde s-a folosit o celulă de simulare a suprafeței 2x2 a CuO(111), formată din 64 de atomi de *Cu* și 64 *O* și a înlocuit 3 atomi de strat superior de *Cu* cu 2 atomi de *Al*. Similar cu celula 1x1, s-a selectat configurația cu cea mai mică energie, adică unde s-a înlocuit doi atomi de cupru cu 4 coordonate (*Cu<sub>CSA</sub>*) și un atom cu 3 coordonate (*Cu<sub>CUS</sub>*) cu atomi de *Al*. Apoi s-a plasat o moleculă H<sub>2</sub> pe suprafață și s-a observat adsorbția disociativă similară a moleculei H<sub>2</sub> (a se vedea figura A5.16).

Pentru a investiga rolul apei pe suprafața Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO(111), s-a studiat interacțiunea unei molecule H<sub>2</sub>O, plasând din nou molecula în diferite orientări apropiate de heterojoncțiunea *Al-Cu* formată ca urmare a dopării cu *Al* a suprafeței CuO(111). S-a observat că molecula H<sub>2</sub>O disociază în speciile *H* și *OH* care se leagă de suprafață (a se vedea figura 5.14(a)). Specia *OH* se leagă la unul dintre atomii de aluminiu, *Al1*, cu o lungime de legătură de 1.768 Å, în timp ce atomul *H* se leagă la unul dintre atomii de oxigen de la suprafață, împărțit între al doilea atom de *Al* (*Al2*) și un atom de cupru, *Cu<sub>CUS</sub>*. Din nou, acest comportament este în contrast cu interacțiunea unei molecule de apă cu suprafața curată a CuO(111), unde nu se observă o astfel de disociere și molecula se leagă de un atom de cupru nesaturat, *Cu<sub>CUS</sub>* ( $d_{Cu-O}=2.08$  Å) (a se vedea figura A5.17).

Astfel, în acest subcapitol, s-a prezentat sinteza heterostructurilor de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO cu sensibilitate scăzută la umiditate și un raport crescut în interferența H<sub>2</sub>/umiditate/sensibilitate. Metoda propusă permite eliminarea efectelor umidității ca răspuns prin heterojoncțiunile conductometrice sensibile la substanțe chimice, folosind un strat de oxid ultra-subțire deasupra format prin raportul de aspect ALD ridicat. Un nano-strat de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu grosimea de 6 nm a fost depus pe suprafața superioară a nanostructurilor CuO obținându-se astfel structură nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO, care a dus la formarea unei heterojoncțiuni de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și CuO după tratament termic la 600 °C timp de 30 de minute. Aplicația senzorului a demonstrat o selectivitate sporită la gazul H<sub>2</sub> cu o valoare de ± 140%, la T<sub>L</sub> de aproximativ 300 °C. Mai mult, sa demonstrat capacitatea de a detecta concentrații mici de hidrogen gazos, obținând un răspuns de ~27% la o concentrație de doar 1 ppm, precum și un efect stabilizator la concentrații ridicate de umiditate relativă. Răspunsul la 84% RH a fost modificat cu doar ~10% din valoarea răspunsului la 16% RH, ceea ce poate fi explicat pe baza unei acoperiri mai mari a raportului de aspect al CuO de tip *p* comparativ cu materialul neprotejat.

Calcululele DFT au relevat un comportament fundamental diferit între suprafețele Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CuO și CuO(111) pur. Molecula H<sub>2</sub> interacționează puternic cu suprafețele Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CuO(111) prin disocierea în hidrogeni atomici și legarea la atomii de suprafață Al, spre

deosebire de comportamentul moleculelor  $H_2$  pe suprafețele pure de  $CuO(111)$ , unde este cunoscută o moleculă de apă adsorbită să se formeze datorită interacțiunii moleculei  $H_2$  cu atomii de oxigen de la suprafață. Mai mult, datorită naturii mai reactive a heterojoncțiunii  $Al-CuO$ , disocierea spontană a moleculelor de apă este observată și pe această suprafață  $Al_2O_3:CuO(111)$ , din nou în contrast cu suprafața pură  $CuO(111)$  unde apa se adsorbe molecular.

Progresele într-un domeniu atât de competitiv ar putea contribui la dezvoltarea heterojoncțiunilor și heterostructurilor eficiente din punct de vedere al costurilor, cu putere redusă, pentru detectarea pe scară largă a  $H_2$  în aplicațiile de baterii portabile, nu numai pentru analiza gazelor, ci și pentru aplicații de securitate, mediu, test de respirație și siguranță alimentară.

### 5.3. Concluzii la capitolul 5

În baza datelor teoretice și experimentale prezentate în acest capitol se pot face următoarele concluzii:

1. Prin metoda SCS (foarte simplă și rentabilă) au fost fabricate heterostructurile de  $CuO-Cu_2O/ZnO$  pentru aplicații în detectarea selectivă a vaporilor de COV, care au demonstrat o dependență mică a răspunsului față de umiditate, ceea ce este extrem de atractiv pentru aplicații practice, iar proprietățile senzoriale au demonstrat sensibilitate și selectivitate la vaporii de *n*-butanol de ~200% cu concentrația de 100 ppm la temperatura de lucru de 350 °C.
2. Sinteza heterostructurilor de  $Al_2O_3/CuO$  permite obținerea proprietăților senzoriale cu sensibilitate scăzută la umiditate și un raport crescut în interferența  $H_2$ /umiditate/sensibilitate, astfel demonstrând o selectivitate sporită la gazul  $H_2$  cu o valoare de ~140%, la temperatura de lucru de 300 °C. Capacitatea de a detecta concentrații mici de hidrogen, obținând un răspuns de ~27% la o concentrație de doar 1 ppm, precum și un efect stabilizator la concentrații ridicate de umiditate relative de 84%, fac aceste heterojoncțiuni candidați ideali pentru testele de respirație utilizate în diagnosticarea non-invazivă.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Domeniul propus spre cercetare a avut ca scop identificarea nanomaterialelor, heterostructurilor și heterojuncțiunilor cu sensibilitate și selectivitate la gaze ( $H_2$ ) 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) [30,37].

2. Formarea heterostructurilor de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  a demonstrat posibilitatea obținerii stabilității pe termen lung (timp de 105 zile) a sensorului datorită efectului de auto-curățare prin depunerea stratului subțire de  $TiO_2$  [20].

3. Formarea heterostructurilor de  $TiO_2/CuO/Cu_2O$  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 [39].

4. Formarea heterostructurilor de  $CuO/Cu_2O$  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 heterojuncțiunilor de  $CuO/Cu_2O$  datorită creșterii numărului mare de noduri în rețeaua de nanofire [41].

5. Formarea heterostructurilor de  $Fe_2O_3 - CuO/Cu_2O$  prin tehnologia imprimării 3D, au demonstrat proprietăți senzoriale la compuși organici volatili și selectivitate sporită la vaporii de acetonă cu concentrații de până la 1 ppm precum și reducerea puterii de până la 0.26  $\mu W$ . Răspunsul înalt este atribuit formării heterostructurilor de  $Fe_2O_3 - CuO/Cu_2O$  datorită creșterii numărului de noduri dintre nanofirele de  $CuO$  și nanospicele de  $Fe_2O_3$  [40].

6. Formarea heterostructurilor non-planare în baza unui microfir de  $CuO/Cu_2O/Cu$  fixat cu microparticule convertite în cristale de  $CuO/Cu_2O$  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<sub>2</sub> gazos în intervalul temperaturilor de lucru de 275 °C - 350 °C. Modificarea în selectivitate este atribuită proprietăților catalitice a heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu de a oxida complet 2-propanolul la temperatura camerei, etanolul în intervalul temperaturilor de lucru de 150 °C - 250 °C și a H<sub>2</sub> gaz în intervalul temperaturilor de lucru de 275 °C - 350 °C [157].

7. Formarea heterostructurilor de CuO-Cu<sub>2</sub>O/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-Cu<sub>2</sub>O (tip *p*) și ZnO:Al (tip *n*) [24].

8. Formarea heterostructurilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO prin depunerea stratului ultra-subțire de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe suprafața peliculei de CuO nanostructurat a demonstrat selectivitate sporită la gazul H<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> (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 TiO<sub>2</sub> 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/Cu<sub>2</sub>O sensibil și selectiv la vapori de etanol, se recomandă depunerea stratului ultra-subțire de TiO<sub>2</sub>.

4. Funcționalizarea heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu nanoparticule nobile, pentru a obține reglarea sensibilității selective precum și reducerea puterii de consum de până la 1 nW; Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru a obține selectivitate la gazul de hidrogen la temperatura de lucru de 250 °C; Ag/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru a obține selectivitate la vaporii de *n*-butanol la temperatura de lucru de 300 °C; AgPt/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O pentru a obține selectivitate la vaporii de *n*-butanol la temperatura de lucru de 350 °C.

5. Se recomandă obținerea heterostructurilor non-planare de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO/Cu}_2\text{O}$  prin tehnologia imprimării 3D, pentru a obține o selectivitate înaltă la vapori de acetonă cu concentrații de până la 1 ppm și putere de consum redusă.

6. Se recomandă utilizarea rețelelor de nanofire de  $\text{CuO}$  bazate pe un microfir de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  fixat cu microparticule de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , 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 –  $150\text{ }^\circ\text{C}$  -  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) și a  $\text{H}_2$  (la temperatura de lucru de  $275\text{ }^\circ\text{C}$  -  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ).

7. Obținerea heterostructurilor de  $\text{CuO-Cu}_2\text{O/ZnO}$  pentru sensibilitate și selectivitate la vaporii de n-butanol la temperatura de lucru de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  și stabilitate a răspunsului față de umiditate relativă.

8. Depunerea stratului ultra-subțire de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pe suprafața peliculei de  $\text{CuO}$  pentru obținerea heterostructurilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  ca detector de  $\text{H}_2$  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, 335p.
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> accesat la 28.09.2021.
5. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., POLONSKYI, O., DUPPEL, V., KAIKAS, 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub> Gas Sensing Applications in Breath Tests and Portable Batteries. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021, vol. 329, pp. 112804. ISSN 09244247.
7. MAITY, A., MAJUMDER, S.B. NO<sub>2</sub> Sensing and Selectivity Characteristics of Tungsten Oxide Thin Films. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, vol. 206, pp. 423–429. ISSN 0925-4005.
8. 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.
9. SERIN, N., SERIN, T., ÜNAL, B. The Effect of Humidity on Electronic Conductivity of an Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu Sandwich Structure. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2000, vol. 15, pp. 112–116. ISSN 0268-1242.

10. LUPAN, O., CHOW, L., PAUपोर्टÉ, 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.
11. LUPAN, O., POSTICA, V., LABAT, F., CIOFINI, I., PAUपोर्टÉ, T., ADELUNG, R. Ultra-Sensitive and Selective Hydrogen Nanosensor with Fast Response at Room Temperature Based on a Single Pd/ZnO Nanowire. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 254, pp. 1259–1270. ISSN 0925-4005.
12. CRETU, V., POSTICA, V., MISHRA, A.K., HOPPE, M., TIGINYANU, I., MISHRA, Y.K., CHOW, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R., LUPAN, O. Synthesis, Characterization and DFT Studies of Zinc-Doped Copper Oxide Nanocrystals for Gas Sensing Applications. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2016, vol. 4, pp. 6527–6539. ISSN 2050-7488.
13. LUPAN, O., POSTICA, V., CRETU, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., ADELUNG, R. Single and Networked CuO Nanowires for Highly Sensitive P-Type Semiconductor Gas Sensor Applications. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2016, vol. 10, pp. 260–266. ISSN 18626254.
14. KIM, H.-J., LEE, J.-H. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using P-Type Oxide Semiconductors: Overview. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 192, pp. 607–627. ISSN 09254005.
15. 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/MoS<sub>2</sub> van Der Waals Composites. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 5016–5024. ISSN 2050-7488.
16. KIM, H.-J., JEONG, H.-M., KIM, T.-H., CHUNG, J.-H., KANG, Y.C., LEE, J.-H. Enhanced Ethanol Sensing Characteristics of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Decorated NiO Hollow Nanostructures via Modulation of Hole Accumulation Layers. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, vol. 6, pp. 18197–18204. ISSN 1944-8244.
17. BALIK, M., BULUT, V., ERDOGAN, I.Y. Optical, Structural and Phase Transition Properties of Cu<sub>2</sub>O, CuO and Cu<sub>2</sub>O/CuO: Their Photoelectrochemical Sensor Applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, vol. 44, pp. 18744–18755. ISSN 03603199.
18. HSU, C.-L., TSAI, J.-Y., HSUEH, T.-J. Ethanol Gas and Humidity Sensors of CuO/Cu<sub>2</sub>O Composite Nanowires Based on a Cu through-Silicon via Approach. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 224, pp. 95–102. ISSN 09254005.

19. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., ABABII, N., POLONSKYI, O., KAIDAS, 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.
20. 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. TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O/CuO Multi-Nanolayers as Sensors for H<sub>2</sub> and Volatile Organic Compounds: An Experimental and Theoretical Investigation. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021, vol. 13, pp. 32363–32380. ISSN 1944-8244.
21. CHOI, J.D., CHOI, G.M. Electrical and CO Gas Sensing Properties of Layered ZnO–CuO Sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000, vol. 69, pp. 120–126. ISSN 09254005.
22. XU, Z., DUAN, G., LI, Y., LIU, G., ZHANG, H., DAI, Z., CAI, W. CuO-ZnO Micro/Nanoporous Array-Film-Based Chemosensors: New Sensing Properties to H<sub>2</sub>S. In: *Chemistry - A European Journal*. 2014, vol. 20, pp. 6040–6046. ISSN 09476539.
23. SAWICKA-CHUDY, P., SIBIŃSKI, M., PAWEŁEK, R., WISZ, G., CIENIEK, B., POTERA, P., SZCZEPAN, P., ADAMIAK, S., CHOLEWA, M., GŁOWA, Ł. Characteristics of TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, and TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O Thin Films for Application in PV Devices. In: *AIP Advances*. 2019, vol. 9, pp. 055206. ISSN 2158-3226.
24. 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<sub>2</sub>O)/ZnO:Al Heterojunctions for Volatile Organic Compound Detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 255, pp. 1362–1375. ISSN 0925-4005.
25. POSTICA, V., HÖLKEN, I., SCHNEIDER, V., KAIDAS, V., POLONSKYI, O., CRETU, V., TIGINYANU, I., FAUPEL, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Multifunctional Device Based on ZnO:Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016, vol. 49, pp. 20–33. ISSN 1369-8001.
26. 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO:Fe Micro- and Nanowire Based Devices. In:

*Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 701, pp. 920–925. ISSN 0925-8388.

27. PAUपोर्टÉ, T., LUPAN, O., ZHANG, J., TUGSUZ, T., CIOFINI, I., LABAT, F., VIANA, B. Low-Temperature Preparation of Ag-Doped ZnO Nanowire Arrays, DFT Study, and Application to Light-Emitting Diode. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, pp. 11871–11880. ISSN 1944-8244.
28. MUSAT, V., TEIXEIRA, B., FORTUNATO, E., MONTEIRO, R.C., VILARINHO, P. Al-Doped ZnO Thin Films by Sol–Gel Method. In: *Surface and Coatings Technology*. 2004, vol. 180–181, pp. 659–662. ISSN 0257-8972.
29. KIM, S.K., CHOI, G.-J., LEE, S.Y., SEO, M., LEE, S.W., HAN, J.H., AHN, H.-S., HAN, S., HWANG, C.S. Al-Doped TiO<sub>2</sub> Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors. In: *Advanced Materials*. 2008, vol. 20, pp. 1429–1435. ISSN 0935-9648.
30. LUPAN, O., POSTICA, V., ABABII, N., REIMER, T., SHREE, S., HOPPE, M., POLONSKYI, O., SONTEA, V., CHEMNITZ, S., FAUPEL, F., ADELUNG, R. Ultra-Thin TiO<sub>2</sub> 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 1369-8001.
31. CHEN, N., DENG, D., LI, Y., LIU, X., XING, X., XIAO, X., WANG, Y. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Functionalized by Pd Nanoparticles for Gas-Sensing Application with Enhanced Butane Response Performances. In: *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, pp. 7692. ISSN 2045-2322.
32. VAHL, A., LUPAN, O., SANTOS-CARBALLAL, D., POSTICA, V., HANSEN, S., CAVERS, H., WOLFF, N., TERASA, M.-I., HOPPE, M., CADI-ESSADEK, A., DANKWORT, T., KIENLE, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Surface Functionalization of ZnO:Ag Columnar Thin Films with AgAu and AgPt Bimetallic Alloy Nanoparticles as an Efficient Pathway for Highly Sensitive Gas Discrimination and Early Hazard Detection in Batteries. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2020, vol. 8, pp. 16246–16264. ISSN 2050-7488.
33. LUPAN, O., POSTICA, V., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., TERASA, M.-I., ADELUNG, R. Room Temperature Gas Nanosensors Based on Individual and Multiple Networked Au-Modified ZnO Nanowires. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019, vol. 299, pp. 126977. ISSN 0925-4005.
34. YANG, B., LIU, J., QIN, H., LIU, Q., JING, X., ZHANG, H., LI, R., HUANG, G., WANG, J. PtO<sub>2</sub> -Nanoparticles Functionalized CuO Polyhedrons for n-Butanol Gas Sensor

- Application. In: *Ceramics International*. 2018, vol. 44, pp. 10426–10432. ISSN 0272-8842.
35. LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., MAJÉRUS, O., KIENLE, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R. PdO/PdO<sub>2</sub> Functionalized ZnO: Pd Films for Lower Operating Temperature H<sub>2</sub> Gas Sensing. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10, pp. 14107–14127. ISSN 2040-3364.
36. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., SU, J., LABAT, F., CIOFINI, I., CAVERS, H., ADELUNG, R., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., KIENLE, L., VIANA, B., PAUपोर्टÉ, T. Low-Temperature Solution Synthesis of Au-Modified ZnO Nanowires for Highly Efficient Hydrogen Nanosensors. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019, vol. 11, pp. 32115–32126. ISSN 1944-8244.
37. 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 TiO<sub>2</sub> Ultra-Thin Films. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019, vol. 293, pp. 242–258. ISSN 0924-4247.
38. PARK, S., KHEEL, H., SUN, G.-J., KO, T., LEE, W.I., LEE, C. Acetone Gas Sensing Properties of a Multiple-Networked Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Functionalized CuO Nanorod Sensor. In: *Journal of Nanomaterials*. 2015, vol. 2015, pp. 1–6. ISSN 1687-4110.
39. 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 2211-2855.
40. 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 2211-2855.
41. 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<sub>2</sub>O/Cu Heterojunction Nets. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019, vol. 11, pp. 25508–25515. ISSN 1944-8244.
42. KIM, J.H., CHANG, W.S., KIM, D., YANG, J.R., HAN, J.T., LEE, G.-W., KIM, J.T.,

- SEOL, S.K. 3D Printing of Reduced Graphene Oxide Nanowires. In: *Advanced Materials*. 2015, vol. 27, pp. 157–161. ISSN 0935-9648.
43. RAHMAN, M.T., MOSER, R., ZBIB, H.M., RAMANA, C. V, PANAT, R. 3D Printed High Performance Strain Sensors for High Temperature Applications. In: *Journal of Applied Physics*. 2018, vol. 123, pp. 024501. ISSN 0021-8979.
44. CHALOEIPOTE, G., PRATHUMWAN, R., SUBANNAJUI, K., WISITSORAAT, A., WONGCHOOSUK, C. 3D Printed CuO Semiconducting Gas Sensor for Ammonia Detection at Room Temperature. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021, vol. 123, pp. 105546. ISSN 1369-8001.
45. WANG, Z., NAYAK, P.K., CARAVEO-FRESCAS, J.A., ALSHAREEF, H.N. Recent Developments in P-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices. In: *Advanced Materials*. 2016, vol. 28, pp. 3831–3892. ISSN 0935-9648.
46. MILLER, D.R., AKBAR, S.A., MORRIS, P.A. Nanoscale Metal Oxide-Based Heterojunctions for Gas Sensing: A Review. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 204, pp. 250–272. ISSN 0925-4005.
47. XU, J., ZHANG, J., ZHANG, W., LEE, C.-S. Interlayer Nanoarchitectonics of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides Nanosheets for Energy Storage and Conversion Applications. In: *Advanced Energy Materials*. 2017, vol. 7, pp. 1700571. ISSN 1614-6832.
48. DAI, J., LI, M., ZENG, X.C. Group IVB Transition Metal Trichalcogenides: A New Class of 2D Layered Materials beyond Graphene. In: *WIREs Computational Molecular Science*. 2016, vol. 6, pp. 211–222. ISSN 1759-0876.
49. ISLAND, J.O., MOLINA-MENDOZA, A.J., BARAWI, M., BIELE, R., FLORES, E., CLAMAGIRAND, J.M., ARES, J.R., SÁNCHEZ, C., VAN DER ZANT, H.S.J., D'AGOSTA, R., FERRER, I.J., CASTELLANOS-GOMEZ, A. Electronics and Optoelectronics of Quasi-1D Layered Transition Metal Trichalcogenides. In: *2D Materials*. 2017, vol. 4, pp. 022003. ISSN 2053-1583.
50. MATHEW, M., SHINDE, P. V, SAMAL, R., ROUT, C.S. A Review on Mechanisms and Recent Developments in p-n Heterojunctions of 2D Materials for Gas Sensing Applications. In: *Journal of Materials Science*. 2021, vol. 56, pp. 9575–9604. ISSN 0022-2461.
51. ZHOU, X., HU, X., YU, J., LIU, S., SHU, Z., ZHANG, Q., LI, H., MA, Y., XU, H., ZHAI, T. 2D Layered Material-Based van Der Waals Heterostructures for Optoelectronics. In: *Advanced Functional Materials*. 2018, vol. 28, pp. 1706587. ISSN 1616-301X.
52. JIN, H., GUO, C., LIU, X., LIU, J., VASILEFF, A., JIAO, Y., ZHENG, Y., QIAO, S.-Z.

Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. In: *Chemical Reviews*. 2018, vol. 118, pp. 6337–6408. ISSN 0009-2665.

53. ZHU, Y., PENG, L., FANG, Z., YAN, C., ZHANG, X., YU, G. Structural Engineering of 2D Nanomaterials for Energy Storage and Catalysis. In: *Advanced Materials*. 2018, vol. 30, pp. 1706347. ISSN 0935-9648.

54. SINGHAL, A. V., CHARAYA, H., LAHIRI, I. Noble Metal Decorated Graphene-Based Gas Sensors and Their Fabrication: A Review. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2017, vol. 42, pp. 499–526. ISSN 1040-8436

55. AZAD, A.M., AKBAR, S.A., MHAISALKAR, S.G., BIRKEFELD, L.D., GOTO, K.S. Solid-State Gas Sensors: A Review. In: *Journal of The Electrochemical Society*. 1992, vol. 139, pp. 3690–3704.

56. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., POLONSKYI, O., ABABII, N., SCHÜTT, F., KAIIDAS, 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 0925-4005.

57. LUPAN, O., POSTICA, V., ADELUNG, R., LABAT, F., CIOFINI, I., SCHÜRMAN, U., KIENLE, L., CHOW, L., VIANA, B., PAUPOURÉ, T. Functionalized Pd/ZnO Nanowires for Nanosensors. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2018, vol. 12, pp. 1700321. ISSN 1862-6254.

58. BOURROUNET, B., TALOU, T., GASET, A. Application of a Multi-Gas-Sensor Device in the Meat Industry for Boar-Taint Detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, vol. 27, pp. 250–254. ISSN 0925-4005.

59. FINE, G.F., CAVANAGH, L.M., AFONJA, A., BINIONS, R. Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. In: *Sensors*. 2010, vol. 10, pp. 5469–5502. ISSN 1424-8220.

60. WU, S., WENG, Z., LIU, X., YEUNG, K.W.K., CHU, P.K. Functionalized  $TiO_2$  Based Nanomaterials for Biomedical Applications. In: *Advanced Functional Materials*. 2014, vol. 24, pp. 5464–5481. ISSN 1616-301X.

61. ALAM, M.F. BIN, PHAN, D.-T., CHUNG, G.-S. Palladium Nanocubes Decorated on a One-Dimensional ZnO Nanorods Array for Use as a Hydrogen Gas Sensor. In: *Materials Letters*. 2015, vol. 156, pp. 113–117. ISSN 0167-577X.

62. SETT, D., BASAK, D. Highly Enhanced  $H_2$  Gas Sensing Characteristics of Co:ZnO Nanorods and Its Mechanism. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, vol. 243, pp. 475–

483. ISSN 0925-4005.

63. JUN, Y.-K., KIM, H.-S., LEE, J.-H., HONG, S.-H. High H<sub>2</sub> Sensing Behavior of TiO<sub>2</sub> Films Formed by Thermal Oxidation. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, vol. 107, pp. 264–270. ISSN 0925-4005.

64. XIANG, C., SHE, Z., ZOU, Y., CHENG, J., CHU, H., QIU, S., ZHANG, H., SUN, L., XU, F. A Room-Temperature Hydrogen Sensor Based on Pd Nanoparticles Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes. In: *Ceramics International*. 2014, vol. 40, pp. 16343–16348. ISSN 0272-8842.

65. NORDSETH, Ø., KUMAR, R., BERGUM, K., FARA, L., DUMITRU, C., CRACIUNESCU, D., DRAGAN, F., CHILIBON, I., MONAKHOV, E., FOSS, S., SVENSSON, B. Metal Oxide Thin-Film Heterojunctions for Photovoltaic Applications. In: *Materials*. 2018, vol. 11, pp. 2593. ISSN 1996-1944.

66. MCWILLIAMS, S., FLYNN, C.D., MCWILLIAMS, J., ARNOLD, D.C., WAHYUONO, R.A., UNDISZ, A., RETTENMAYR, M., IGNASZAK, A. Nanostructured Cu<sub>2</sub>O Synthesized via Bipolar Electrochemistry. In: *Nanomaterials*. 2019, vol. 9, pp. 1781. ISSN 2079-4991.

67. VERMA, N., KUMAR, N. Synthesis and Biomedical Applications of Copper Oxide Nanoparticles: An Expanding Horizon. In: *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2019, vol. 5, pp. 1170–1188. ISSN 2373-9878.

68. BRATTAIN, W.H. The Copper Oxide Rectifier. In: *Reviews of Modern Physics*. 1951, vol. 23, pp. 203–212. ISSN 0034-6861.

69. BRATTAIN, W.H., BARDEEN, J. Surface Properties of Germanium. In: *Bell System Technical Journal*. 1953, vol. 32, pp. 1–41. ISSN 0005-8580.

70. TIGINYANU, I.M., LUPAN, O., URSAKI, V.V., CHOW, L., ENACHI, M. Nanostructures of Metal Oxides. In *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*; BHATTACHARYA, P., FORNARI, R., KAMIMURA, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2011.; pp. 396–479 ISBN 978-0-444-53153-7.

71. BENDAVID, L.I., CARTER, E.A. First-Principles Predictions of the Structure, Stability, and Photocatalytic Potential of Cu<sub>2</sub>O Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013, vol. 117, pp. 15750–15760. ISSN 1520-6106.

72. VAHL, A., CARSTENSEN, J., KAPS, S., LUPAN, O., STRUNSKUS, T., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Concept and Modelling of Memsensors as Two Terminal Devices with Enhanced Capabilities in Neuromorphic Engineering. In: *Scientific Reports*. 2019, vol. 9, pp. 4361. ISSN 2045-2322.



73. STEINHAUER, S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. In: *Chemosensors*. 2021, vol. 9, pp. 51. ISSN 2227-9040.
74. MARICHY, C., PINNA, N. Atomic Layer Deposition to Materials for Gas Sensing Applications. In: *Advanced Materials Interfaces*. 2016, vol. 3, pp. 1600335. ISSN 2196-7350.
75. CARPENTER, M.A., MATHUR, S., KOLMAKOV, A. *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*; Springer Science & Business Media, 2012,; ISBN 146145395X.
76. XIE, Z., LIU, X., WANG, W., WANG, X., LIU, C., XIE, Q., LI, Z., ZHANG, Z. Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays/CdS Quantum Dots by Coating TiO<sub>2</sub> through Atomic Layer Deposition. In: *Nano Energy*. 2015, vol. 11, pp. 400–408. ISSN 2211-2855.
77. NG, S., KUBERSKÝ, P., KRBAL, M., PRIKRYL, J., GÄRTNEROVÁ, V., MORAVCOVÁ, D., SOPHA, H., ZAZPE, R., YAM, F.K., JÄGER, A., HRMÁDKO, L., BENEŠ, L., HAMÁČEK, A., MACAK, J.M. ZnO Coated Anodic 1D TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers: Efficient Photo-Electrochemical and Gas Sensing Heterojunction. In: *Advanced Engineering Materials*. 2018, vol. 20, pp. 1700589. ISSN 1438-1656.
78. ABOU CHAAYA, A. *Design of Oxide Based Nanomaterials by ALD : From Sensors to Membrane Application, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc*, 2014, 302 p.
79. DU, X., GEORGE, S.M. Thickness Dependence of Sensor Response for CO Gas Sensing by Tin Oxide Films Grown Using Atomic Layer Deposition. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, vol. 135, pp. 152–160. ISSN 0925-4005.
80. ALFEROV, Z.I. The History and Future of Semiconductor Heterostructures. In: *Semiconductors*. 1998, vol. 32, pp. 1–14. ISSN 1063-7826.
81. RIORDAN, M., HODDESON, L. The Origins of the Pn Junction. In: *IEEE Spectrum*. 1997, vol. 34, pp. 46–51. ISSN 0018-9235.
82. FRISENDA, R., MOLINA-MENDOZA, A.J., MUELLER, T., CASTELLANOS-GOMEZ, A., VAN DER ZANT, H.S.J. Atomically Thin p–n Junctions Based on Two-Dimensional Materials. In: *Chemical Society Reviews*. 2018, vol. 47, pp. 3339–3358. ISSN 0306-0012.
83. POPOV, A.P., PRIEZZHEV, A. V, LADEMANN, J., MYLLYLÄ, R. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as an Effective UV-B Radiation Skin-Protective Compound in Sunscreens. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005, vol. 38, pp. 2564–2570. ISSN 0022-3727.
84. VEZIROGLU, S., HWANG, J., DREWES, J., BARG, I., SHONDO, J., STRUNSKUS,

- T., POLONSKYI, O., FAUPEL, F., AKTAS, O.C. PdO Nanoparticles Decorated TiO<sub>2</sub> Film with Enhanced Photocatalytic and Self-Cleaning Properties. In: *Materials Today Chemistry*. 2020, vol. 16, pp. 100251. ISSN 2468-5194.
85. ABDEEN, D., EL HACHACH, M., KOC, M., ATIEH, M. A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates. In: *Materials*. 2019, vol. 12, pp. 210. ISSN 1996-1944.
86. BOUKERCHE, S., HIMOUR, A., BOUOUDINA, M., BENSOUICI, F., OUCHENANE, S. Multilayered ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanostructures as Efficient Corrosion Protection for Stainless Steel 304. In: *Materials Research Express*. 2019, vol. 6, pp. 055052. ISSN 2053-1591.
87. WON, Y., SCHWARTZENBERG, K., GRAY, K.A. TiO<sub>2</sub>-Based Transparent Coatings Create Self-Cleaning Surfaces. In: *Chemosphere*. 2018, vol. 208, pp. 899–906. ISSN 0045-6535.
88. ZENG, G., WU, C., CHANG, Y., ZHOU, C., CHEN, B., ZHANG, M., LI, J., DUAN, X., YANG, Q., PANG, W. Detection and Discrimination of Volatile Organic Compounds Using a Single Film Bulk Acoustic Wave Resonator with Temperature Modulation as a Multiparameter Virtual Sensor Array. In: *ACS Sensors*. 2019, vol. 4, pp. 1524–1533. ISSN 2379-3694.
89. RIGHETTONI, M., TRICOLI, A. Toward Portable Breath Acetone Analysis for Diabetes Detection. In: *Journal of Breath Research*. 2011, vol. 5, pp. 037109. ISSN 1752-7155.
90. SUEMATSU, K., HARANO, W., OYAMA, T., SHIN, Y., WATANABE, K., SHIMANOE, K. Pulse-Driven Semiconductor Gas Sensors Toward Ppt Level Toluene Detection. In: *Analytical Chemistry*. 2018, vol. 90, pp. 11219–11223. ISSN 0003-2700.
91. ADIGUZEL, Y., KULAH, H. Breath Sensors for Lung Cancer Diagnosis. In: *Biosensors and Bioelectronics*. 2015, vol. 65, pp. 121–138. ISSN 0956-5663.
92. KRILAVICIUTE, A., HEISS, J.A., LEJA, M., KUPCINSKAS, J., HAICK, H., BRENNER, H. Detection of Cancer through Exhaled Breath: A Systematic Review. In: *Oncotarget*. 2015, vol. 6, pp. 38643–57. ISSN 1949-2553.
93. AMANN, A., MOCHALSKI, P., RUZSANYI, V., BROZA, Y.Y., HAICK, H. Assessment of the Exhalation Kinetics of Volatile Cancer Biomarkers Based on Their Physicochemical Properties. In: *Journal of Breath Research*. 2014, vol. 8, pp. 016003. ISSN 1752-7155.
94. HAICK, H., BROZA, Y.Y., MOCHALSKI, P., RUZSANYI, V., AMANN, A. Assessment, Origin, and Implementation of Breath Volatile Cancer Markers. In: *Chem. Soc. Rev.* 2014, vol. 43, pp. 1423–1449. ISSN 0306-0012.
95. MISHRA, A.K., ROLDAN, A., DE LEEUW, N.H. A Density Functional Theory Study

of the Adsorption Behaviour of CO<sub>2</sub> on Cu<sub>2</sub>O Surfaces. In: *The Journal of Chemical Physics*. 2016, vol. 145, pp. 044709. ISSN 0021-9606.

96. SIEGFRIED, M.J., CHOI, K.-S. Elucidating the Effect of Additives on the Growth and Stability of Cu<sub>2</sub>O Surfaces via Shape Transformation of Pre-Grown Crystals. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2006, vol. 128, pp. 10356–10357. ISSN 0002-7863.

97. MISHRA, A.K., ROLDAN, A., DE LEEUW, N.H. CuO Surfaces and CO<sub>2</sub> Activation: A Dispersion-Corrected DFT+ U Study. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016, vol. 120, pp. 2198–2214. ISSN 1932-7447.

98. DU, Y.E., FENG, Q., CHEN, C., TANAKA, Y., YANG, X. Photocatalytic and Dye-Sensitized Solar Cell Performances of {010}- Faceted and [111]-Faceted Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Synthesized from Tetratitanate Nanoribbons. In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014, vol. 6, pp. 16007–16019. ISSN 1944-8252.

99. XU, H., REUNCHAN, P., OUYANG, S., TONG, H., UMEZAWA, N., KAKO, T., YE, J. Anatase TiO<sub>2</sub> Single Crystals Exposed with High-Reactive {111} Facets toward Efficient H<sub>2</sub> Evolution. In: *Chemistry of Materials*. 2013, vol. 25, pp. 405–411. ISSN 0897-4756.

100. ZAPPA, D., GALSTYAN, V., KAUR, N., MUNASINGHE ARACHCHIGE, H.M.M., SISMAN, O., COMINI, E. “Metal Oxide -Based Heterostructures for Gas Sensors”- A Review. In: *Analytica Chimica Acta*. 2018, vol. 1039, pp. 1–23. ISSN 0003-2670.

101. SU, C., ZHANG, L., HAN, Y., REN, C., LI, B., WANG, T., ZENG, M., SU, Y., HU, N., ZHOU, Z., WANG, Y., YANG, Z., XU, L. Glucose-Assisted Synthesis of Hierarchical NiO-ZnO Heterostructure with Enhanced Glycol Gas Sensing Performance. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021, vol. 329, pp. 129167. ISSN 0925-4005.

102. ARABATZIS, I. Characterization and Photocatalytic Activity of Au/TiO<sub>2</sub> Thin Films for Azo-Dye Degradation. In: *Journal of Catalysis*. 2003, vol. 220, pp. 127–135. ISSN 0021-9517.

103. SUBRAMANIAN, V., WOLF, E.E., KAMAT, P. V Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> -Au Composite Nanoparticles. In: *Langmuir*. 2003, vol. 19, pp. 469–474. ISSN 0743-7463.

104. 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<sub>2</sub>/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.

105. NIU, G., ZHAO, C., GONG, H., YANG, Z., LENG, X., WANG, F. NiO Nanoparticle-

Decorated SnO<sub>2</sub> Nanosheets for Ethanol Sensing with Enhanced Moisture Resistance. In: *Microsystems & Nanoengineering*. 2019, vol. 5, pp. 21. ISSN 2055-7434.

106. LIU, H., SHEN, W., CHEN, X. A Room Temperature Operated Ammonia Gas Sensor Based on Ag-Decorated TiO<sub>2</sub> Quantum Dot Clusters. In: *RSC Advances*. 2019, vol. 9, pp. 24519–24526. ISSN 2046-2069.

107. IM, D., PARK, K.-B., KANG, J.-G., PARK, J.-S., KWAK, S.-M., KWON, S.-H., CHUN, M., JUNG, H. Toluene Gas Sensing Properties of Pt-Nanoparticle-Decorated Indium Oxide Nanofibers on a Low-Power Consumable Bridge-Type Micro-Platform. In: *Journal of the Korean Physical Society*. 2019, vol. 74, pp. 600–606. ISSN 0374-4884.

108. KOLMAKOV, A., KLENOV, D.O., LILACH, Y., STEMMER, S., MOSKOVITS, M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. In: *Nano Letters*. 2005, vol. 5, pp. 667–673. ISSN 1530-6984.

109. DEGLER, D., WEIMAR, U., BARSAN, N. Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing Materials. In: *ACS Sensors*. 2019, vol. 4, pp. 2228–2249. ISSN 2379-3694.

110. WANG, H., QU, Y., CHEN, H., LIN, Z., DAI, K. Highly Selective N-Butanol Gas Sensor Based on Mesoporous SnO<sub>2</sub> Prepared with Hydrothermal Treatment. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 201, pp. 153–159. ISSN 0925-4005.

111. New Jersey Department of Health Right to Know Hazardous Substance Fact Sheet - n-Butyl Alcohol Available online: <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1330.pdf> accesat 15.01.2020.

112. CHENG, C.-L., CHE, P.-Y., CHEN, B.-Y., LEE, W.-J., CHIEN, L.-J., CHANG, J.-S. High Yield Bio-Butanol Production by Solvent-Producing Bacterial Microflora. In: *Bioresource Technology*. 2012, vol. 113, pp. 58–64. ISSN 0960-8524.

113. HUANG, J., WU, Y., GU, C., ZHAI, M., YU, K., YANG, M., LIU, J. Large-Scale Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructure by a Simple Chemical Solution Route and Its Gas-Sensing Property. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 146, pp. 206–212. ISSN 0925-4005.

114. MACDONALD, E., WICKER, R. Multiprocess 3D Printing for Increasing Component Functionality. In: *Science*. 2016, vol. 353, pp. aaf2093. ISSN 0036-8075.

115. XU, Y., WU, X., GUO, X., KONG, B., ZHANG, M., QIAN, X., MI, S., SUN, W. The Boom in 3D-Printed Sensor Technology. In: *Sensors*. 2017, vol. 17, pp. 1166. ISSN 1424-8220.

116. APPLEYARD, D. Powering up on Powder Technology. In: *Metal Powder Report*. 2015,

vol. 70, pp. 285–289. ISSN 0026-0657.

117. QIAN, Z., VANNAN, M.A. Personalized Treatment Planning for Heart Interventions Using Tissue-Mimicking 3D Printing. In: *Journal of 3D Printing in Medicine*. 2018, vol. 2, pp. 43–46. ISSN 2059-4755.

118. HEHR, A., DAPINO, M.J. Interfacial Shear Strength Estimates of NiTi–Al Matrix Composites Fabricated via Ultrasonic Additive Manufacturing. In: *Composites Part B: Engineering*. 2015, vol. 77, pp. 199–208. ISSN 1359-8368.

119. CHOI, S.H., CHEUNG, H.H. A Multi-Material Virtual Prototyping System. In: *Computer-Aided Design*. 2005, vol. 37, pp. 123–136. ISSN 0010-4485.

120. LEE, D., KIM, H., SIM, J., LEE, D., CHO, H., HONG, D. Trends in 3D Printing Technology for Construction Automation Using Text Mining. In: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2019, vol. 20, pp. 871–882. ISSN 2234-7593.

121. ABOUHASHEM, Y., DAYAL, M., SAVANAH, S., ŠTRKALJ, G. The Application of 3D Printing in Anatomy Education. In: *Medical Education Online*. 2015, vol. 20, pp. 29847. ISSN 1087-2981.

122. LEIGH, S.J., BRADLEY, R.J., PURSSELL, C.P., BILLSON, D.R., HUTCHINS, D.A. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. In: *PLoS ONE*. 2012, vol. 7, pp. e49365. ISSN 1932-6203.

123. MUTH, J.T., VOGT, D.M., TRUBY, R.L., MENGÜÇ, Y., KOLESKY, D.B., WOOD, R.J., LEWIS, J.A. Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers. In: *Advanced Materials*. 2014, vol. 26, pp. 6307–6312. ISSN 09359648.

124. MACDONALD, E., SALAS, R., ESPALIN, D., PEREZ, M., AGUILERA, E., MUSE, D., WICKER, R.B. 3D Printing for the Rapid Prototyping of Structural Electronics. In: *IEEE Access*. 2014, vol. 2, pp. 234–242. ISSN 2169-3536.

125. WU, S.-Y., YANG, C., HSU, W., LIN, L. 3D-Printed Microelectronics for Integrated Circuitry and Passive Wireless Sensors. In: *Microsystems & Nanoengineering*. 2015, vol. 1, pp. 15013. ISSN 2055-7434.

126. SCHWARTZ, J.J., BOYDSTON, A.J. Multimaterial Actinic Spatial Control 3D and 4D Printing. In: *Nature Communications*. 2019, vol. 10, pp. 791. ISSN 2041-1723.

127. NGO, T.D., KASHANI, A., IMBALZANO, G., NGUYEN, K.T.Q., HUI, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. In: *Composites Part B: Engineering*. 2018, vol. 143, pp. 172–196. ISSN 1359-8368.

128. PETERSON, G.I., LARSEN, M.B., GANTER, M.A., STORTI, D.W., BOYDSTON, A.J.

3D-Printed Mechanochromic Materials. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, pp. 577–583. ISSN 1944-8244.

129. SAASA, V., MALWELA, T., BEUKES, M., MOKGOTHO, M., LIU, C.-P., MWAKIKUNGA, B. Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring. In: *Diagnostics*. 2018, vol. 8, pp. 12. ISSN 2075-4418.

130. SMITH, D., ŠPANĚL, P., FRYER, A.A., HANNA, F., FERNS, G.A.A. Can Volatile Compounds in Exhaled Breath Be Used to Monitor Control in Diabetes Mellitus? In: *Journal of Breath Research*. 2011, vol. 5, pp. 022001. ISSN 1752-7155.

131. LUPAN, O., POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., BEN SEDRINE, N., CORREIA, M.R., MONTEIRO, T., CRETU, V., TIGINYANU, I., SMAZNA, D., MISHRA, Y.K., ADELUNG, R. Hybridization of Zinc Oxide Tetrapods for Selective Gas Sensing Applications. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, vol. 9, pp. 4084–4099. ISSN 1944-8244.

132. GUO, H., LING, Z.H., CHENG, H.R., SIMPSON, I.J., LYU, X.P., WANG, X.M., SHAO, M., LU, H.X., AYOKO, G., ZHANG, Y.L., SAUNDERS, S.M., LAM, S.H.M., WANG, J.L., BLAKE, D.R. Tropospheric Volatile Organic Compounds in China. In: *Science of The Total Environment*. 2017, vol. 574, pp. 1021–1043. ISSN 0048-9697.

133. SZULCZYŃSKI, B., GĘBICKI, J. Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air. In: *Environments*. 2017, vol. 4, pp. 21. ISSN 2076-3298.

134. AHMADNIA-FEYZABAD, S., KHODADADI, A.A., VESALI-NASEH, M., MORTAZAVI, Y. Highly Sensitive and Selective Sensors to Volatile Organic Compounds Using MWCNTs/SnO<sub>2</sub>. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 166–167, pp. 150–155. ISSN 0925-4005.

135. BOKOWA, A.H. The Review of the Odour Legislation. In: *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2010, vol. 2010, pp. 492–511. ISSN 1938-6478.

136. HUANG, J., DAI, Y., GU, C., SUN, Y., LIU, J. Preparation of Porous Flower-like CuO/ZnO Nanostructures and Analysis of Their Gas-Sensing Property. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 575, pp. 115–122. ISSN 0925-8388.

137. ZHANG, Y.-B., YIN, J., LI, L., ZHANG, L.-X., BIE, L.-J. Enhanced Ethanol Gas-Sensing Properties of Flower-like p-CuO/n-ZnO Heterojunction Nanorods. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 202, pp. 500–507. ISSN 0925-4005.

138. KOROTCENKOV, G. Metal Oxides for Solid-State Gas Sensors: What Determines Our

- Choice? In: *Materials Science and Engineering: B*. 2007, vol. 139, pp. 1–23. ISSN 0921-5107.
139. HÜBNER, M., SIMION, C.E., TOMESCU-STĂNOIU, A., POKHREL, S., BÂRSAN, N., WEIMAR, U. Influence of Humidity on CO Sensing with P-Type CuO Thick Film Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 153, pp. 347–353. ISSN 0925-4005.
140. HOPKINS, A.R., LEWIS, N.S. Detection and Classification Characteristics of Arrays of Carbon Black/Organic Polymer Composite Chemiresistive Vapor Detectors for the Nerve Agent Simulants Dimethylmethylphosphonate and Diisopropylmethylphosphonate. In: *Analytical Chemistry*. 2001, vol. 73, pp. 884–892. ISSN 0003-2700.
141. NAIR, S.S., ILLYASKUTTY, N., TAM, B., YAZAYDIN, A.O., EMMERICH, K., STEUDEL, A., HASHEM, T., SCHÖTTNER, L., WÖLL, C., KOHLER, H., GLIEMANN, H. ZnO@ZIF-8: Gas Sensitive Core-Shell Hetero-Structures Show Reduced Cross-Sensitivity to Humidity. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020, vol. 304, pp. 127184. ISSN 0925-4005.
142. SEEKAEW, Y., PON-ON, W., WONGCHOOSUK, C. Ultrahigh Selective Room-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Tin–Titanium Dioxide/Reduced Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposites by the Solvothermal Method. In: *ACS Omega*. 2019, vol. 4, pp. 16916–16924. ISSN 2470-1343.
143. KONVALINA, G., HAICK, H. Effect of Humidity on Nanoparticle-Based Chemiresistors: A Comparison between Synthetic and Real-World Samples. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012, vol. 4, pp. 317–325. ISSN 1944-8244.
144. GARG, N., MOHANTY, A., LAZARUS, N., SCHULTZ, L., ROZZI, T.R., SANTHANAM, S., WEISS, L., SNYDER, J.L., FEDDER, G.K., JIN, R. Robust Gold Nanoparticles Stabilized by Trithiol for Application in Chemiresistive Sensors. In: *Nanotechnology*. 2010, vol. 21, pp. 405501. ISSN 0957-4484.
145. GUPTA, N., FAHAD, H.M., AMANI, M., SONG, X., SCOTT, M., JAVEY, A. Elimination of Response to Relative Humidity Changes in Chemical-Sensitive Field-Effect Transistors. In: *ACS Sensors*. 2019, vol. 4, pp. 1857–1863. ISSN 2379-3694.
146. RANA, S.V., MALIK, A. Hydrogen Breath Tests in Gastrointestinal Diseases. In: *Indian Journal of Clinical Biochemistry*. 2014, vol. 29, pp. 398–405. ISSN 0970-1915.
147. PIMENTEL, M. Breath Testing for Small Intestinal Bacterial Overgrowth: Should We Bother? In: *American Journal of Gastroenterology*. 2016, vol. 111, pp. 307–308. ISSN 0002-9270.
148. KHOSHINI, R., DAI, S.-C., LEZCANO, S., PIMENTEL, M. A Systematic Review of Diagnostic Tests for Small Intestinal Bacterial Overgrowth. In: *Digestive Diseases and Sciences*.

2008, vol. 53, pp. 1443–1454. ISSN 0163-2116.

149. qi, q., zhang, t., zheng, x., fan, h., liu, l., wang, r., zeng, y. Electrical Response of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped SnO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Effect of Humidity Interference. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, vol. 134, pp. 36–42. ISSN 0925-4005.

150. WICKER, S., GUILTAT, M., WEIMAR, U., HÉMERYCK, A., BARSAN, N. Ambient Humidity Influence on CO Detection with SnO<sub>2</sub> Gas Sensing Materials. A Combined DRIFTS/DFT Investigation. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, vol. 121, pp. 25064–25073. ISSN 1932-7447.

151. WANG, C., YIN, L., ZHANG, L., XIANG, D., GAO, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. In: *Sensors (Basel, Switzerland)*. 2010, vol. 10, pp. 2088–2106. ISSN 1424-8220.

152. CHOI, K.J., JANG, H.W. One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues. In: *Sensors*. 2010, vol. 10, pp. 4083–4099. ISSN 1424-8220.

153. GURLO, A. Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and WO<sub>3</sub> Case Studies. In: *Nanoscale*. 2011, vol. 3, pp. 154–165. ISSN 2040-3364.

154. LUPAN, O., SHISHIYANU, S., URSAKI, V., KHALLAF, H., CHOW, L., SHISHIYANU, T., SONTEA, V., MONAICO, E., RAILEAN, S. Synthesis of Nanostructured Al-Doped Zinc Oxide Films on Si for Solar Cells Applications. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, vol. 93, pp. 1417–1422. ISSN 0927-0248.

155. 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, 261 p.

156. ZENG, Y., ZHANG, T., YUAN, M., KANG, M., LU, G., WANG, R., FAN, H., HE, Y., YANG, H. Growth and Selective Acetone Detection Based on ZnO Nanorod Arrays. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 143, pp. 93–98. ISSN 0925-4005.

157. 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<sub>2</sub>O/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.

158. HELWIG, N., SCHÜLER, M., BUR, C., SCHÜTZE, A., SAUERWALD, T. Gas Mixing Apparatus for Automated Gas Sensor Characterization. In: *Measurement Science and*



*Technology*. 2014, vol. 25, pp. 055903. ISSN 0957-0233.

159. POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R., LUPAN, O., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., ABABII, N., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N. BEN, CORREIA, M.R., MONTEIRO, T., SONTEA, V., MISHRA, Y.K. Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides. In: *Advanced Functional Materials*. 2017, vol. 27, pp. 1604676. ISSN 1616-301X.

160. KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. In: *Physical Review B*. 1996, vol. 54, pp. 11169–11186. ISSN 0163-1829.

161. KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. In: *Computational Materials Science*. 1996, vol. 6, pp. 15–50. ISSN 0927-0256.

162. GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. In: *Journal of Computational Chemistry*. 2006, vol. 27, pp. 1787–1799. ISSN 0192-8651.

163. POSTICA, V., REIMER, T., LAZARI, E., ABABII, N., SHISHIYANU, S., RAILEAN, S., KAIDAS, V., KAPS, S., LUPAN, O., BENECKE, W., ADELUNG, R. Sensing Properties of Ultra-Thin TiO<sub>2</sub> Nanostructured Films Based Sensors. In: *IFMBE Proceedings*. 2016, pp. 149–152. ISBN 978-981-287-736-9.

164. WANG, P., SHAO, Z., ULFA, M., PAUPOURÉ, T. Insights into the Hole Blocking Layer Effect on the Perovskite Solar Cell Performance and Impedance Response. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, vol. 121, pp. 9131–9141. ISSN 1932-7447.

165. HABERLAND, H., KARRAIS, M., MALL, M., THURNER, Y. Thin Films from Energetic Cluster Impact: A Feasibility Study. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1992, vol. 10, pp. 3266–3271. ISSN 0734-2101.

166. VAHL, A., STROBEL, J., REICHSTEIN, W., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., KIENLE, L., FAUPEL, F. Single Target Sputter Deposition of Alloy Nanoparticles with Adjustable Composition via a Gas Aggregation Cluster Source. In: *Nanotechnology*. 2017, vol. 28, pp. 175703. ISSN 0957-4484.

167. POSTICA, V., VAHL, A., SANTOS-CARBALLAL, D., DANKWORT, T., KIENLE, L., HOPPE, M., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., TERASA, M.-I., ADELUNG, R., FAUPEL, F., LUPAN, O. Tuning ZnO Sensors Reactivity toward Volatile Organic Compounds via Ag Doping and Nanoparticle Functionalization. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*.

2019, vol. 11, pp. 31452–31466. ISSN 1944-8244.

168. POSTIGLIONE, G., NATALE, G., GRIFFINI, G., LEVI, M., TURRI, S. Conductive 3D Microstructures by Direct 3D Printing of Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites via Liquid Deposition Modeling. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015, vol. 76, pp. 110–114. ISSN 1359-835X.

169. LUPAN, O., SHISHIYANU, S., CHOW, L., SHISHIYANU, T. Nanostructured Zinc Oxide Gas Sensors by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method and Rapid Photothermal Processing. In: *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, pp. 3338–3345. ISSN 0040-6090.

170. LEE, K.E., WANG, M., KIM, E.J., HAHN, S.H. Structural, Electrical and Optical Properties of Sol–Gel AZO Thin Films. In: *Current Applied Physics*. 2009, vol. 9, pp. 683–687. ISSN 1567-1739.

171. SERIER, H., GAUDON, M., MÉNÉTRIÉ, M. Al-Doped ZnO Powdered Materials: Al Solubility Limit and IR Absorption Properties. In: *Solid State Sciences*. 2009, vol. 11, pp. 1192–1197. ISSN 1293-2558.

172. ENACHI, M., LUPAN, O., BRANISTE, T., SARUA, A., CHOW, L., MISHRA, Y.K., GEDAMU, D., ADELUNG, R., TIGINYANU, I. Integration of Individual TiO<sub>2</sub> Nanotube on the Chip: Nanodevice for Hydrogen Sensing. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*. 2015, vol. 9, pp. 171–174. ISSN 1862-6254.

173. ZHANG, J., LI, M., FENG, Z., CHEN, J., LI, C. UV Raman Spectroscopic Study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, vol. 110, pp. 927–935. ISSN 1520-6106.

174. FRANK, O., ZUKALOVA, M., LASKOVA, B., KURTI, J., KOLTAL, J., KAVAN, L. Raman Spectra of Titanium Dioxide (Anatase, Rutile) with Identified Oxygen Isotopes (16, 17, 18). In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, vol. 14, pp. 14567–14572.

175. LUBAS, M., JASINSKI, J.J., SITARZ, M., KURPASKA, L., PODSIAD, P., JASINSKI, J. Raman Spectroscopy of TiO<sub>2</sub> Thin Films Formed by Hybrid Treatment for Biomedical Applications. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, vol. 133, pp. 867–871. ISSN 1386-1425.

176. NAKARUK, A., RAGAZZON, D., SORRELL, C.C. Anatase–Rutile Transformation through High-Temperature Annealing of Titania Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis. In: *Thin Solid Films*. 2010, vol. 518, pp. 3735–3742. ISSN 0040-6090.

177. LUKAČEVIĆ, I., GUPTA, S.K., JHA, P.K., KIRIN, D. Lattice Dynamics and Raman Spectrum of Rutile TiO<sub>2</sub>: The Role of Soft Phonon Modes in Pressure Induced Phase Transition.

- In: *Materials Chemistry and Physics*. 2012, vol. 137, pp. 282–289. ISSN 0254-0584.
178. TIAN, Y., TATSUMA, T. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Gold Nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2005, vol. 127, pp. 7632–7637.
179. POWELL, C. *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899* (2000), 1989. accesat 08.02.2018.
180. CHOMKITICHAJ, W., TAMAEEKONG, N., LIEWHIRAN, C., WISITSORAAT, A., SRIWICHAI, S., PHANICHPHANT, S. H<sub>2</sub> Sensor Based on Au/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Flame-Made. In: *Engineering Journal*. 2012, vol. 16, pp. 135–142.
181. KARTHIKEYAN, P.S., DHIVYA, P., RAJ, P.D., SRIDHARAN, M. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Film for 2-Propanol Vapor Sensing. In: *Materials Today: Proceedings*. 2016, vol. 3, pp. 1510–1516. ISSN 2214-7853.
182. HALL, R.L., OSER, R.L., BRODERICK, J.J., BRUMBURGH, F., FIORE, A.T., FRICKE, C.E., HASNAW, L.F., JORYSCH, D., KRUM, J.K., LAUGHLIN, J.L., LEARY, R. V., LEITZ, J.R., MCCLUMPHY, J.H., PERKINS, J.F., PREISNER, M.F., SCHRAMM, A.T., SCHUMM, F.R., SHERWOOD, R.C., SPENCER, H.C., WENDT, A.S. Recent Progress in the Consideration of Flavoring Ingredients Under the Food Additives Amendment III GRAS Substances. *J. Food Technol.* 1965.
183. NERI, G., BONAVIDA, A., RIZZO, G., GALVAGNO, S., CAPONE, S., SICILIANO, P. Methanol Gas-Sensing Properties of CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, vol. 114, pp. 687–695. ISSN 0925-4005.
184. “NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards #0076”. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0076.html> accesat 21.05.2021.
185. Environmental Health Criteria monograph No. 65, Geneva: World Health Organization. In *Butanols: four isomers*; 1987, ISBN 92-4-154265-9.
186. MELLAN, I. Industrial Solvents. In: *New York: Van Nostrand Reinhold*. 1950, pp. 482–488.
187. XIANG, Q., MENG, G.F., ZHAO, H.B., ZHANG, Y., LI, H., MA, W.J., XU, J.Q. Au Nanoparticle Modified WO<sub>3</sub> Nanorods with Their Enhanced Properties for Photocatalysis and Gas Sensing. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, vol. 114, pp. 2049–2055. ISSN 1932-7447.
188. PANAYOTOV, D.A., YATES, J.T. Spectroscopic Detection of Hydrogen Atom

Spillover from Au Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>: Use of Conduction Band Electrons. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, vol. 111, pp. 2959–2964. ISSN 1932-7447.

189. GUO, J., ZHANG, J., ZHU, M., JU, D., XU, H., CAO, B. High-Performance Gas Sensor Based on ZnO Nanowires Functionalized by Au Nanoparticles. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 199, pp. 339–345. ISSN 0925-4005.

190. STEWART, I.E., KIM, M.J., WILEY, B.J. Effect of Morphology on the Electrical Resistivity of Silver Nanostructure Films. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, vol. 9, pp. 1870–1876. ISSN 1944-8244.

191. PAULY, N., TOUGAARD, S., YUBERO, F. Determination of the Cu 2p Primary Excitation Spectra for Cu, Cu<sub>2</sub>O and CuO. In: *Surface Science*. 2014, vol. 620, pp. 17–22. ISSN 0039-6028.

192. HAGEMANN, H., BILL, H., SADOWSKI, W., WALKER, E., FRANÇOIS, M. Raman Spectra of Single Crystal CuO. In: *Solid State Communications*. 1990, vol. 73, pp. 447–451. ISSN 0038-1098.

193. WAGNER, C.D., MUILENBERG, G.E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in x-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979, 261 p.

194. MEYER, B.K., POLITY, A., REPPIN, D., BECKER, M., HERING, P., KLAR, P.J., SANDER, T., REINDL, C., BENZ, J., EICKHOFF, M., HEILIGER, C., HEINEMANN, M., BLÄSING, J., KROST, A., SHOKOVETS, S., MÜLLER, C., RONNING, C. Binary Copper Oxide Semiconductors: From Materials towards Devices. In: *physica status solidi (b)*. 2012, vol. 249, pp. 1487–1509. ISSN 0370-1972.

195. KORZHAVYI, P.A., JOHANSSON, B. *Literature Review on the Properties of Cuprous Oxide Cu<sub>2</sub>O and the Process of Copper Oxidation*; Sweden, 2011, 41 p.

196. WELLS, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*; 5th ed.; Oxford Clarendon Press, 1984. ISBN 019855-3706.

197. MOSKALENKO, S. Exciton Absorption of Light in a Cu<sub>2</sub>O Crystal 1. Absence of Constant External Fields. In: *Sov. Phys.: Solid State*. 1961, vol. 2, pp. 1587–1596.

198. CHRZANOWSKI, J., IRWIN, J.C. Raman Scattering from Cupric Oxide. In: *Solid State Communications*. 1989, vol. 70, pp. 11–14. ISSN 0038-1098.

199. ÅSBRINK, S., NORRBY, L.J. A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional e.s.d.'s. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1970, vol. 26, pp. 8–15. ISSN 0567-7408.

200. ZHANG, Q., ZHANG, K., XU, D., YANG, G., HUANG, H., NIE, F., LIU, C., YANG, S. CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications. In: *Progress in Materials Science*. 2014, vol. 60, pp. 208–337. ISSN 0079-6425.
201. TSUNEKAWA, S., FUKUDA, T., KASUYA, A. Blue Shift in Ultraviolet Absorption Spectra of Monodisperse CeO<sub>2-x</sub> Nanoparticles. In: *Journal of Applied Physics*. 2000, vol. 87, pp. 1318–1321. ISSN 0021-8979.
202. MOSS, T.S. *Optical Properties of Semiconductors*; Butterworth: London, 1959, 289 p.
203. RAJESH, K.R., MENON, C.S. Electrical and Optical Properties of Vacuum Deposited MnPc Thin Films. In: *The European Physical Journal B*. 2005, vol. 47, pp. 171–176. ISSN 1434-6028.
204. YANG, J., MELDRUM, F.C., FENDLER, J.H. Epitaxial Growth of Size-Quantized Cadmium Sulfide Crystals Under Arachidic Acid Monolayers. In: *The Journal of Physical Chemistry*. 1995, vol. 99, pp. 5500–5504. ISSN 0022-3654.
205. WOOTEN, F. *Optical Properties of Solids*; Academic Press: New York, NY, 1972, 270 p.
206. BALAMURUGAN, B., ARUNA, I., MEHTA, B.R., SHIVAPRASAD, S.M. Size-Dependent Conductivity-Type Inversion in Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles. In: *Physical Review B*. 2004, vol. 69, pp. 165419. ISSN 1098-0121.
207. LAW, C.K. Resonance Response of the Quantum Vacuum to an Oscillating Boundary. In: *Physical Review Letters*. 1994, vol. 73, pp. 1931–1934. ISSN 0031-9007.
208. WILSON, R., SIMION, C., BLACKMAN, C., CARMALT, C., STANOIU, A., DI MAGGIO, F., COVINGTON, J. The Effect of Film Thickness on the Gas Sensing Properties of Ultra-Thin TiO<sub>2</sub> Films Deposited by Atomic Layer Deposition. In: *Sensors*. 2018, vol. 18, pp. 735. ISSN 1424-8220.
209. 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 TiO<sub>2</sub> Coating on Cheap, Light-Weight, Flexible Polycarbonate Substrates. In: *Applied Surface Science*. 2018, vol. 458, pp. 917–923. ISSN 0169-4332.
210. BARSAN, N., SCHWEIZER-BERBERICH, M., GÖPEL, W. Fundamental and Practical Aspects in the Design of Nanoscaled SnO<sub>2</sub> Gas Sensors: A Status Report. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999, vol. 365, pp. 287–304. ISSN 0937-0633.

211. 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.
212. BARSAN, N., WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. In: *Journal of Electroceramics*. 2001, vol. 7, pp. 143–167. ISSN 1573-8663.
213. LUPAN, O., POSTICA, V., ABABII, N., HOPPE, M., CRETU, V., TIGINYANU, I., SONTEA, V., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B., ADELUNG, R. Influence of CuO Nanostructures Morphology on Hydrogen Gas Sensing Performances. In: *Microelectronic Engineering*. 2016, vol. 164, pp. 63–70. ISSN 0167-9317.
214. CHOI, Y.-H., KIM, D.-H., HONG, S.-H., HONG, K.S. H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Sensing Characteristics of Mesoporous P-Type CuO Films Prepared via a Novel Precursor-Based Ink Solution Route. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 178, pp. 395–403. ISSN 0925-4005.
215. LEE, H.-J., JEONG, S.-Y., CHO, C.R., PARK, C.H. Study of Diluted Magnetic Semiconductor: Co-Doped ZnO. In: *Applied Physics Letters*. 2002, vol. 81, pp. 4020–4022. ISSN 0003-6951.
216. MORGAN, B.J., WATSON, G.W. Intrinsic N-Type Defect Formation in TiO<sub>2</sub>: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+ U Calculations. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, vol. 114, pp. 2321–2328. ISSN 1932-7447.
217. CHANG, S. Oxygen Chemisorption on Tin Oxide: Correlation between Electrical Conductivity and EPR Measurements. In: *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1980, vol. 17, pp. 366–369. ISSN 0022-5355.
218. SAHAY, P.P., TEWARI, S., JHA, S., Shamsuddin, M. Sprayed ZnO Thin Films for Ethanol Sensors. In: *Journal of Materials Science*. 2005, vol. 40, pp. 4791–4793. ISSN 0022-2461.
219. HWANG, I.-S., CHOI, J.-K., KIM, S.-J., DONG, K.-Y., KWON, J.-H., JU, B.-K., LEE, J.-H. Enhanced H<sub>2</sub>S Sensing Characteristics of SnO<sub>2</sub> Nanowires Functionalized with CuO. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 142, pp. 105–110. ISSN 0925-4005.
220. CHEN, Y., YU, L., FENG, D., ZHUO, M., ZHANG, M., ZHANG, E., XU, Z., LI, Q., WANG, T. Superior Ethanol-Sensing Properties Based on Ni-Doped SnO<sub>2</sub> p–n Heterojunction Hollow Spheres. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 166–167, pp. 61–67. ISSN 0925-4005.
221. LIU, L., LI, S., ZHUANG, J., WANG, L., ZHANG, J., LI, H., LIU, Z., HAN, Y., JIANG,

- X., ZHANG, P. Improved Selective Acetone Sensing Properties of Co-Doped ZnO Nanofibers by Electrospinning. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 155, pp. 782–788. ISSN 0925-4005.
222. KATOCH, A., CHOI, S.-W., KIM, H.W., KIM, S.S. Highly Sensitive and Selective H<sub>2</sub> Sensing by ZnO Nanofibers and the Underlying Sensing Mechanism. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2015, vol. 286, pp. 229–235. ISSN 0304-3894.
223. SIEMONS, M., SIMON, U. Preparation and Gas Sensing Properties of Nanocrystalline La-Doped CoTiO<sub>3</sub>. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, vol. 120, pp. 110–118. ISSN 0925-4005.
224. SAHAI, A., GOSWAMI, N., KAUSHIK, S.D., TRIPATHI, S. Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO Nanoparticles: Novel Synthesis by Exploding Wire Technique and Extensive Characterization. In: *Applied Surface Science*. 2016, vol. 390, pp. 974–983. ISSN 0169-4332.
225. WILLETS, K.A., VAN DUYNÉ, R.P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. In: *Annual Review of Physical Chemistry*. 2007, vol. 58, pp. 267–297. ISSN 0066-426X.
226. FERRARO, J.R., NAKAMOTO, K. Basic Theory. In *Introductory Raman Spectroscopy*; FERRARO, J.R., NAKAMOTO, K.B.T.-I.R.S., Eds.; Elsevier: Boston, 1994,; pp. 1–94 ISBN 978-0-12-253990-9.
227. POSTICA, V., VAHL, A., MAGARIU, N., TERASA, M.-I., HOPPE, M., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUPOURÉ, 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.
228. ACHARYYA, D., HUANG, K.Y., CHATTOPADHYAY, P.P., HO, M.S., FECHT, H.-J., BHATTACHARYYA, P. Hybrid 3D Structures of ZnO Nanoflowers and PdO Nanoparticles as a Highly Selective Methanol Sensor. In: *The Analyst*. 2016, vol. 141, pp. 2977–2989. ISSN 0003-2654.
229. LEE, Y.T., LEE, J.M., KIM, Y.J., JOE, J.H., LEE, W. Hydrogen Gas Sensing Properties of PdO Thin Films with Nano-Sized Cracks. In: *Nanotechnology*. 2010, vol. 21, pp. 165503. ISSN 0957-4484.
230. CHIANG, Y.-J., LI, K.-C., LIN, Y.-C., PAN, F.-M. A Mechanistic Study of Hydrogen Gas Sensing by PdO Nanoflake Thin Films at Temperatures below 250 °C. In: *Physical*

*Chemistry Chemical Physics*. 2015, vol. 17, pp. 3039–3049. ISSN 1463-9076.

231. CHANG, C.-M., HON, M.-H., LEU, I.-C. Outstanding H<sub>2</sub> Sensing Performance of Pd Nanoparticle-Decorated ZnO Nanorod Arrays and the Temperature-Dependent Sensing Mechanisms. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013, vol. 5, pp. 135–143. ISSN 1944-8244.

232. ANNANOUCHE, F.E., HADDI, Z., LING, M., DI MAGGIO, F., VALLEJOS, S., VILIC, T., ZHU, Y., SHUJAH, T., UMEK, P., BITTENCOURT, C., BLACKMAN, C., LLOBET, E. Aerosol-Assisted CVD-Grown PdO Nanoparticle-Decorated Tungsten Oxide Nanoneedles Extremely Sensitive and Selective to Hydrogen. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, vol. 8, pp. 10413–10421. ISSN 1944-8244.

233. KANETI, Y. V., ZAKARIA, Q.M.D., ZHANG, Z., CHEN, C., YUE, J., LIU, M., JIANG, X., YU, A. Solvothermal Synthesis of ZnO-Decorated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods with Highly Enhanced Gas-Sensing Performance toward n-Butanol. In: *J. Mater. Chem. A*. 2014, vol. 2, pp. 13283–13292.

234. LIU, X., CHEN, N., XING, X., LI, Y., XIAO, X., WANG, Y., DJERDJ, I. A High-Performance n-Butanol Gas Sensor Based on ZnO Nanoparticles Synthesized by a Low-Temperature Solvothermal Route. In: *RSC Advances*. 2015, vol. 5, pp. 54372–54378. ISSN 2046-2069.

235. 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.

236. TERSOFF, J., HAMANN, D.R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review B*. 1985, vol. 31, pp. 805–813. ISSN 0163-1829.

237. DEBBICHI, L., MARCO DE LUCAS, M.C., PIERSON, J.F., KRÜGER, P. Vibrational Properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, vol. 116, pp. 10232–10237. ISSN 1932-7447.

238. ELLIOTT, R.J. Symmetry of Excitons in Cu<sub>2</sub>O. In: *Physical Review*. 1961, vol. 124, pp. 340–345. ISSN 0031-899X.

239. KLICHE, G., POPOVIC, Z. V Far-Infrared Spectroscopic Investigations on CuO. In: *Physical Review B*. 1990, vol. 42, pp. 10060–10066. ISSN 0163-1829.

240. BARSAN, N., SIMION, C., HEINE, T., POKHREL, S., WEIMAR, U. Modeling of Sensing and Transduction for P-Type Semiconducting Metal Oxide Based Gas Sensors. In:



*Journal of Electroceramics*. 2010, vol. 25, pp. 11–19. ISSN 1385-3449.

241. WAN, X., WANG, J., ZHU, L., TANG, J. Gas Sensing Properties of Cu<sub>2</sub>O and Its Particle Size and Morphology-Dependent Gas-Detection Sensitivity. In: *J. Mater. Chem. A*. 2014, vol. 2, pp. 13641–13647. ISSN 2050-7488.

242. QIN, L., XU, J., DONG, X., PAN, Q., CHENG, Z., XIANG, Q., LI, F. The Template-Free Synthesis of Square-Shaped SnO<sub>2</sub> Nanowires: The Temperature Effect and Acetone Gas Sensors. In: *Nanotechnology*. 2008, vol. 19, pp. 185705. ISSN 0957-4484.

243. HIEN, V.X., MINH, N.H., SON, D.T., NGHI, N.T., PHUOC, L.H., KHOA, C.T., VUONG, D.D., CHIEN, N.D., HEO, Y.-W. Acetone Sensing Properties of CuO Nanowalls Synthesized via Oxidation of Cu Foil in Aqueous NH<sub>4</sub>OH. In: *Vacuum*. 2018, vol. 150, pp. 129–135. ISSN 0042-207X.

244. SADEGHIAN LEMRASKI, M., NADIMI, E. Acetone Gas Sensing Mechanism on Zinc Oxide Surfaces: A First Principles Calculation. In: *Surface Science*. 2017, vol. 657, pp. 96–103. ISSN 0039-6028.

245. XIANG, L., GUO, J., WU, C., CAI, M., ZHOU, X., ZHANG, N. A Brief Review on the Growth Mechanism of CuO Nanowires via Thermal Oxidation. In: *Journal of Materials Research*. 2018, vol. 33, pp. 2264–2280. ISSN 0884-2914.

246. MOLITON, A. Electron transport proprieties. In *Optoelectronics of Molecules and Polymers*; New York, NY : Springer-Verlag New York, 2006,; p. 133 ISBN 978-0-387-25103-5.

247. SAJJAD, R.N., CHERN, W., HOYT, J.L., ANTONIADIS, D.A. Trap Assisted Tunneling and Its Effect on Subthreshold Swing of Tunnel FETs. In: *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016, vol. 63, pp. 4380–4387. ISSN 0018-9383.

248. KIM, D.H., SHIM, Y.-S., JEON, J.-M., JEONG, H.Y., PARK, S.S., KIM, Y.-W., KIM, J.-S., LEE, J.-H., JANG, H.W. Vertically Ordered Hematite Nanotube Array as an Ultrasensitive and Rapid Response Acetone Sensor. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, vol. 6, pp. 14779–14784. ISSN 1944-8244.

249. NERLE, U. Thermal Oxidation of Copper for Favorable Formation of Cupric Oxide (CuO) Semiconductor. In: *IOSR Journal of Applied Physics*. 2013, vol. 5, pp. 01–07. ISSN 2278-4861.

250. CHOUDHARY, S., SARMA, J.V.N., PANDE, S., ABABOU-GIRARD, S., TURBAN, P., LEPINE, B., GANGOPADHYAY, S. Oxidation Mechanism of Thin Cu Films: A Gateway towards the Formation of Single Oxide Phase. In: *AIP Advances*. 2018, vol. 8, pp. 055114. ISSN 2158-3226.

251. BIESINGER, M.C. Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra. In: *Surface and Interface Analysis*. 2017, vol. 49, pp. 1325–1334. ISSN 0142-2421.
252. MCGRATH, M.J., SCANAILL, C.N. Sensing and Sensor Fundamentals. In *Sensor Technologies*; Apress: Berkeley, CA, 2013, pp. 15–50.
253. SYSOEV, V. V., GOSCHNICK, J., SCHNEIDER, T., STRELCOV, E., KOLMAKOV, A. A Gradient Microarray Electronic Nose Based on Percolating SnO<sub>2</sub> Nanowire Sensing Elements. In: *Nano Letters*. 2007, vol. 7, pp. 3182–3188. ISSN 1530-6984.
254. VOLANTI, D.P., FELIX, A.A., SUMAN, P.H., LONGO, E., VARELA, J.A., ORLANDI, M.O. Monitoring a CuO Gas Sensor at Work: An Advanced in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Study. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, vol. 17, pp. 18761–18767. ISSN 1463-9076.
255. KIM, J.Y., RODRIGUEZ, J.A., HANSON, J.C., FRENKEL, A.I., LEE, P.L. Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>:H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2003, vol. 125, pp. 10684–10692. ISSN 0002-7863.
256. GALSTYAN, V., POLI, N., COMINI, E. Highly Sensitive and Selective H<sub>2</sub>S Chemical Sensor Based on ZnO Nanomaterial. In: *Applied Sciences*. 2019, vol. 9, pp. 1167. ISSN 2076-3417.
257. LEE, J.-H., PARK, B.-O. Characteristics of Al-Doped ZnO Thin Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of Al Doping and an Annealing Treatment. In: *Materials Science and Engineering: B*. 2004, vol. 106, pp. 242–245. ISSN 0921-5107.
258. SAHAY, P.P., NATH, R.K. Al-Doped ZnO Thin Films as Methanol Sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, vol. 134, pp. 654–659. ISSN 0925-4005.
259. CUSCÓ, R., ALARCÓN-LLADÓ, E., IBÁÑEZ, J., ARTÚS, L., JIMÉNEZ, J., WANG, B., CALLAHAN, M.J. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO. In: *Physical Review B*. 2007, vol. 75, pp. 165202. ISSN 1098-0121.
260. FIGUEIREDO, V., ELANGOVA, E., GONÇALVES, G., FRANCO, N., ALVES, E., PARK, S.H.K., MARTINS, R., FORTUNATO, E. Electrical, Structural and Optical Characterization of Copper Oxide Thin Films as a Function of Post Annealing Temperature. In: *physica status solidi (a)*. 2009, vol. 206, pp. 2143–2148. ISSN 1862-6300.
261. DOBROZHAN, O., OPANASYUK, A., KOLESNYK, M., DEMYDENKO, M., CHEONG, H. Substructural Investigations, Raman, and FTIR Spectroscopies of Nanocrystalline ZnO Films Deposited by Pulsed Spray Pyrolysis. In: *physica status solidi (a)*. 2015, vol. 212, pp. 2915–2921. ISSN 1862-6300.

262. GRÖTTRUP, J., POSTICA, V., SMAZNA, D., HOPPE, M., KIDAS, V., MISHRA, Y.K., LUPAN, O., ADELUNG, R. UV Detection Properties of Hybrid ZnO Tetrapod 3-D Networks. In: *Vacuum*. 2017, vol. 146, pp. 492–500. ISSN 0042-207X.
263. ZHANG, D.H. Adsorption and Photodesorption of Oxygen on the Surface and Crystallite Interfaces of Sputtered ZnO Films. In: *Materials Chemistry and Physics*. 1996, vol. 45, pp. 248–252. ISSN 0254-0584.
264. WANG, Y., LÜ, Y., ZHAN, W., XIE, Z., KUANG, Q., ZHENG, L. Synthesis of Porous Cu<sub>2</sub>O/CuO Cages Using Cu-Based Metal–Organic Frameworks as Templates and Their Gas-Sensing Properties. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, vol. 3, pp. 12796–12803. ISSN 2050-7488.
265. ZHU, G., XI, C., XU, H., ZHENG, D., LIU, Y., XU, X., SHEN, X. Hierarchical NiO Hollow Microspheres Assembled from Nanosheet-Stacked Nanoparticles and Their Application in a Gas Sensor. In: *RSC Advances*. 2012, vol. 2, pp. 4236. ISSN 2046-2069.
266. DUA, V., SURWADE, S.P., AMMU, S., AGNIHOTRA, S.R., JAIN, S., ROBERTS, K.E., PARK, S., RUOFF, R.S., MANOHAR, S.K. All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, vol. 49, pp. 2154–2157. ISSN 1433-7851.
267. LI, J., LU, Y., YE, Q., CINKE, M., HAN, J., MEYYAPPAN, M. Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection. In: *Nano Letters*. 2003, vol. 3, pp. 929–933. ISSN 1530-6984.
268. GONG, H., HU, J.Q., WANG, J.H., ONG, C.H., ZHU, F.R. Nano-Crystalline Cu-Doped ZnO Thin Film Gas Sensor for CO. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, vol. 115, pp. 247–251. ISSN 0925-4005.
269. CHOI, Y.-H., KIM, D.-H., HONG, S.-H. P-Type Aliovalent Li(I) or Fe(III)-Doped CuO Hollow Spheres Self-Organized by Cationic Complex Ink Printing: Structural and Gas Sensing Characteristics. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, vol. 243, pp. 262–270. ISSN 0925-4005.
270. 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 0925-4005.
271. 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<sub>2</sub>O/CuO Cubes with Enhanced Gas Sensing Properties. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 188, pp. 533–539.

ISSN 0925-4005.

272. ABABII, N., POSTICA, V., HOPPE, M., ADELUNG, R., LUPAN, O., RAILEAN, S., PAUपोर्टÉ, T., VIANA, B. H<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of a ZnO/CuO and ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O Heterostructures. In Proceedings of the Oxide-based Materials and Devices VIII; Teherani, F.H., Look, D.C., Rogers, D.J., Eds.; SPIE, March 7 2017; Vol. 10105, p. 101052A.
273. GHANTI, E., NAGARAJAN, R. Synthesis of CuAl<sub>2</sub>(Acac)<sub>4</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>, Its Hydrolysis and Formation of Bulk CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from the Hydrolyzed Gels; a Case Study of Molecules to Materials. In: *Dalton Transactions*. 2010, vol. 39, pp. 6056. ISSN 1477-9226.
274. GOLUBKOV, A.W., FUCHS, D., WAGNER, J., WILTSCHE, H., STANGL, C., FAULER, G., VOITIC, G., THALER, A., HACKER, V. Thermal-Runaway Experiments on Consumer Li-Ion Batteries with Metal-Oxide and Olivin-Type Cathodes. In: *RSC Adv.* 2014, vol. 4, pp. 3633–3642. ISSN 2046-2069.
275. METZGER, M., STREHLE, B., SOLCHENBACH, S., GASTEIGER, H.A. Origin of H<sub>2</sub> Evolution in LIBs: H<sub>2</sub>O Reduction vs. Electrolyte Oxidation. In: *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, vol. 163, pp. A798–A809. ISSN 0013-4651.
276. MATEEV, V., MARINOVA, I., KARTUNOV, Z. Gas Leakage Source Detection for Li-Ion Batteries by Distributed Sensor Array. In: *Sensors*. 2019, vol. 19, pp. 2900. ISSN 1424-8220.
277. WENGER, M., WALLER, R., LORENTZ, V.R.H., MARZ, M., HEROLD, M. Investigation of Gas Sensing in Large Lithium-Ion Battery Systems for Early Fault Detection and Safety Improvement. In Proceedings of the IECON 2014 - 40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society; IEEE, October 2014; pp. 5654–5659.
278. HOPPE, M., LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -Functionalized Zinc Oxide Microstructures for Highly Selective Hydrogen Gas Sensing Applications. In: *physica status solidi (a)*. 2018, vol. 215, pp. 1700772. ISSN 1862-6300.
279. DHAK, D., PRAMANIK, P. Particle Size Comparison of Soft-Chemically Prepared Transition Metal (Co, Ni, Cu, Zn) Aluminate Spinel. In: *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, vol. 89, pp. 1014–1021. ISSN 0002-7820.
280. KIM, H.-R., CHOI, K.-I., KIM, K.-M., KIM, I.-D., CAO, G., LEE, J.-H. Ultra-Fast Responding and Recovering C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Sensors Using SnO<sub>2</sub> Hollow Spheres Prepared and Activated by Ni Templates. In: *Chemical Communications*. 2010, vol. 46, pp. 5061. ISSN 1359-7345.
281. LUPAN, O., CHOW, L., CHAI, G. A Single ZnO Tetrapod-Based Sensor. In: *Sensors*

*and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 141, pp. 511–517. ISSN 0925-4005.

282. BERSANI, M., GUPTA, K., MISHRA, A.K., LANZA, R., TAYLOR, S.F.R., ISLAM, H.-U., HOLLINGSWORTH, N., HARDACRE, C., DE LEEUW, N.H., DARR, J.A. Combined EXAFS, XRD, DRIFTS, and DFT Study of Nano Copper-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. In: *ACS Catalysis*. 2016, vol. 6, pp. 5823–5833. ISSN 2155-5435.

283. SADEK, A.Z., PARTRIDGE, J.G., MCCULLOCH, D.G., LI, Y.X., YU, X.F., WLODARSKI, W., KALANTAR-ZADEH, K. Nanoporous TiO<sub>2</sub> Thin Film Based Conductometric H<sub>2</sub> Sensor. In: *Thin Solid Films*. 2009, vol. 518, pp. 1294–1298. ISSN 0040-6090.

284. KIM, H.-S., MOON, W.-T., JUN, Y.-K., HONG, S.-H. High H<sub>2</sub> Sensing Performance in Hydrogen Trititanate-Derived TiO<sub>2</sub>. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, vol. 120, pp. 63–68. ISSN 0925-4005.

285. ŞENNIK, E., ALEV, O., ÖZTÜRK, Z.Z. The Effect of Pd on the H<sub>2</sub> and VOC Sensing Properties of TiO<sub>2</sub> Nanorods. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 229, pp. 692–700. ISSN 0925-4005.

286. HAZRA, A., DAS, S., KANUNGO, J., SARKAR, C.K., BASU, S. Studies on a Resistive Gas Sensor Based on Sol–Gel Grown Nanocrystalline p-TiO<sub>2</sub> Thin Film for Fast Hydrogen Detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 183, pp. 87–95. ISSN 0925-4005.

287. MIYAZAKI, H., HYODO, T., SHIMIZU, Y., EGASHIRA, M. Hydrogen-Sensing Properties of Anodically Oxidized TiO<sub>2</sub> Film Sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, vol. 108, pp. 467–472. ISSN 0925-4005.

288. LU, C., CHEN, Z. High-Temperature Resistive Hydrogen Sensor Based on Thin Nanoporous Rutile TiO<sub>2</sub> Film on Anodic Aluminum Oxide. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 140, pp. 109–115. ISSN 0925-4005.

289. MOON, J., KEMELL, M., KUKKOLA, J., PUNKKINEN, R., HEDMAN, H.-P., SUOMINEN, A., MÄKILÄ, E., TENHO, M., TUOMINEN, A., KIM, H. Gas Sensor Using Anodic TiO<sub>2</sub> Thin Film for Monitoring Hydrogen. In: *Procedia Engineering*. 2012, vol. 47, pp. 791–794. ISSN 1877-7058.

290. BHOWMIK, B., BHATTACHARYYA, P. Highly Stable Low Temperature Alcohol Sensor Based on Hydrothermally Grown Tetragonal Titania Nanorods. In: *RSC Advances*. 2015, vol. 5, pp. 82159–82168. ISSN 2046-2069.

291. LI, X., LI, X., CHEN, N., LI, X., ZHANG, J., YU, J., WANG, J., TANG, Z. CuO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowire Based Chemical Gas Sensors. In: *Journal of Nanomaterials*. 2014, vol.

2014, pp. 1–7. ISSN 1687-4110.

292. HOA, N.D., VAN QUY, N., JUNG, H., KIM, D., KIM, H., HONG, S.-K. Synthesis of Porous CuO Nanowires and Its Application to Hydrogen Detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 146, pp. 266–272. ISSN 0925-4005.

293. ŞIŞMAN, O., KILINÇ, N., ÖZTÜRK, Z.Z. H<sub>2</sub> Sensing Properties of Cu<sub>2</sub>O Nanowires on Glass Substrate. In: *Procedia Engineering*. 2015, vol. 120, pp. 1170–1174. ISSN 1877-7058.

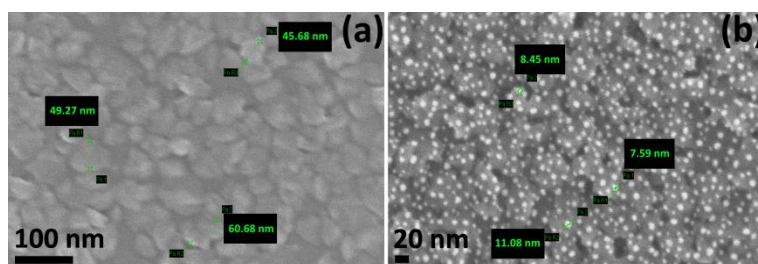
294. UMAR, A., LEE, J.-H., KUMAR, R., AL-DOSSARY, O., IBRAHIM, A.A., BASKOUTAS, S. Development of Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensor Based on Lance-Shaped CuO Nanostructures. In: *Materials & Design*. 2016, vol. 105, pp. 16–24. ISSN 0264-1275.

295. RAKSA, P., GARDCHAREON, A., CHAIRUANGSRI, T., MANGKORNTONG, P., MANGKORNTONG, N., CHOOPUN, S. Ethanol Sensing Properties of CuO Nanowires Prepared by an Oxidation Reaction. In: *Ceramics International*. 2009, vol. 35, pp. 649–652. ISSN 0272-8842.

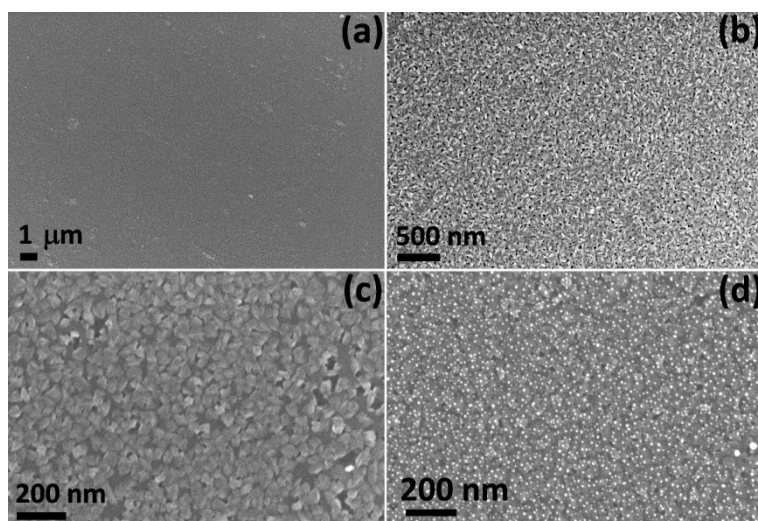
296. PARMAR, M., BHATIA, R., PRASAD, V., RAJANNA, K. Ethanol Sensing Using CuO/MWNT Thin Film. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 158, pp. 229–234. ISSN 0925-4005.

297. HSUEH, H.T., CHANG, S.J., HUNG, F.Y., WENG, W.Y., HSU, C.L., HSUEH, T.J., LIN, S.S., DAI, B.T. Ethanol Gas Sensor of Crabwise CuO Nanowires Prepared on Glass Substrate. In: *Journal of The Electrochemical Society*. 2011, vol. 158, pp. J106. ISSN 0013-4651.

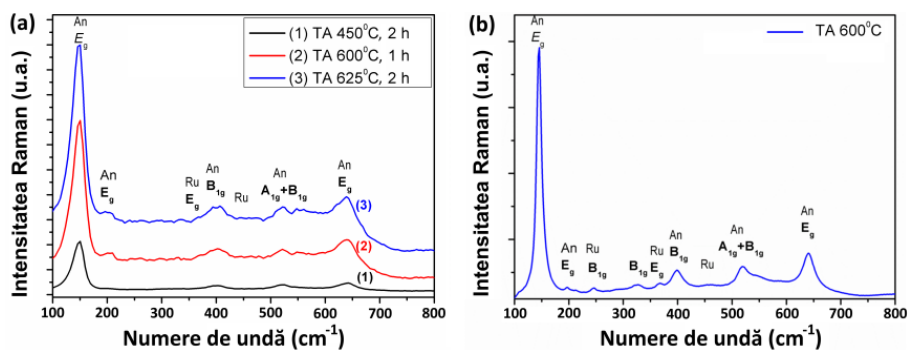
**ANEXA 1. Proprietățile morfologice, structurale și senzoriale ale peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin metoda depunerii straturilor atomice și pulverizare nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile**



**Fig. A1.1. Imagini SEM ale peliculelor de TiO<sub>2</sub>: (a) măsurarea mărimii dimensiunilor granulelor pure (a) și (b) funcționalizate cu Au (22,7 at% Au) cu măsurarea diametrului particulelor**



**Fig. A1.2. Imaginile SEM a peliculelor de TiO<sub>2</sub> (TA450); la mărire joasă (a) și la mărire înaltă (b). Imagini SEM ale peliculelor tratate RTA450 timp de 120 s: (c) pure și (d) funcționalizate cu Au**



**Fig. A1.3. Spectrele micro-Raman ale peliculelor de TiO<sub>2</sub> cu grosimea de 40 nm obținute prin: (a) depunera straturilor atomice; și (b) pulverizare**

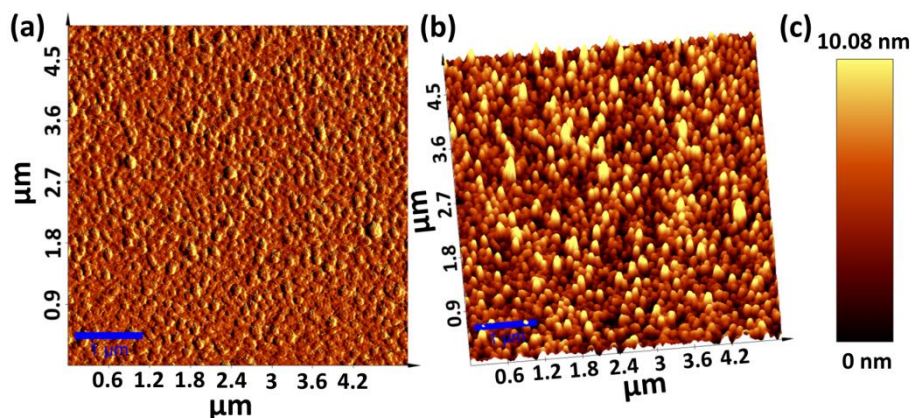


Fig. A1.4. Scanarea suprafeței prin AFM în modul de tapping: (a) Imaginea în amplitudine a peliculei de  $\text{TiO}_2$  tratată la  $625^\circ\text{C}$  timp de 2 ore (bara de scară este de  $1\ \mu\text{m}$ ); (b) Imagine topografică 3D; (c) Bara de scară de înălțime a imaginii topografice din proba depusă

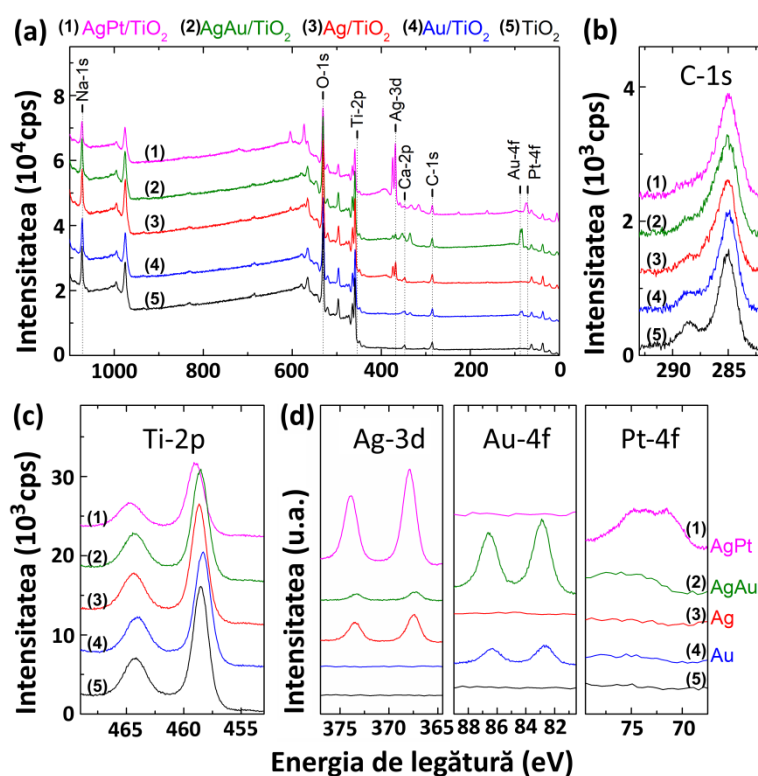


Fig. A1.5. Spectre XPS ale peliculelor de  $\text{TiO}_2$  funcționalizate cu nanoparticule din Ag-Pt (curba - 1), nanoparticule din Ag-Au (curba - 2), nanoparticule din Ag (curba - 3), nanoparticule din Au (curba - 4) și pelicule ultra-subtire de  $\text{TiO}_2$  nefuncționalizate (curba - 5); (a) spectre de ansamblu; (b) spectre de înaltă rezoluție ale liniei C-1s; (c) spectre de înaltă rezoluție ale liniilor Ti-2p; (d) spectre detaliate ale metalelor nobile corespunzătoare nanoparticulelor



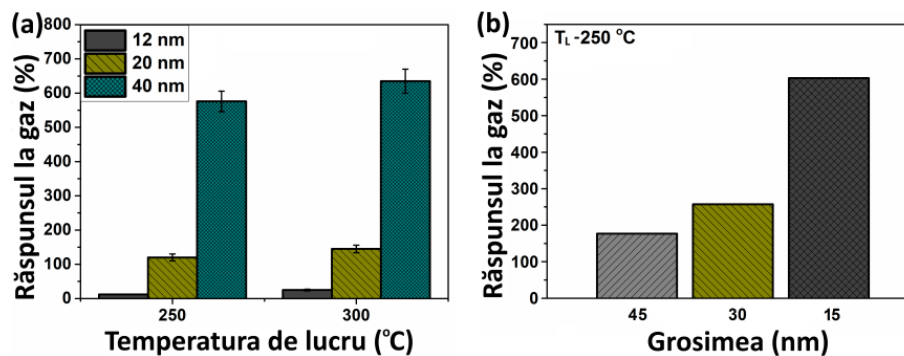


Fig. A1.6. (a) Comparația directă a răspunsului la H<sub>2</sub> gaz pentru diferite grosimi ale peliculelor ultra-subțiri nano-structurate de TiO<sub>2</sub> obținute prin: (a) pulverizare; și (b) depunerea straturilor atomice

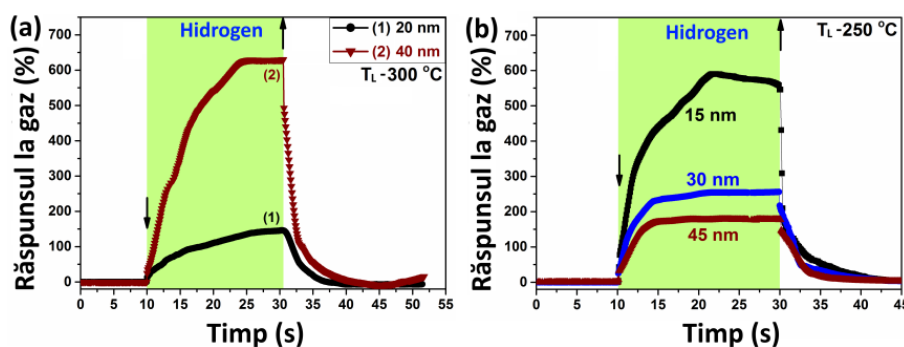


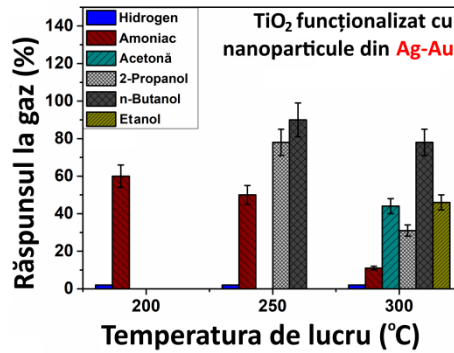
Fig. A1.7. Răspunsurile dinamice la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz în dependență de grosimea peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub>: (a) pulverizare; și (b) depunerea straturilor atomice.

Tabelul A1.1. Timpii de răspuns/recuperare la temperaturi diferite de lucru pentru TiO<sub>2</sub> pulverizat

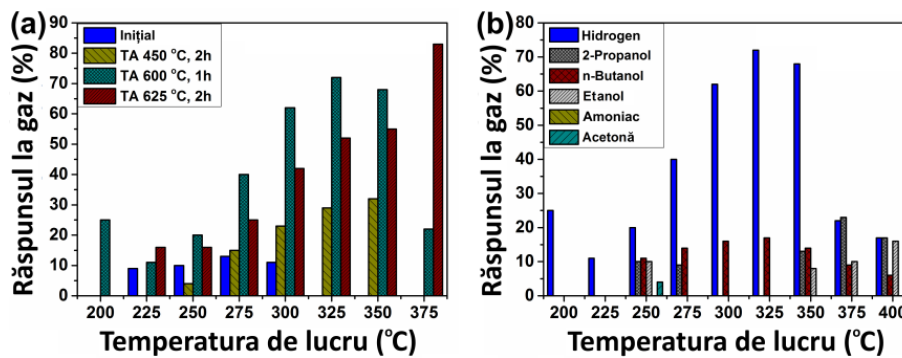
Proba	Temperatura de lucru, °C	Timpul de răspuns	Timpul de recuperare
TiO <sub>2</sub> pulverizat, 20 nm	250	3.6 s	~ 2.7 s
TiO <sub>2</sub> pulverizat, 40 nm	250	15.4 s	~ 3.9 s
TiO <sub>2</sub> pulverizat, 20 nm	300	14 s	~ 3.9 s
TiO <sub>2</sub> pulverizat, 40 nm	300	11 s	~ 3.8 s

Tabelul A1.2. Timpii de răspuns și recuperare a dispozitivelor pe baza peliculelor de TiO<sub>2</sub> ALD la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz

Peliculă de TiO <sub>2</sub> (temperatura de lucru 250 °C)	15 nm	15 nm+Au	30 nm	30 nm+Au	45 nm	45 nm + Au
Timpul de răspuns (s)	9	0.6	6	1.1	5	0.2
Timpul de recuperare (s)	5	4	7	7.3	8	2



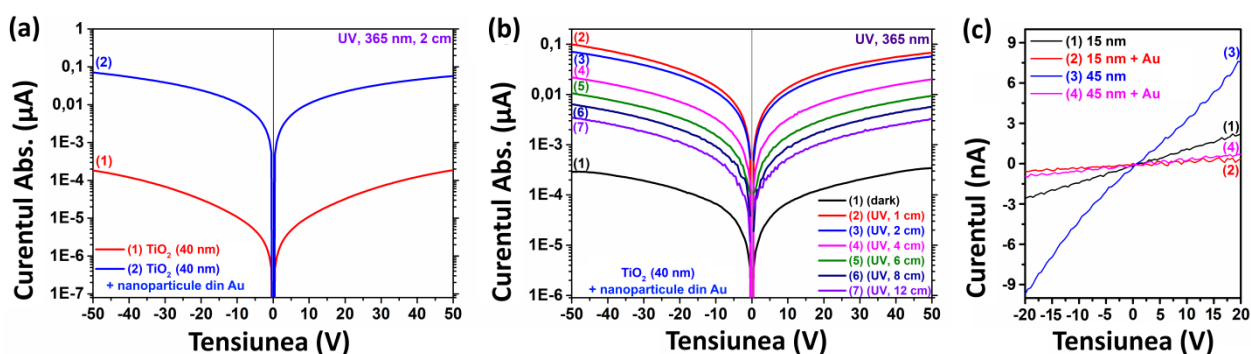
**Fig. A1.8.** Răspunsul față de temperatura de lucru a peliculelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> tratate termic la 600 °C în aer (grosimea de 20 nm) și funcționalizate cu nanoparticule din aliaj de Ag-Au



**Fig. A1.9.** Răspunsul față de temperatura de lucru a peliculelor de TiO<sub>2</sub> cu grosimea de 15 nm și funcționalizate cu Au la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz: (a) ne-tratate și tratate termic TA la 450 °C, 600 °C și 625 °C pentru 2, 1 și, respectiv, 2 ore; (b) tratate termic TA la 600 °C la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz, diferiți COV și NH<sub>3</sub> (100 ppm)

**Tabelul A1.3. Comparația senzorilor raportați cu răspuns la hidrogen.**

Structura, morfologia și proprietățile materialului de detectare	H <sub>2</sub> conc. (ppm)	Răspunsul ( $I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}}$ ), ( $R_{\text{aer}}/R_{\text{gaz}}$ ) or (%)	Temperatura de lucru (°C)	Timpul de răspuns $\tau_r$ (s)	Timpul de recuperare $\tau_d$ (s)	Anul publicării
Pelicle de TiO <sub>2</sub> formate prin oxidare termică [63]	10000	$2 \cdot 10^2$	300	7	50	2005
Pelicle subțiri nanoporoase de TiO <sub>2</sub> [283]	10000	1.24	225	-	-	2009
TiO <sub>2</sub> derivat din trititanat [284]	10000	3.3	500	53	-	2006
Pelicle ultra-subțiri de TiO <sub>2</sub> prin depunere ALD [30]	100	600	250	0.6	4	2018
Nanoroduri de TiO <sub>2</sub> modificate cu Paladiu [285]	1000	31	200	-	-	2016
Pelicle subțiri nanocristaline de p-TiO <sub>2</sub> [286]	10000	28.5	150	2.4	34.6	2013
Pelicle subțiri poroase de TiO <sub>2</sub> [287]	8000	2.8	250	-	-	2004
Pelicle subțiri de TiO <sub>2</sub> [288]	50	50	500	5	3	2009
Pelicle subțiri anodice de TiO <sub>2</sub> [289]	100	250	200	-	-	2012
Pelicle ultra-subțiri pulverizate de TiO <sub>2</sub>	100	~ 650	300	11	3.8	Lucrarea dată



**Fig. A1.10. (a) Caracteristicile curent-tensiune ale peliclelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> pulverizate (40 nm) (curba 1) și TiO<sub>2</sub> (grosimea 40 nm) + nanoparticule din Au (curba 2) tratate termic la 600 °C în aer; (b) Caracteristicile curent-tensiune ale peliclelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> pulverizate (grosimea 40 nm) + nanoparticule din Au, tratate termic la 600 °C în aer măsurate la întuneric și sub iradiere UV la distanțe diferite la temperatura camerei. (c) Caracteristicile volt-amperice ale peliclelor ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> obținute prin depunerea straturilor atomice cu grosimi diferite**

ANEXA 2. Proprietățile structurale și senzoriale ale heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O și funcționalizarea lor

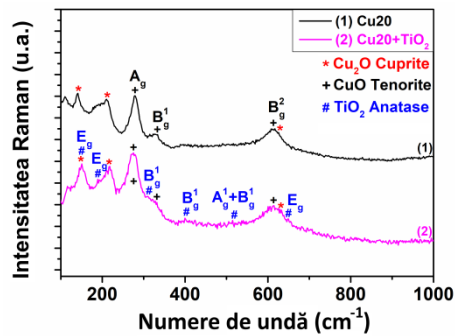


Fig. A2.1. Compararea spectrelor Micro-Raman pentru: grosimea 20 nm - CuO/Cu<sub>2</sub>O cu TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate termic la 420 °C timp de 30 min în aer

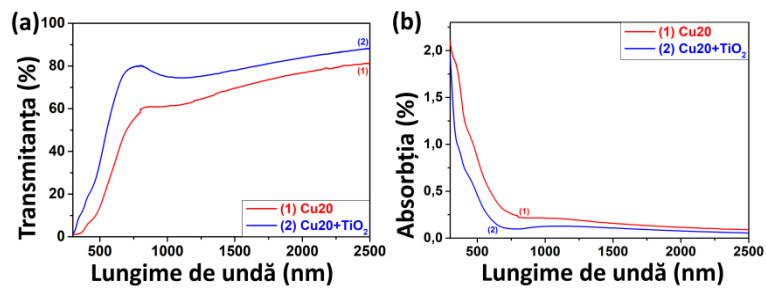


Fig. A2.2. (a) Spectre de transmisie ale heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm tratate termic la 420 °C, timp de 0,5 ore. (b) Caracteristica de absorbție în apropierea marginii UV față de lungimea de undă pentru aceleași heterostructuri prezentate în (a)

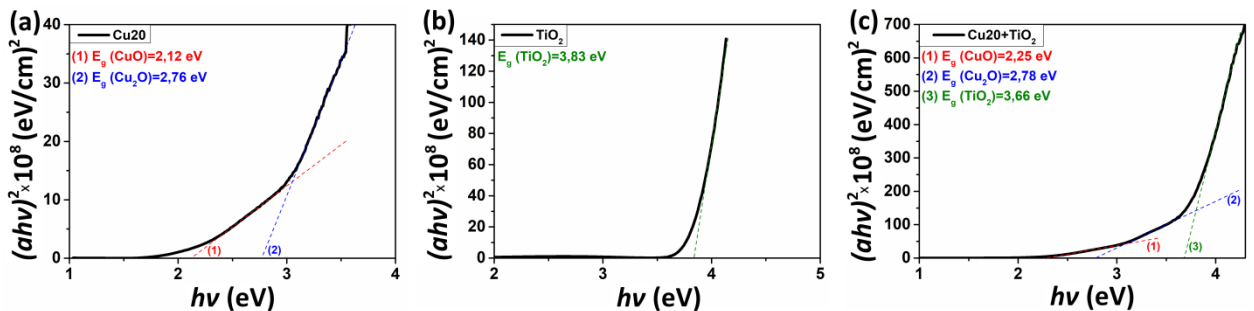


Fig. A2.3. Caracteristicile  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  pentru oxizii semiconductori: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O; (b) TiO<sub>2</sub>; și (c) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O

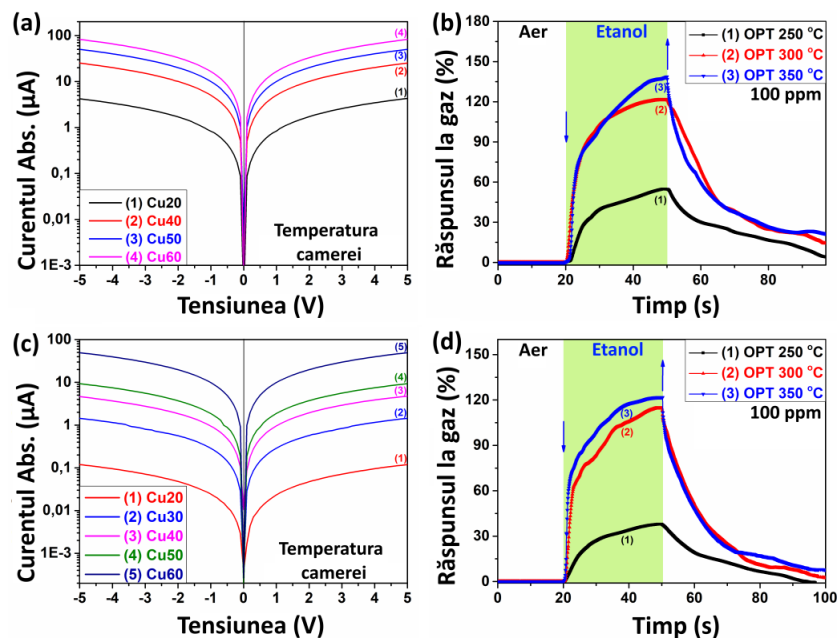


Fig. A2.4. (a) Caracteristica curent-tensiune a probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20, Cu40, Cu50 și Cu60), măsurate la temperatura camerei; (b) Răspunsul dinamic la vapori de etanol al probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20); (c) Caracteristica curent-tensiune la temperatura camerei; (d) Răspunsul dinamic la vapori de etanol al probelor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20)

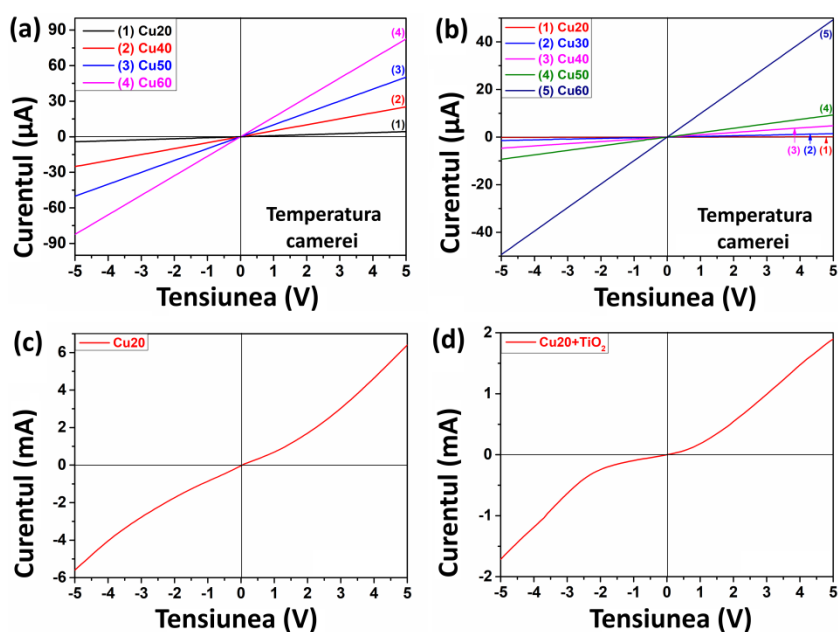


Fig. A2.5. Caracteristicile curent-tensiune ale probelor: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20, Cu40, Cu50 și Cu60) și (b) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20, Cu30, Cu40, Cu50 și Cu60), măsurate la temperatura camerei; (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20) și (d) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20), măsurată la temperatura de lucru de 350 °C

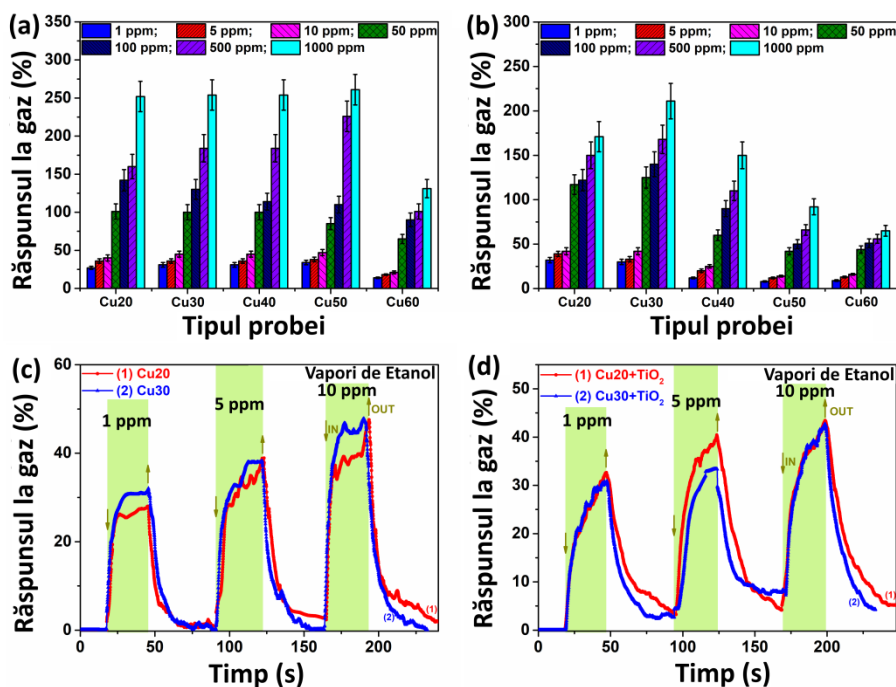


Fig. A2.6. Răspunsul la diferite concentrații de vapori de etanol măsurat la 350 °C față de tipul heterostructurii: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O; și (b) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimi diferite. Răspuns dinamic la 1, 5 și 10 ppm de vapori de etanol pentru: (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O; și (d) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimi de 20 nm și 30 nm

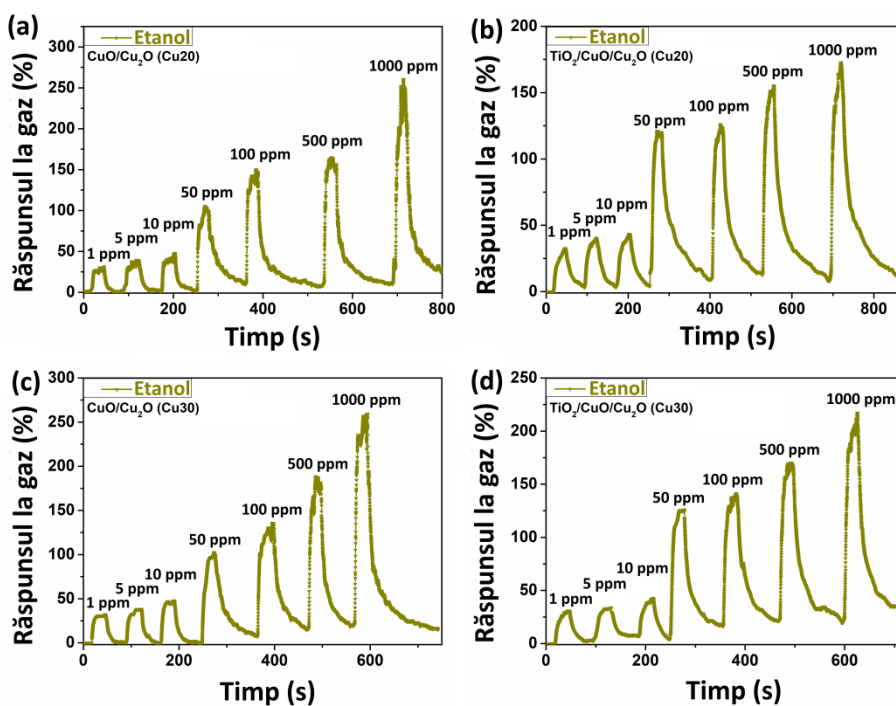


Fig. A2.7. Răspunsurile dinamice la diferite concentrații de etanol pentru: (a) CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20); (b) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu20); (c) CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu30) și (d) TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O (Cu30)

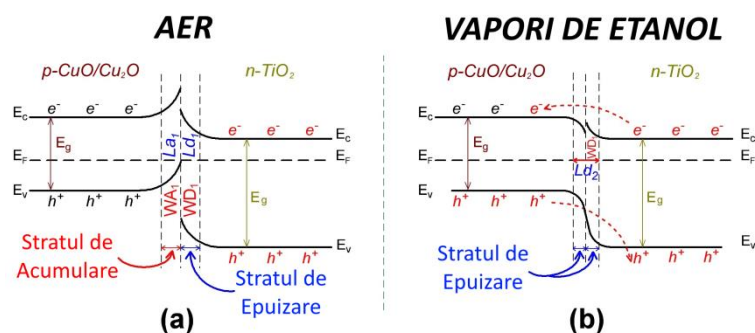


Fig. A2.8. Diagramele benzilor energetice ale heterostructurii de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  în:  
(a) aer; și (b) vapori de etanol

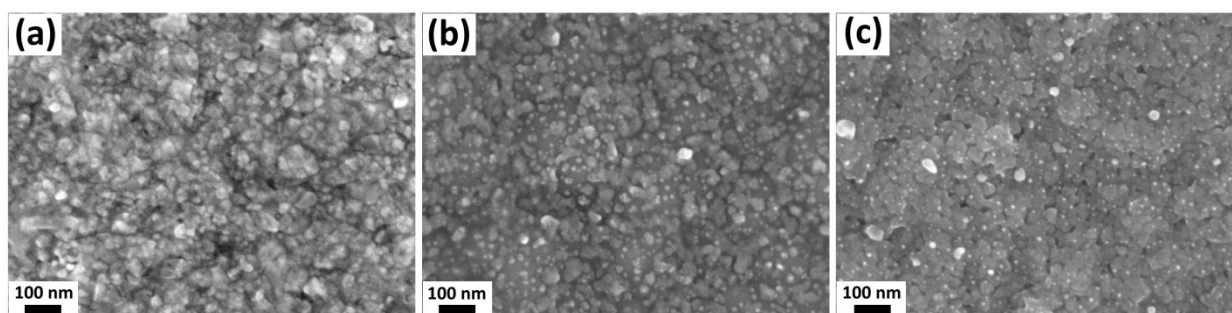


Fig. A2.9. Imagini SEM la o scară mărită ale nano-cristalitelor interconectate de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  funcționalizate cu: (a) Pd; (b) Ag; și (c) AgPt

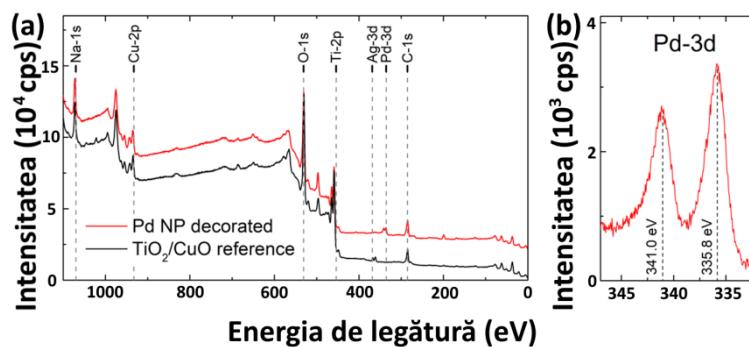


Fig. A2.10. Spectrele XPS ale heterostructurilor de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , funcționalizate cu nanoparticule de Pd (linia roșie) și stratul de referință (linia neagră)

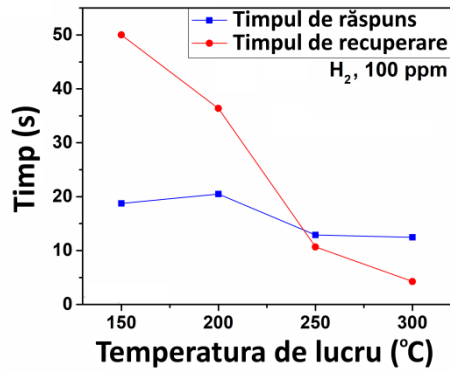


Fig. A2.11. Timpi de răspuns și recuperare la 100 ppm de hidrogen la diferite temperaturi de lucru a heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O funcționalizate cu nanoparticule de Pd

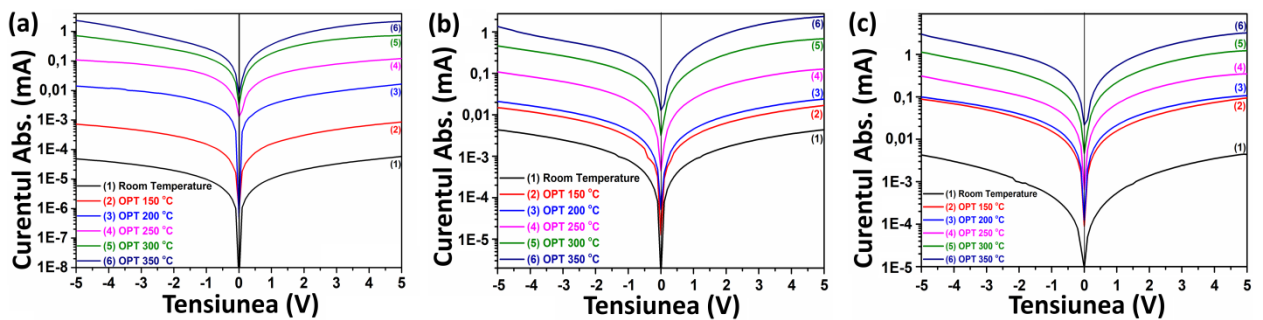


Fig. A2.12. (a) Caracteristicile curent-tensiune la diferite temperaturi de lucru a heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O după funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de Pd; (b) Caracteristicile curent-tensiune la diferite temperaturi de lucru a heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O după funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de Ag; (c) Caracteristicile curent-tensiune la diferite temperaturi de lucru a heterostructurilor de TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O după funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de AgPt

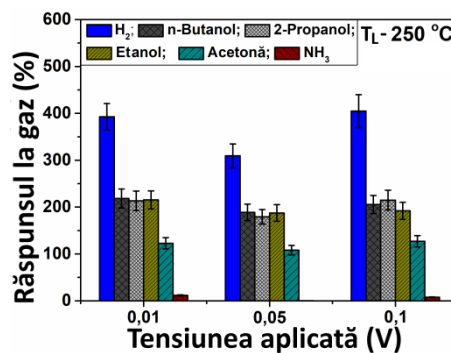


Fig. A2.13. Răspunsul la diferite gaze (hidrogen, *n*-butanol, 2-propanol, etanol, acetonă și amoniac) față de tensiunea aplicată a heterostructurilor de Pd/TiO<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O cu grosimea CuO/Cu<sub>2</sub>O de 20 nm



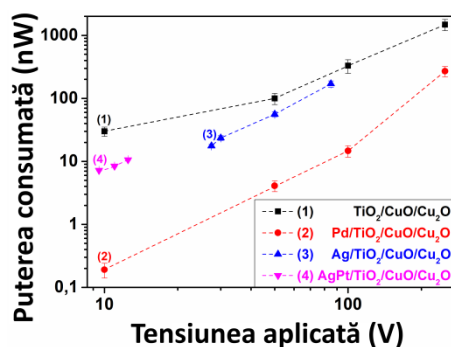


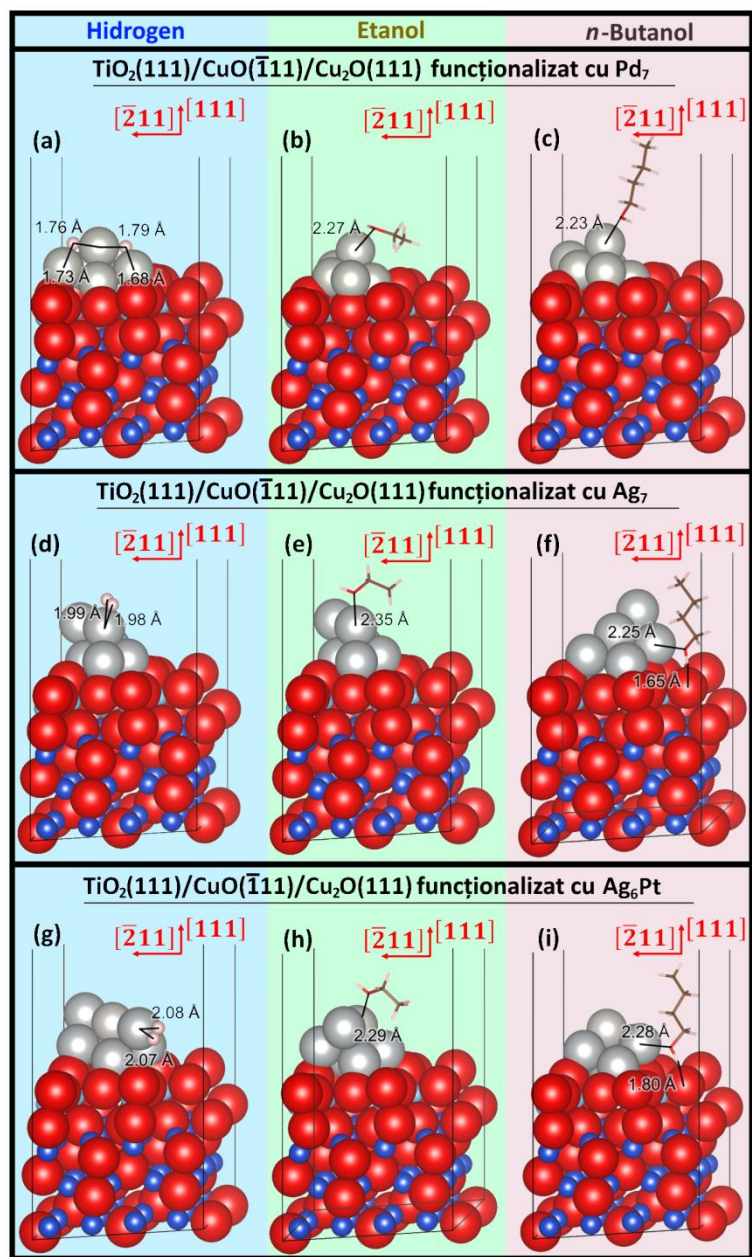
Fig. A2.14. Dependența consumului de putere electrică față de tensiunea aplicată pentru heterostructurile de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  nefuncționalizate și funcționalizate cu nanoparticule de Pd, Ag sau AgPt

Tabelul A2.1. Energie interfațială liberă ( $\sigma_{part}$ ) și funcția de lucru ( $\Phi$ ) pentru heterojuncțiunile  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  funcționalizate cu nanoparticule de  $\text{Pd}_7$ ,  $\text{Ag}_7$  și  $\text{Ag}_6\text{Pt}$ . Se raportează, de asemenea, energia de adsorbție ( $E_{ads}$ ), transferul de sarcină ( $\Delta q$ ) și momentul magnetic ( $m$ ) pentru nanoparticulele de pe heterojuncțiuni. Valorile pozitive ale  $\Delta q$  indică faptul că grupul metallic pierde electroni

Cluster	$\text{Pd}_7$	$\text{Ag}_7$	$\text{Ag}_6\text{Pt}$
$\sigma_{part}$ ( $\text{meV } \text{\AA}^{-2}$ )	418	273	302
$E_{ads}$ (eV)	4.302	0.779	2.249
$\Delta q$ ( $e^-$ )	+1.127	+1.695	+1.717
$m$ ( $\mu_B$ )	0.418	0.014	0.891
$\Phi$ (eV)	4.825	4.798	4.681

Tabelul A2.2. Energiile de adsorbție ( $E_{ads}$ ) și transferurile de încărcare ( $\Delta q$ ) pentru  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  și  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  pe heterojuncțiunea de  $\text{TiO}_2(111)/\text{CuO}(\bar{1}11)/\text{Cu}_2\text{O}(111)$  decorate cu nanoparticule de  $\text{Pd}_7$ ,  $\text{Ag}_7$  și  $\text{Ag}_6\text{Pt}$ . De asemenea, este indicat locul de adsorbție al adsorbantului pe nanoparticule. O valoare negativă de  $\Delta q$  indică faptul că adsorbantul pierde sarcina electrică [39]

Adsorbate	Site	$\text{Pd}_7$		$\text{Ag}_7$		$\text{Ag}_6\text{Pt}$	
		$E_{ads}$ (eV)	$\Delta q$ ( $e^-$ )	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta q$ ( $e^-$ )	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta q$ ( $e^-$ )
$\text{H}_2$	axial	-0.340	-0.046	<b>-0.282</b>	-0.039	-0.735	0.011
	equatorial	<b>-1.494</b>	0.319	0.178	-0.053	<b>-0.748</b>	-0.055
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	axial	-0.515	-0.089	<b>-0.596</b>	-0.065	-0.395	-0.085
	equatorial	<b>-0.896</b>	-0.084	-0.579	-0.057	<b>-0.916</b>	-0.098
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	axial	<b>-0.699</b>	-0.094	-0.560	-0.074	-0.852	-0.121
	equatorial	-0.682	-0.105	<b>-1.129</b>	-0.057	<b>-1.053</b>	-0.065



**Fig. A2.15.** Adsorbția (a, c și g) H<sub>2</sub>; (b, e și h) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; și (c, f și i) *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH pe heterojuncțiunile de TiO<sub>2</sub>(111)/CuO( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )/Cu<sub>2</sub>O(111) funcționalizată cu (panourile superioare) Pd<sub>7</sub>, (panourile medii) Ag<sub>7</sub> și (panourile inferioare) grupurile Ag<sub>6</sub>Pt [39]

ANEXA 3. Proprietățile heterostructurilor non-planare de CuO/Cu<sub>2</sub>O și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuO/Cu<sub>2</sub>O imprimate 3D

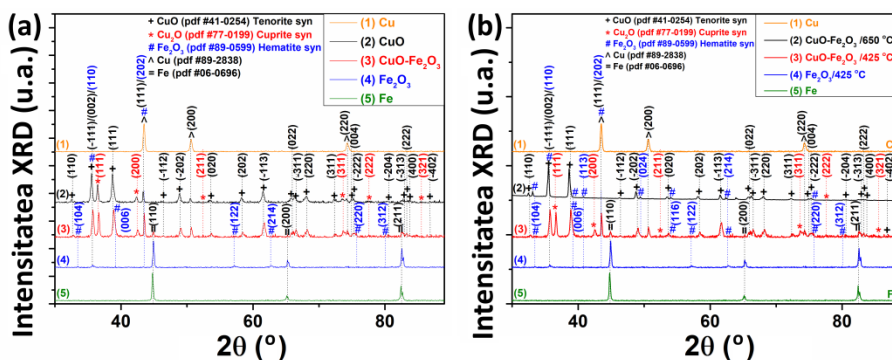


Fig. A3.1. (a) Spectrele XRD ale pulberilor de Cu și Fe înainte de recoacere: (1) Cu și (5) Fe. Spectrele XRD ale microparticulelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO/Fe supuse unui tratament termic la 425 °C timp de 4 ore în aer: (2) CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu; (3) CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO/Fe; și (4) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO/Fe. (b) prezintă pulberi de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe după tratarea termică la 650 °C timp de 2 ore în aer (2), unde fazele metalice au dispărut și sunt oxidate la CuO și Fe<sub>2</sub>O. (3) arată spectrele unei probe tratate termic la 425 °C timp de 4 ore pentru comparație, precum și a unei probe de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur tratat termic timp de 4 ore la 425 °C (4)

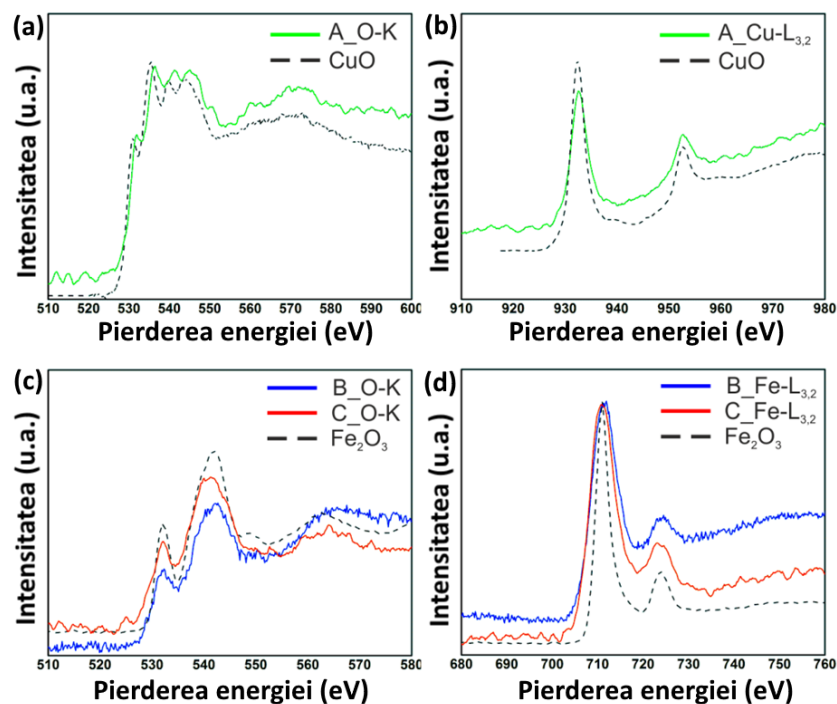


Fig. A3.2. (a) Caracteristicile de pierdere de bază a oxigenului și Cu (b). (c) Caracteristicile de pierdere de bază a oxigenului și Fe (d)

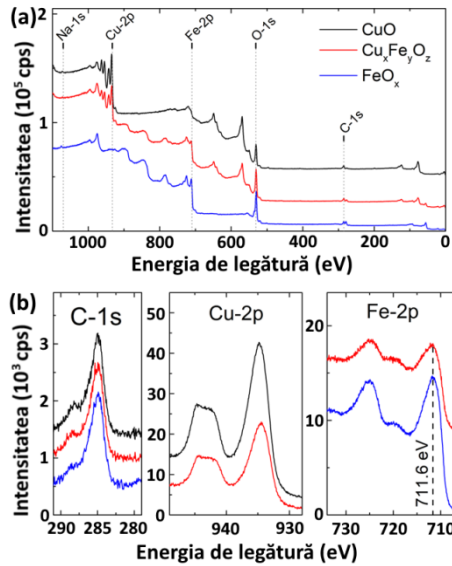


Fig. A3.3. Spectre XPS ale senzorilor din oxid de metal mixt: (a) spectre de vedere; (b) spectre de înaltă rezoluție ale liniilor C-1s, Cu-2p<sub>3/2</sub> și Fe-2p

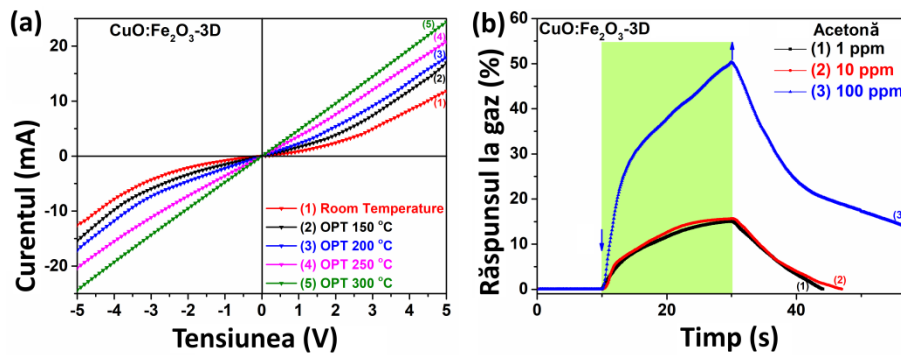


Fig. A3.4. (a) Caracteristici volt-amperice pentru senzorii de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe la diferite temperaturi de lucru. (b) Răspuns dinamic la temperatura de lucru de 300 °C la 1, 10 și 100 ppm de vapori de acetonă

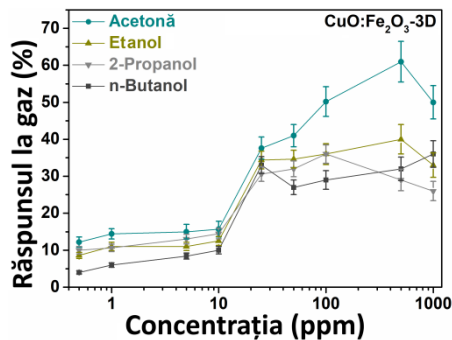
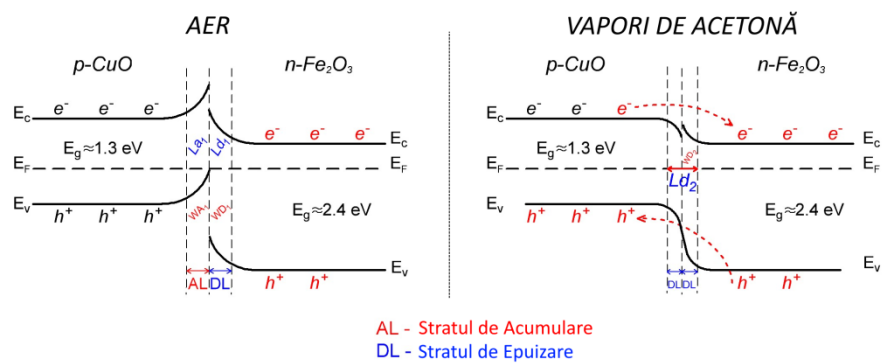
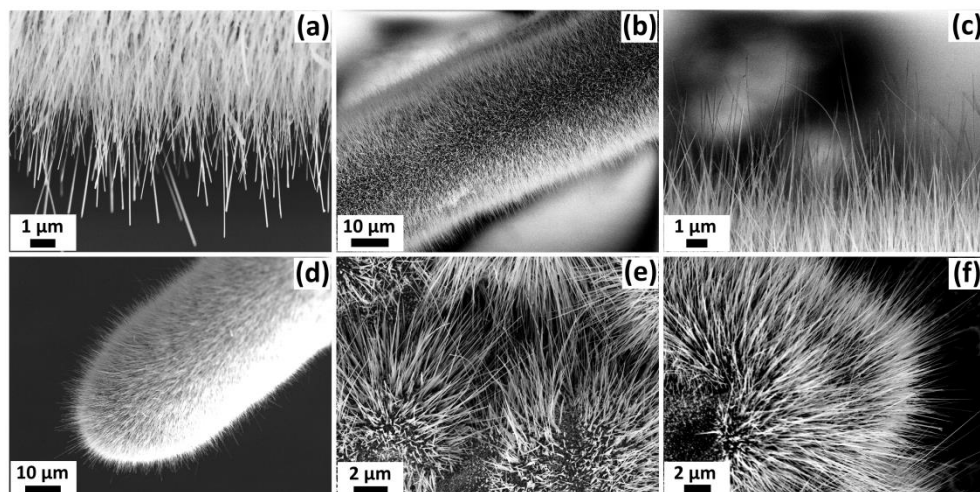


Fig. A3.5. Răspunsul față de concentrația vaporilor compușilor organici volatili (acetonă, etanol, 2-propanol și *n*-butanol) a heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe imprimate 3D



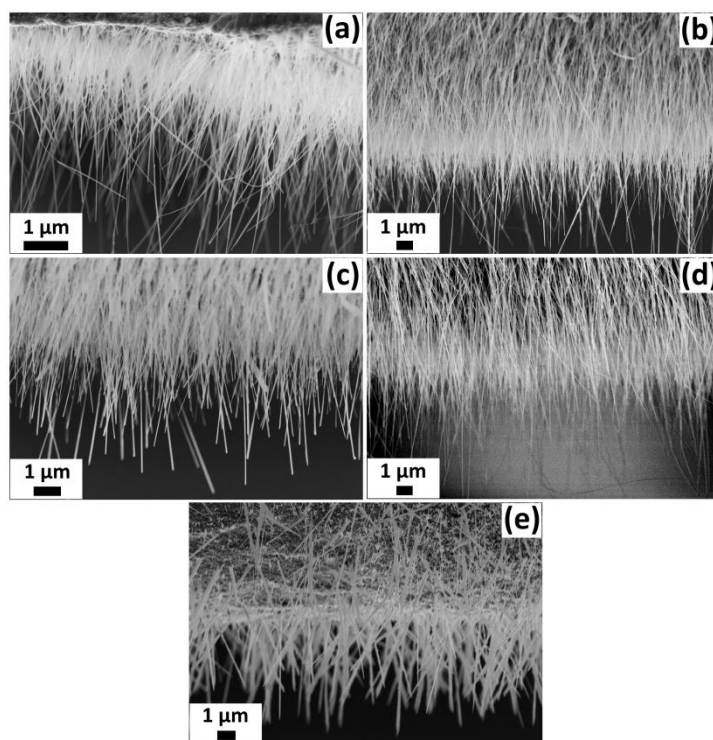
**Fig. A3.6. Diagramele benzilor energetice reprezentate schematic a heterostructurilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe imprimate 3D care indică o barieră de potențial formată la interfața dintre nanofire-nanospice la expunerea la aer și apoi la vapori de acetonă**

**ANEXA 4. Proprietățile heterostructurilor non-planare pe baza micro- și nanofirelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O**



**Fig. A4.1. Imaginile SEM ale microfibrului și nanofirelor de CuO crescute pe partea de sus a microfibrului și microparticulelor după tratamentul termic la 425 °C timp de 3 ore (a-c), capătul microfibrului acoperit complet cu nanofire de CuO după tratamentul la 425 °C timp de 3 ore (d); și microparticulele de cupru după tratamentul la 425 °C timp de 3 ore:**

**(e) mărire mică; și (f) la mărituri mai mari**



**Fig. A4.2. Imagini SEM ale probelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate TA la 425 °C pentru: (a) 1 oră;**

**(b) 2 ore; (c) 3 ore; (d) 4 ore; și (e) 5 ore**

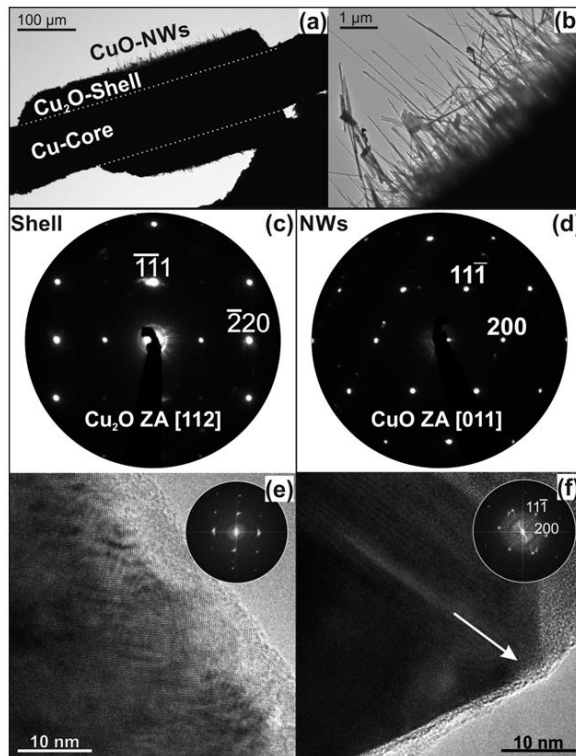


Fig. A4.3. (a) Imagine de câmp strălucitoare care indică structura miez-înveliș a componentelor, ilustrată de liniile întrerupte. (b) Imagine de câmp strălucitoare a nanofirelor de CuO de pe microfirul de Cu. Modele SAED ale învelișului de  $\text{Cu}_2\text{O}$  în axa zonei [112] (c) și a nanofirelor de CuO în axa zonei [011] (d). (e) imaginea HRTEM înregistrată pe o parte a învelișului de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (aceeași axă a zonei ca modelul SAED din (c)) și (f) nanofirului de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Săgeata albă indică direcția de creștere de-a lungul planurilor

(31-1)

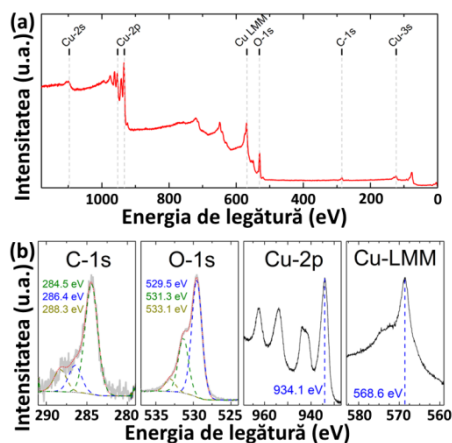
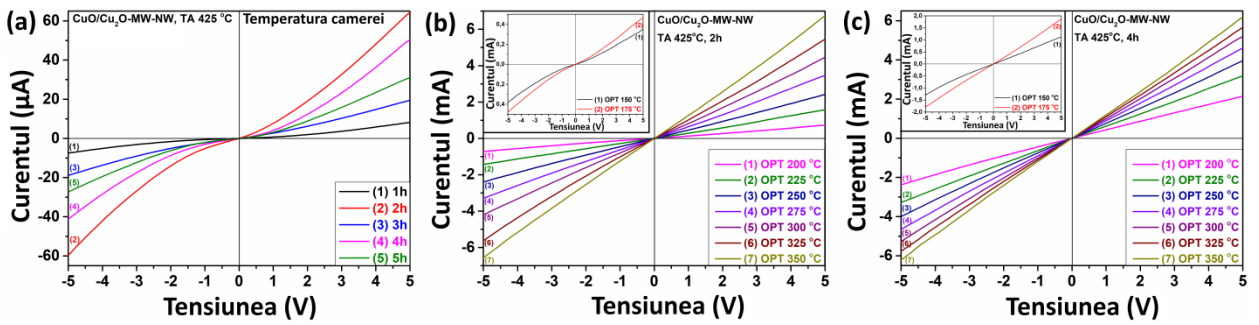
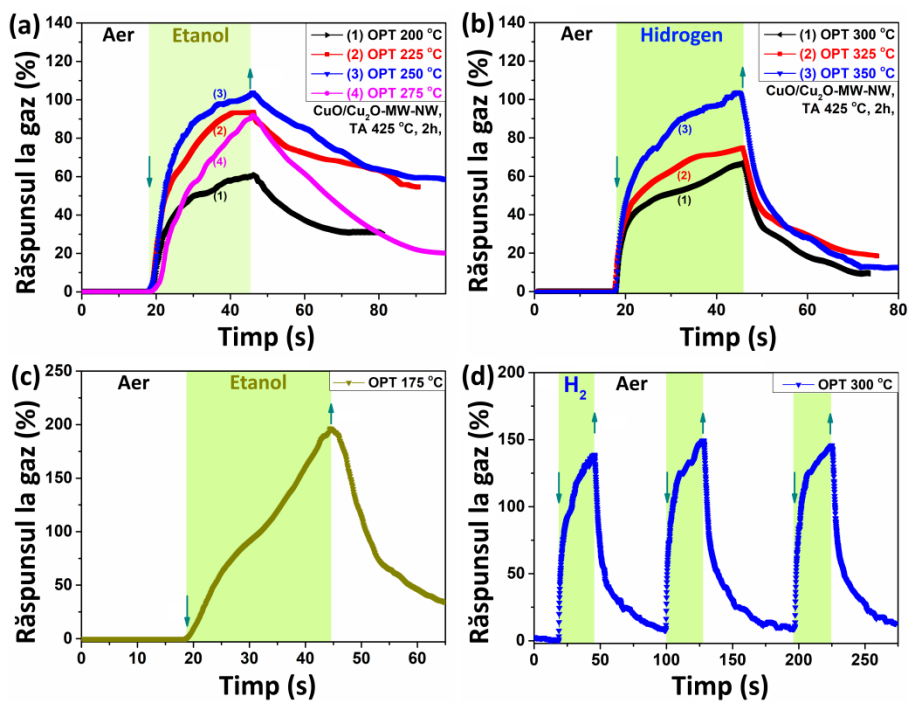


Fig. A4.4. Spectre XPS ale microfiredor-nanofirelor de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ; (a) spectru general care dovedește existența  $\text{Cu}$ ,  $\text{O}$  și  $\text{C}$ ; (b) spectre la rezoluții mai înalte ale liniei  $\text{C-1s}$ , linia  $\text{O-1s}$ , liniile  $\text{Cu-2p}$  (împreună cu vârful pentru sateliți) și liniile  $\text{Cu-LMM}$  Auger

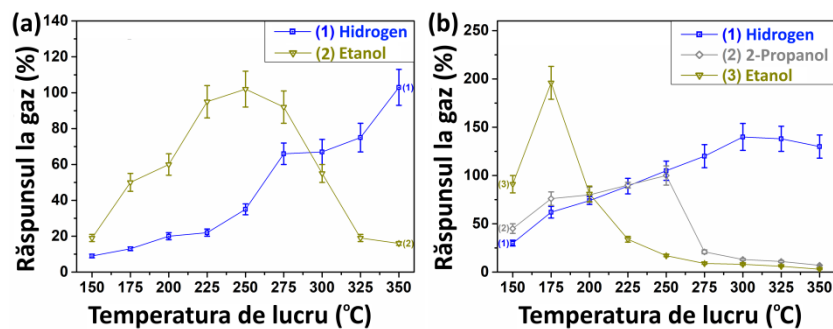


**Fig. A4.5.** (a) Caracteristicile volt amperice la temperatura camerei pentru probele de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  după TA la  $425^\circ\text{C}$  cu durata de la 1 până la 5 ore. (b) Caracteristica volt-amperică pentru diferite temperaturi de lucru pentru probele de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  (TA  $425^\circ\text{C}$ , 2 ore). (c) Caracteristicile volt-amperice la diferite temperaturi de lucru pentru probele de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  (tratătă termic la  $425^\circ\text{C}$ , 4 ore)



**Fig. A4.6.** Răspunsul dinamic pentru probele de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  ( $425^\circ\text{C}$ , 2 ore) măsurată la diferite temperaturi de lucru la 100 ppm de: (a) vapori de etanol; și (b) hidrogen gaz. Răspunsul dinamic pentru probele de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  ( $425^\circ\text{C}$ , 4 ore) măsurată la 100 ppm de: (c) vapori de etanol ( $175^\circ\text{C}$ ); și (d) hidrogen gaz ( $300^\circ\text{C}$ )

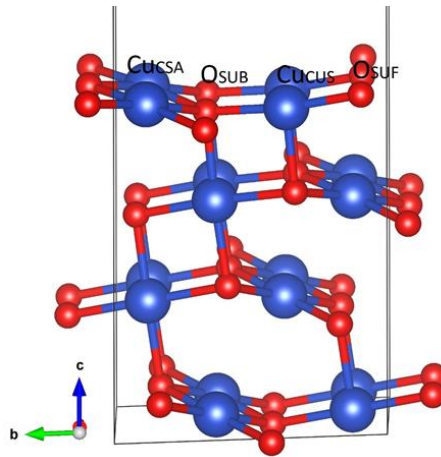




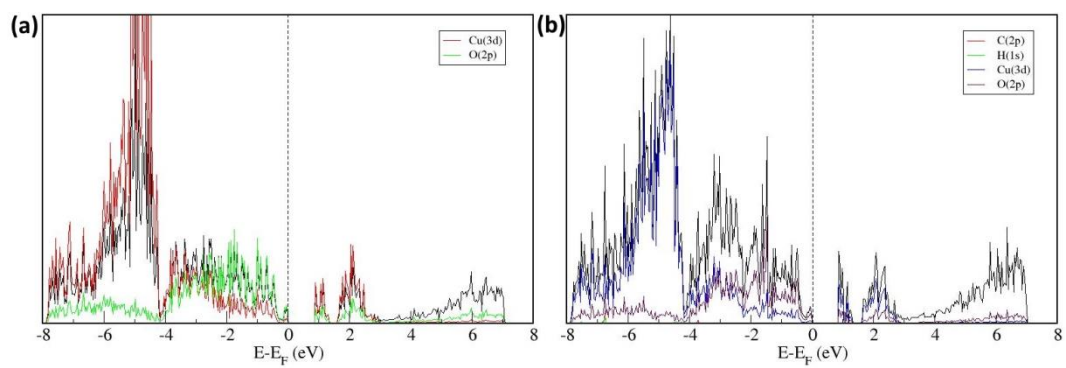
**Fig. A4.7. (a) Dinamica răspunsului față de temperatura de lucru la vaporii de etanol și H<sub>2</sub> gaz pentru probele de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate la 425 °C timp de 2 ore. (b) Dinamica răspunsului față de temperatura de lucru la vaporii de etanol, vaporii de 2-propanol, precum și hidrogen gaz pentru probele de CuO/Cu<sub>2</sub>O tratate la 425 °C timp de 4 ore**

**Tabelul A4.1. Proprietățile de sensibilitate la gaze a nanostructurilor de CuO, Cu<sub>2</sub>O și CuO/Cu<sub>2</sub>O**

Materialul sensor	Gazul testat, (ppm)	Răspunsul, (%)	Temperatura de lucru, (°C)	Timpul de răspuns $\tau_r$ , (s)	Timpul de recuperare $\tau_d$ , (s)	Anul publicării
Nanoroduri de TiO <sub>2</sub> [290]	2-Propanol, (100)	80	75	5	4	2015
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O-MW-NW, 425 °C, 4 ore</b>	<b>2-Propanol, (100)</b>	<b>25</b>	<b>RT</b>	<b>18.4</b>	<b>16.2</b>	<b>Teza de doctorat</b>
Nanofire de CuO [291]	H <sub>2</sub> , (950) <sup>a</sup>	38 <sup>a</sup>	300	-	-	2014
Nanofire CuO poroase [292]	H <sub>2</sub> , (60000)	400	250	~2.5	~10	2010
Nanofire de Cu <sub>2</sub> O [293]	H <sub>2</sub> , (1000)	33.3	200	600	-	2015
Nanostructuri de CuO [294]	H <sub>2</sub> , (100)	50	300	-	-	2016
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O-MW-NW, 425 °C, 2 ore</b>	<b>H<sub>2</sub>, (100)</b>	<b>100</b>	<b>350</b>	<b>14.4</b>	<b>27.1</b>	<b>Teza de doctorat</b>
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O-MW-NW, 425 °C, 4 ore</b>	<b>H<sub>2</sub>, (100)</b>	<b>140</b>	<b>300</b>	<b>21</b>	<b>14</b>	<b>Teza de doctorat</b>
Nanofire de CuO [295]	Ethanol, (1000)	50	240	110	120	2009
Peliculă subțire de CuO/MWNT [296]	Ethanol, (2500)	7.53	407	~200 <sup>a</sup>		2011
Nanofire de CuO [297]	Ethanol, (500)	24	300	-	-	2011
Nanofire compozite de CuO/Cu <sub>2</sub> O [18]	Ethanol, (500)	24	300	-	-	2016
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O-MW-NW, 425 °C, 2 ore</b>	<b>Ethanol, (100)</b>	<b>100</b>	<b>250</b>	<b>12</b>	<b>&gt;50</b>	<b>Teza de doctorat</b>
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O-MW-NW, 425 °C, 4 ore</b>	<b>Ethanol, (100)</b>	<b>195</b>	<b>175</b>	<b>21</b>	<b>34</b>	<b>Teza de doctorat</b>

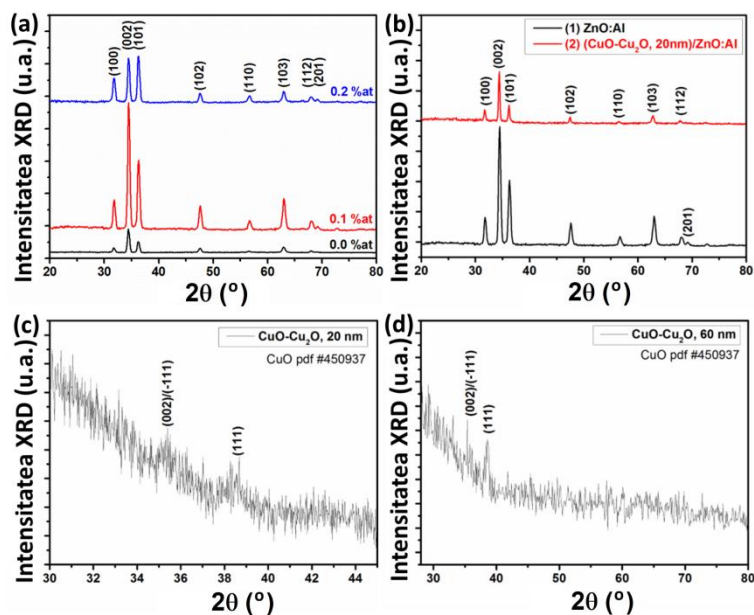


**Fig. A4.8. Model de suprafață CuO (111) cu diferiți atomi de cupru și oxigen marcați [157]**



**Fig. A4.9. (a) Densitatea electronică proiectată a stărilor (P-DOS) a suprafeței CuO (111); (b) Densitatea electronică proiectată a stărilor (P-DOS) a moleculei de etanol pe suprafața CuO (111) [157]**

**ANEXA 5. Proprietățile heterostructurilor de CuO-Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Al și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO stabile la umiditatea relativă înaltă**



**Fig. A5.1. (a) Difractogramele XRD ale peliculelor nanostructurate de ZnO:Al cu conținut diferit de Al, tratate RTA la 725 °C timp de 60 sec. (b) Difractogramele XRD ale peliculelor nanostructurate de ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu ~0.1 at% de Al. Difractogramele XRD ale straturilor de CuO-Cu<sub>2</sub>O pe substrat de sticlă cu: (c) 20 nm și (d) 60 nm**

**Tabelul A5.1. Parametrii structurali a peiculelor de ZnO dopate cu Al**

Conținutul de Al în ZnO	Intensitatea (002) în raport cu probele netratate și nedopate	Poziția de reflexie XRD (002), (2θ°)	FWHM pentru reflexiile (002), (degree)	Dimensiunea medie a cristalitului D, (nm)	<i>d</i> (002), (Å)	<i>a</i> (100), (Å)	<i>c</i> (002), (Å)	Coefficient de textură TC (002)	Tensiunea reziduală de-a lungul axei <i>c</i> , σ (Pa)	Densitatea luxației, δ (× 10 <sup>14</sup> linie/m <sup>2</sup> )
0.0 at%	1	34.42	0.340	4.92	2.603	3.249	5.206	3	-0.014	0.041
0.1 at%	5.24	34.48	0.428	3.90	2.599	3.248	5.198	2.89	0.378	0.064
0.2 at%	1.85	34.46	0.459	3.66	2.600	3.248	5.201	2.34	0.247	0.074

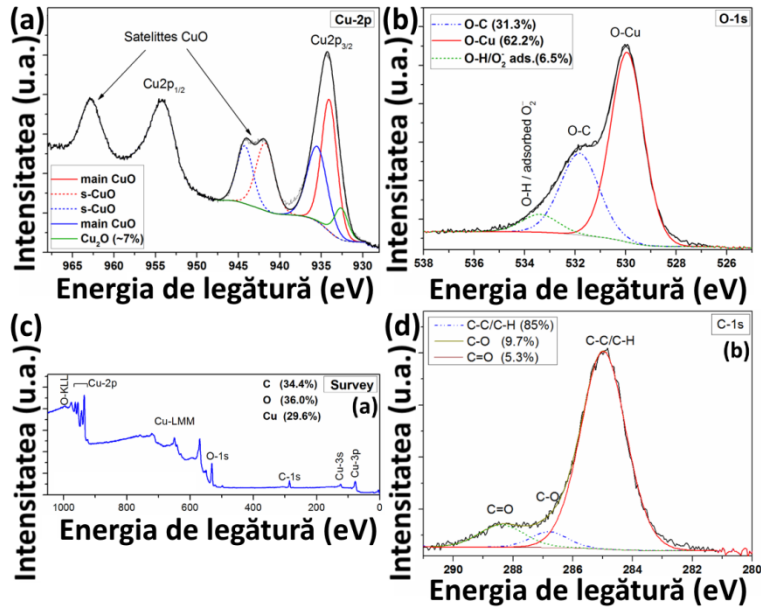


Fig. A5.2. Spectre XPS de înaltă rezoluție pentru peliculele de CuO-Cu<sub>2</sub>O cu grosimea de 20 nm tratate TA la 425 ° C în atmosfera ambiantă timp de 60 de minute: (a) Cu-2p și (b) nivelul miezului O-1s. (c) Spectrul XPS al unei probe de CuO-Cu<sub>2</sub>O (20 nm). (d) Spectrul de înaltă rezoluție XPS al nivelului de bază C-1s pentru CuO-Cu<sub>2</sub>O (20 nm)

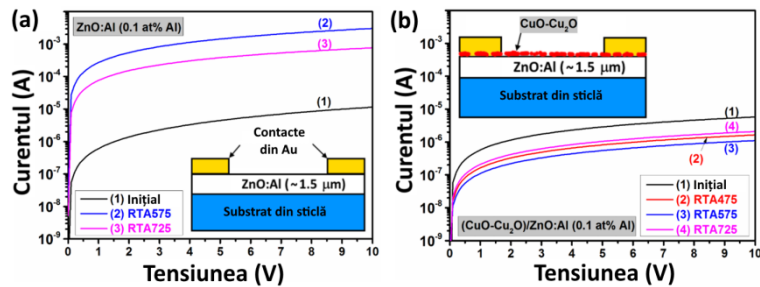


Fig. 5.3. Caracteristicile volt-amperice ale probelor netratate și tratate termic rapid la diferite regime: (a) ZnO:Al cu 0.1 at% de Al; (b) (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al cu 0.1 at% de Al

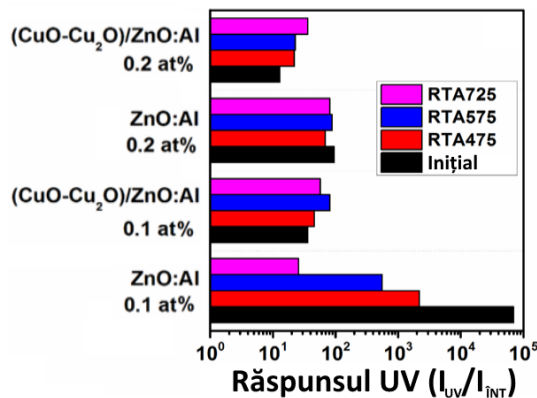


Fig. A5.4. Răspunsul UV calculat ( $I_{UV}/I_{intuneric}$ ) al dispozitivelor pe baza probelor de ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al

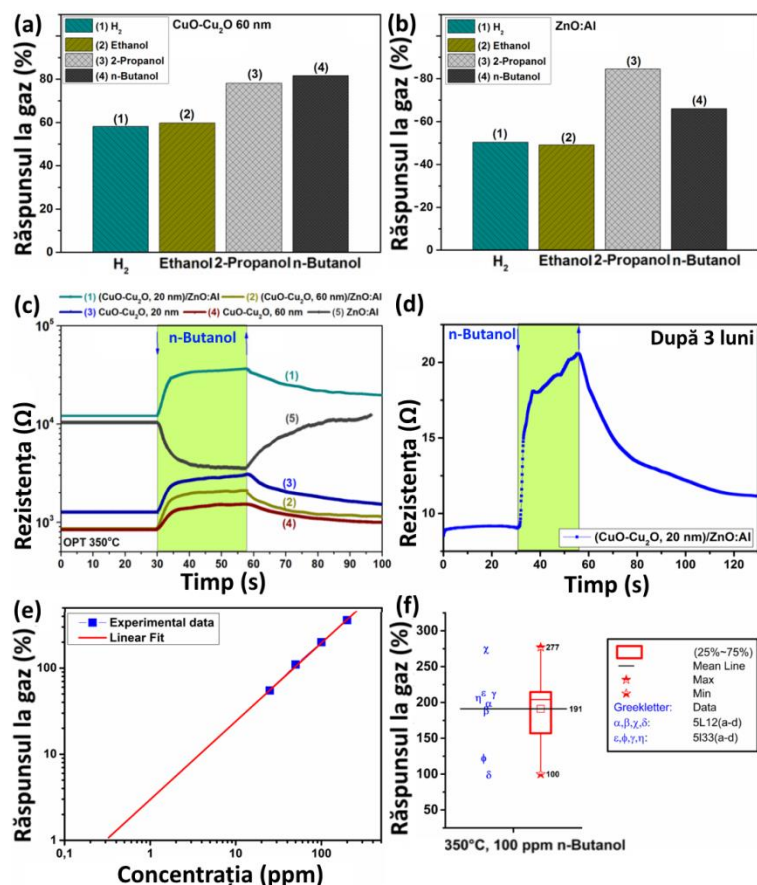


Fig. A5.5. (a) Răspunsul unei pelicule de CuO-Cu<sub>2</sub>O (60 nm) și (b) al unui senzor bazat pe ZnO:Al la diferiți COV (100 ppm de etanol, 2-propanol și *n*-butanol) și 1000 ppm de H<sub>2</sub> gaz. (c) Răspunsul dinamic la 100 ppm de *n*-butanol la 350 °C al probelor de CuO-Cu<sub>2</sub>O, ZnO:Al și (CuO-Cu<sub>2</sub>O)/ZnO:Al. (d) Răspunsul dinamic la 100 ppm de *n*-butanol la 350 °C al probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al după 3 luni. (e) Răspunsul la T<sub>L</sub> de 350 °C la diferite concentrații al vaporilor de *n*-butanol. (f) Complot de răspuns la 100 ppm de *n*-butanol la 350 °C al probelor de (CuO-Cu<sub>2</sub>O, 20 nm)/ZnO:Al (n=8) pentru a demonstra reproductibilitatea, fiecare literă greacă denotă rezultatul măsurării probei reale (adică,  $\beta$  reprezintă proba 5L12b,  $\gamma$  reprezintă 5I33c etc.) $\Omega$

Tabelul A5.2. Timpii de răspuns și de recuperare calculați ai senzorilor de gaz

Proba	Temperatura de lucru	Timpul de răspuns	Timpul de recuperare
(CuO-Cu <sub>2</sub> O, 20 nm)/ZnO:Al	250	20 s	~ 90 s
(CuO-Cu <sub>2</sub> O, 20 nm)/ZnO:Al	300	11.6 s	~ 80 s
(CuO-Cu <sub>2</sub> O, 20 nm)/ZnO:Al	350	13.5 s	~ 60 s
(CuO-Cu <sub>2</sub> O, 60 nm)/ZnO:Al	350	11 s	~ 65 s
CuO-Cu <sub>2</sub> O, 20 nm	350	21.4 s	~ 55 s
CuO-Cu <sub>2</sub> O, 60 nm	350	13.7 s	~ 55 s
ZnO:Al	350	8.2 s	19.8 s

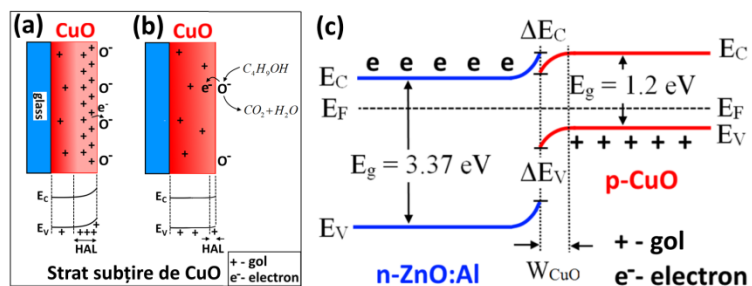


Fig. A5.6. Ilustrarea mecanismului de detectare a gazului a stratului subțire de CuO: (a) sub expunere la aer, stratul de acumulare a golurilor (HAL) se formează datorită ionosorbției speciilor de oxigen și (b) sub expunere la vapori de *n*-butanol care duc la îngustarea HAL datorită donării de electroni. (c) Ilustrație schematică a diagramei benzii energetice a heterojuncțiunii *p*-CuO/*n*-ZnO:Al

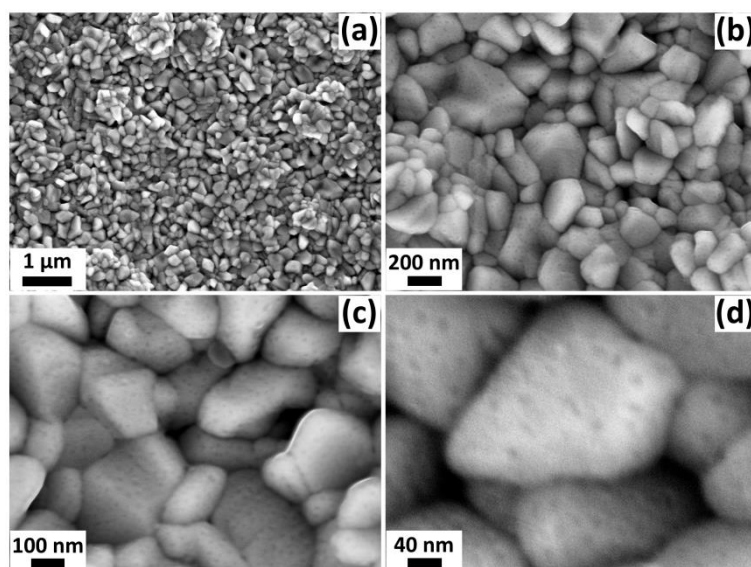


Fig. A5.7. Imaginile SEM ale heterojuncțiilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ : (a) netratate; și la mărimi diferite după tratare termică la 600 °C timp de 30 de minute: (b) 200 nm; (c) 100 nm; și (d) 100 nm

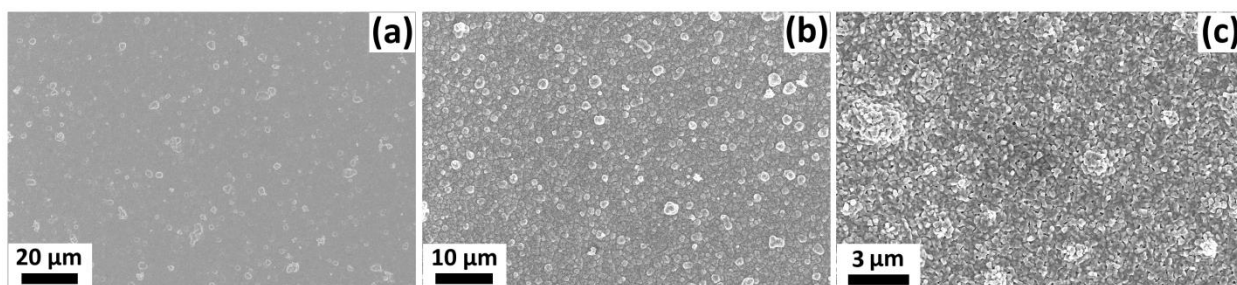


Fig. A5.8. Vedere de ansamblu a imaginilor SEM a heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu tratament termic TA la 600 °C timp de 30 min la diferite mărimi: (a) 20 μm; (b) 10 μm; și (c) 3 μm

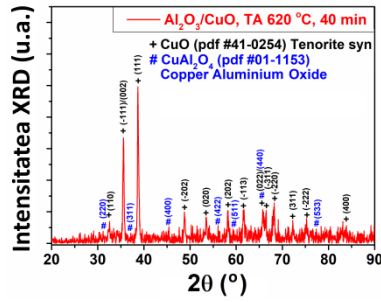


Fig. A5.9. Spectrele XRD ale heterostructurilor de 15 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  cu TA la 620 °C timp de 40 min

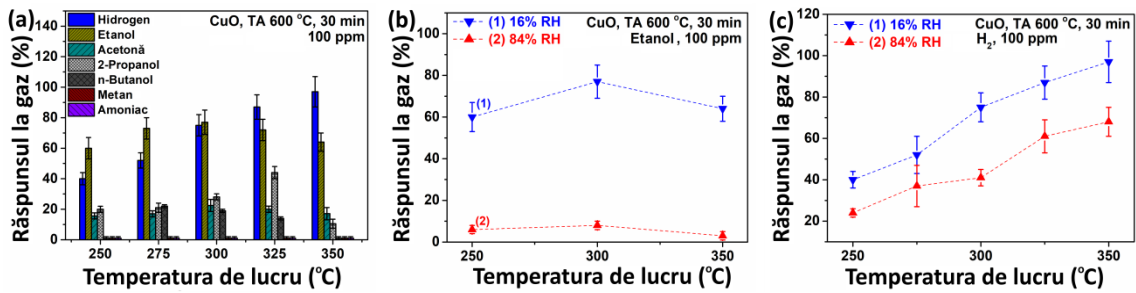


Fig. A5.10. (a) Răspunsul gazului la diferite gaze (100 ppm) ale nanostructurilor  $\text{CuO}$  tratate termic la 600 °C timp de 30 de minute. (b) Răspuns la vaporii de etanol comparativ cu temperaturile de lucru pentru umiditate relativă scăzută și ridicată

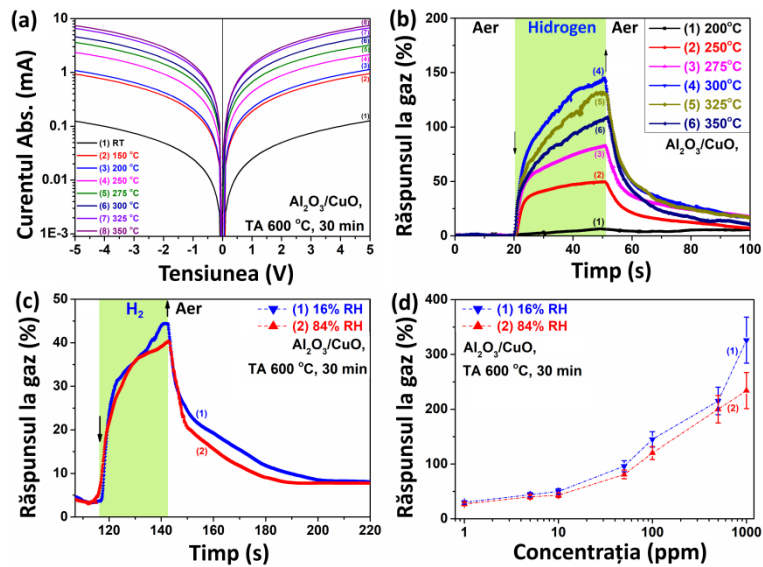


Fig. A5.11. (a) Caracteristicile volt-amperice a heterostructurilor de 6 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  la diferite temperaturi de lucru. (b) Răspunsul dinamic la 100 ppm de hidrogen gazos la diferite temperaturi de lucru. (c) Răspunsul dinamic la 5 ppm de hidrogen gazos la  $T_L$  300 °C. (d) Răspuns la diferite concentrații de hidrogen gazos la temperatura de lucru de 300 °C pentru umiditate relativă scăzută și ridicată

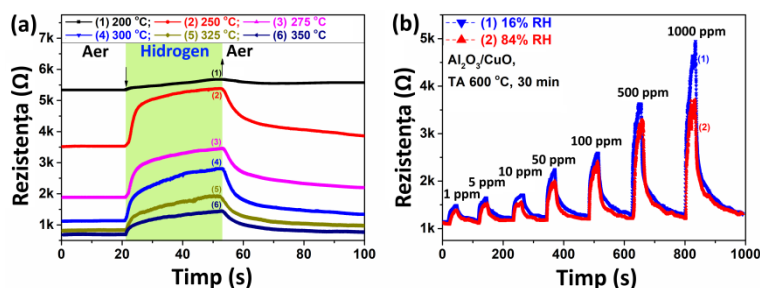


Fig. A5.12. (a) Răspunsul dinamic la 100 ppm de H<sub>2</sub> gaz la diferite T<sub>L</sub> ale probelor de 6 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO cu TA la 600 °C timp de 30 de minute. (b) Răspunsul dinamic la concentrații multiple de hidrogen (1, 5, 10, 50, 100, 500 și 1000 ppm) și T<sub>L</sub> de 300 °C ale senzorilor de 6 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO cu TA la 600 °C timp de 30 de minute pentru umiditate relativă scăzută și ridicată

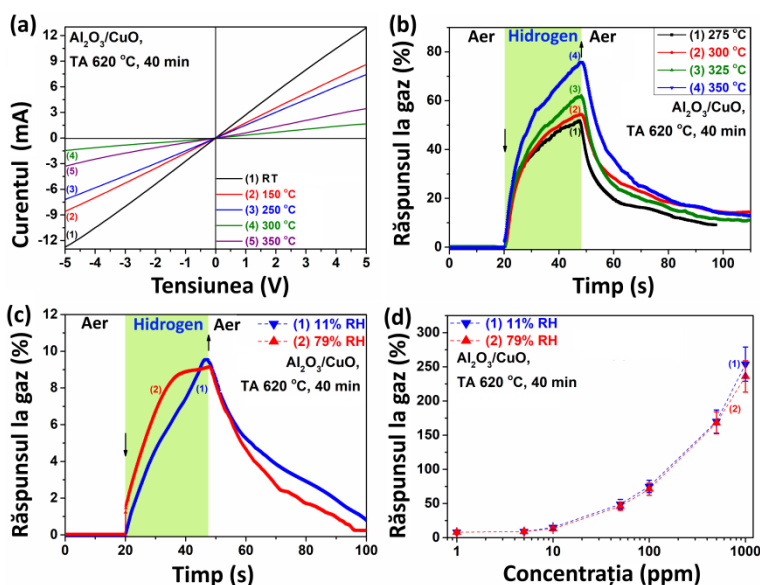


Fig. A5.13. (a) Caracteristicile I/V pentru senzorilor de 15 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO cu TA la 620 °C timp de 40 min la diferite temperaturi de lucru. (b) Răspunsul dinamic la 100 ppm de hidrogen gazos pentru heterostructurile de 15 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO la diferite temperaturi de lucru. (c) Răspuns dinamic la 1 ppm de hidrogen gazos la umiditate relativă scăzută și ridicată pentru structurile de 15 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO cu TA la 620 °C timp de 40 min la T<sub>L</sub> 300 °C. (d) Răspuns la concentrații multiple de hidrogen gazos la temperatura de lucru de 300 °C pentru umiditate relativă scăzută și ridicată



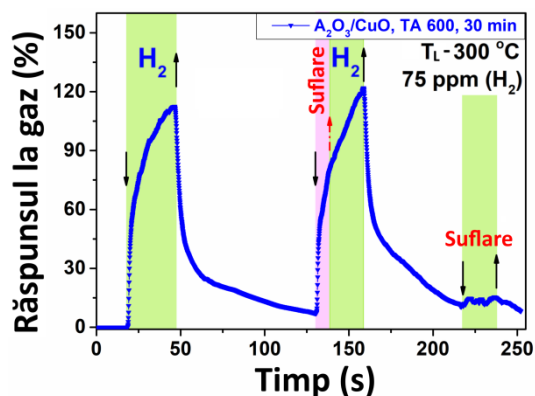


Fig. A5.14. Influența respirației asupra răspunsului la hidrogen: primul puls - hidrogen gazos; al doilea puls - hidrogen gazos + respirație; și al treilea puls - doar respirație

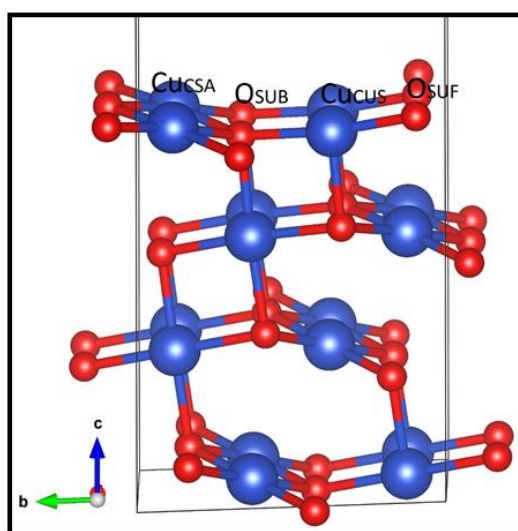


Fig. A5.15. Model de suprafață CuO (111) marcate cu diferiți atomi de cupru și oxigen. Culoarea albastru și roșu indică atomii de Cu și respectiv O [6]

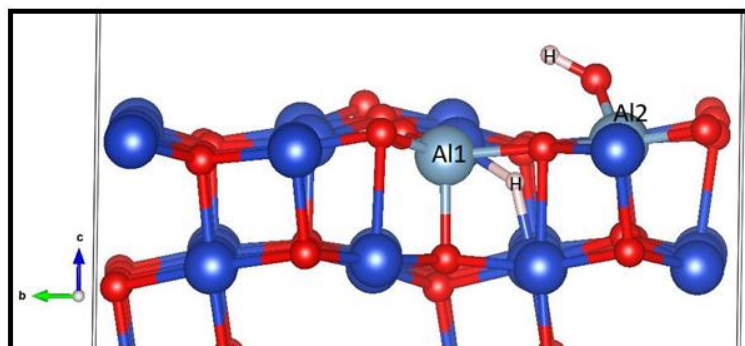
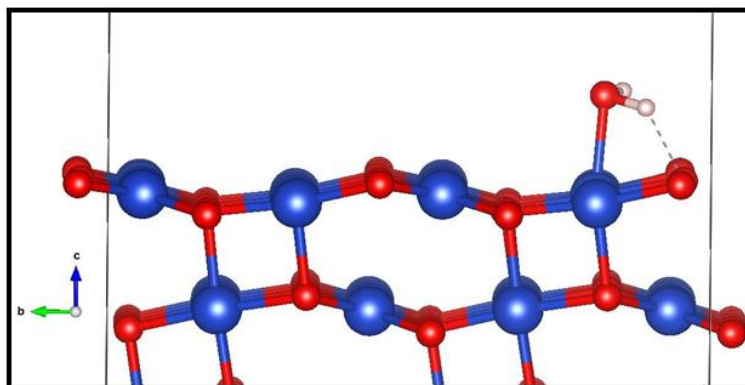
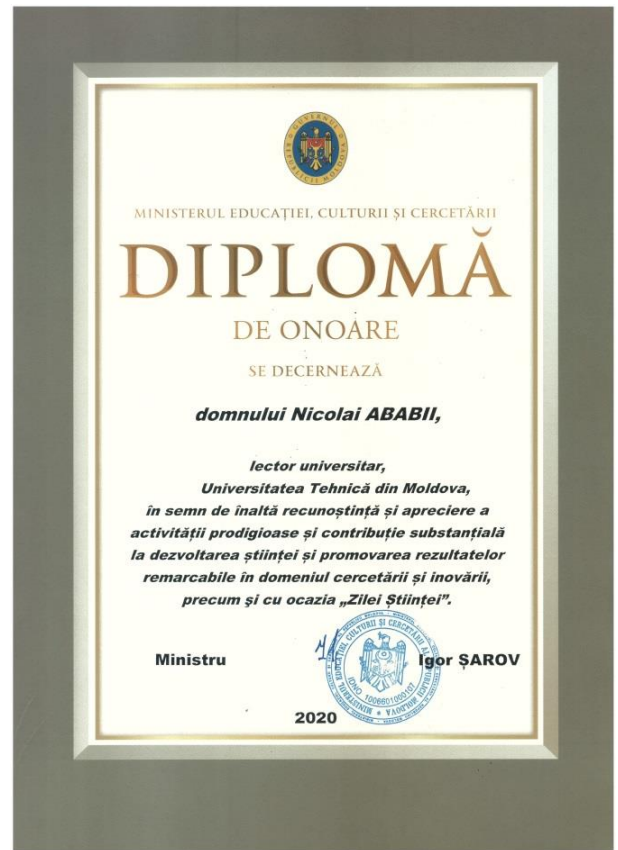
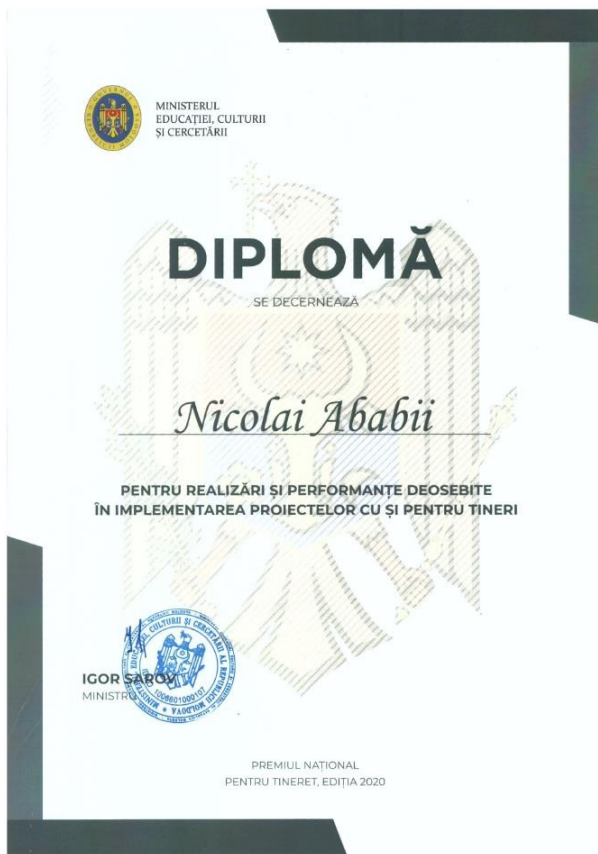


Fig. A5.16. Interacțiunea moleculei H<sub>2</sub> cu suprafața Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO(111) într-o supercelulă 2x2. Culoarea roșie indică atomii de O, în timp ce culorile albastru deschis și albastru închis indică atomii de Al și Cu, iar atomii de hidrogen sunt reprezentați de culoarea roz [6]



**Fig. A5.17. Interacțiunea moleculei de  $H_2O$  cu suprafața curată a  $CuO(111)$ . Culoarea roșie indică atomii de  $O$ , în timp ce atomii de  $Cu$  sunt indicați de culoarea albastru închis, iar atomii de hidrogen sunt reprezentați de culoarea roz [6]**

## ANEXA 6. Implementarea rezultatelor științifice





# DIPLOMA OF GOLD MEDAL



Facile Fabrication of Semiconducting Oxide Nanostructures by Direct Ink Writing of Readily Available Metal Microparticles and their application as Low Power Acetone Gas Sensors

ABABII Nicolai, LUPAN Oleg

President of International Jury  
Dr.Eng. Mohd Mustafa Al Bakri ABDULLAH

President of Exhibition  
Prof. Ion SANDU

May 23, 2020



SALONUL INTERNAȚIONAL AL CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE, INOVĂRII ȘI INVENTICII

**PRO INVENT**  
EDIȚIA XVIII, 18-20 NOIEMBRIE 2020  
CLUJ-NAPOCA

**DIPLOMA**  
DE EXCELENȚĂ  
ȘI MEDALIA DE AUR

Se acordă **Ababii Nicolai, Postica Vasile, Trofim Viorel, Lupan Oleg**

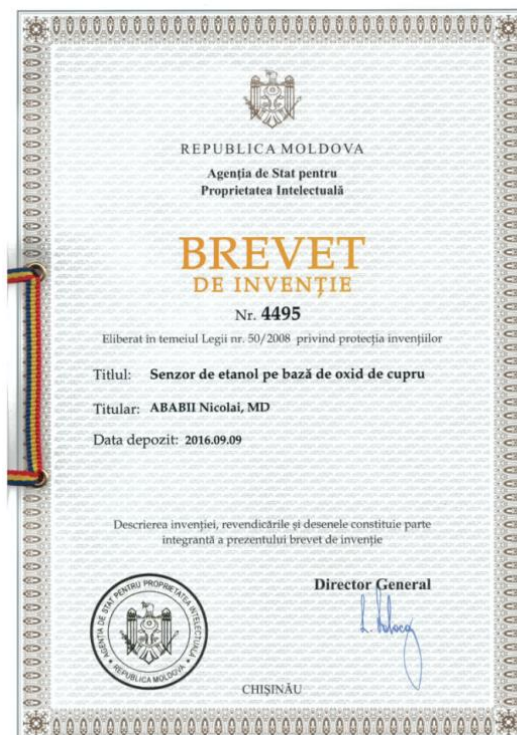
De la **Universitatea Tehnică a Moldovei**

Pentru **PROCEDEU DE OBTINERE A REȚELEI DE NANOFIRE CUO-FE2O3**

PREȘEDINTELE SALONULUI,  
Prof. dr. ing. VASILE TOPA  
Rector al Universității Tehnice din Cluj-Napoca

PREȘEDINTELE JURIULUI,  
Prof. dr. ing. RADU MUNTEANU



REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

## BREVET DE INVENȚIE

Nr. 4495

Eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Senzor de etanol pe bază de oxid de cupru**

Titular: **ABABII Nicolai, MD**

Data depozit: **2016.09.09**

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte  
integrantă a prezentului brevet de invenție



Director General

CHISINĂU

APROB

Decanul Facultății Calculatoare, Informatică și  
Microelectronică a Universității Tehnice a Moldovei

Doctor în științe, conferențiar universitar

Dl. Dumitru CIORBĂ

„10” decembrie



ACT nr. 9

de implementare a rezultatelor cercetărilor științifice ale dlui lector universitar, magistru Nicolai ABABII cu tema "Obținerea senzorilor de etanol pe bază de oxid de cupru" în procesul didactic

Comisia în componența: Lupan O. șeful departamentului M.I.B., dr.hab. șt. tehn., prof.univ.; Trofim V. dr.hab.șt.tehn. prof.univ.; Buzdugan A. dr.hab.șt.tehn. prof.univ., Pocaznoi I. dr.șt.fiz.-mat., conf.univ., Railean S. dr.șt.tehn., conf.univ. au alcătuit prezentul act referitor la implementarea rezultatelor științifice ale dlui lect.univ., drd. Ababii N. în procesul didactic la facultatea C.I.M., care constau în următoarele:

- Heterostructurile non-planare bazate pe un micofir de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu}$  fixat cu micropaticule convertite în cristale de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  și acoperite complet cu rețele de nanofire de  $\text{CuO}$  s-a utilizat în cadrul Practicii de Diplomă (a.2017-2019) precum și la instruirea masteranzilor pe parcursul studiilor la ciclul 2 la facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, Departamentul MIB;
- Metoda de obținere a senzorilor de etanol pe bază de oxid de cupru în cadrul tezelor de licență în microelectronică și nanotehnologii, ciclul 1.

Rezultatele cercetărilor – procedee și rezultatele obținute au fost aplicate în anii 2017-2019 la îndeplinirea Lucrărilor de Licență și de Master; la predarea cursurilor „Nanotehnologii și nanomateriale” pentru studenții specialității „Microelectronica și nanotehnologii MN” în a.u. 2020-2021 la departamentul „Microelectronica și Ingineria Biomedicală”, Facultatea C.I.M. a UTM.

Rezultatele cercetărilor permit economie în materiale, tehnologii, energie și timp în comparație cu alte metode existente și sunt destul de utile în procesul de studiu a studenților și masteranzilor UTM.

Prezentul Act nu are temei de remunerare.

Șef departament M.I.B., dr.hab. șt.tehn., prof.univ.

Oleg LUPAN

Membrii comisiei: Trofim V. dr. hab.șt.tehn. prof.univ.

Buzdugan A. dr. hab.șt.tehn. prof.univ.

Pocaznoi I. dr.șt.fiz.-mat., conf.univ.

Railean S. dr.șt. tehn. conf.univ.

## MULȚUMIRI

Rezultatele obținute în teza de doctorat nu este doar munca mea și efortul meu, dar se mai datorează și persoanelor care m-au ajutat și susținut pe parcursul întregii perioade de studii din cadrul Universității Tehnice a Moldovei.

Aduc sincere mulțumiri conducătorului științific, dr. hab., prof., univ., LUPAN Oleg, care m-a îndrumat, susținut, sprijinit și ajutat enorm de mult la elaborarea tezei. Deosebită grațitudine și mulțumiri acord membrilor comisiei de îndrumare: dr. hab., prof., univ., TROFIM Viorel, dr., prof., univ., ȘONTEA Victor și dr., conf., univ., RAILEAN Serghei pentru sfaturile științifice valoroase cât și pentru îndrumarea competentă, permanentă și de cel mai înalt nivel pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat. Multumesc echipei de cercetători de la Centru de Nanotehnologii și Nanosenzori, DMIB, UTM, în particular, dr., CREȚU Vasilii, dr., POSTICA Vasile, MAGARIU Nicolae, care m-au ajutat la sinteza și elaborarea probelor, precum și analiza datelor de pe acestea prin anumite consultări de valoare.

Aduc sincere mulțumiri întregului colectiv al Departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală, UTM pentru discuțiile fructoase, suportul acordat și cunoștințele obținute în timpul studiilor.

Many thanks to dr., prof., ADELUNG Rainer, dr., prof., FAUPEL Franz, dr., prof., LORENZ Kienle and their research groups from Kiel University, Germany, dr. prof., PAUPORTÉ Thierry and dr., prof., VIANNA Bruno from PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Paris, France, dr., prof., CHOW Lee from University of Central Florida, USA and dr., prof., Nora H. De LEEUW and dr., SANTOS-CARBALLAL David and their research group from University College London, UK for fruitful scientific collaboration.

Cu deosebit respect,  
Nicolai ABABII  
Chișinău, 2022.

## Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe propria răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatele propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Ababii Nicolai

Semnătura

Data

## CURRICULUM VITAE

**Numele:** Ababii

**Prenumele:** Nicolai

**Naționalitatea:** Moldovean

**Data nașterii:** 13/09/1991

### EDUCAȚIE ȘI FORMARE

#### Studii:

1998 – 2007: Studii gimnaziale, or. Drochia, Republica Moldova

2008 – 2010: Studii liceale, profil real, Liceul “B.P.-Hasdeu”, or. Drochia

2010 – 2014: Studii superioare (licență), Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, specialitatea ”Electronică”

2014 – 2016: Studii masterat, UTM, FCIM, specialitatea ”Microelectronică și Nanotehnologii”

2016 – 2019: Studii doctorat, Școala doctorală ”Știința Calculatoarelor, Electronică și Energetică”, specialitatea ”233.01 Nano-Microelectronică și Optoelectronică”

#### Experiența profesională:

02.09.2014 – 31.12.2017: Inginer, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

01.09.2015 – prezent: Lector universitar, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei

01.01.2018 – 29.02.2022: Cercetător Științific, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei.

**Cursuri predate:** Circuite și Dispozitive Electronice, Electronica pentru automobile, Dispozitive medicale pentru diagnostic și terapie 1.

**Domeniile de activitate științifică:** Nanotehnologii cost-eficiente pentru obținerea nanomaterialelor și heterojoncțiunilor pe baza oxizilor semiconductori; Cercetarea nanomaterialelor și heterojoncțiunilor în calitate de senzori de gaze ca aplicații în domeniul monitorizării mediului ambient, medicină și automotive.

#### Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

- 1) Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU-ASM 5989, 2015 - 2017.
- 2) Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU-ASM 6229, 2017 – 2019.
- 3) Proiectul Institional UTM-AȘM 45inst-15.818.02.29A, 2015 – 2019.
- 4) Proiectul Tineri Cercetători 17-TC-19.80012.50.04A, 2019.
- 5) Proiectul NATO Science for Peace and Security Programme (SPS) under grant G5634, „Advanced Electro-Optical Chemical Sensors” AMOXES, 2019-2022.
- 6) Proiectul 20.70086.29/COV, ”Elaborarea boxei cu viteză variabilă de ventilație pentru proceduri generatoare de aerosoli cu risc înalt de infectare cu SARS CoV-2”, 2020-2021.

#### Participări la manifestări științifice (naționale și internaționale):

- 1) Participare și contribuție la a 4-a ediție ”International Conference on Nanotechnologies





- and Biomedical Engineering”, 18-21 Septembrie, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 2 articole;
- 2) Participare la ”International Conference on Electronics, Communications and Computing”, IC ECCO-2019, Octombrie 23 – 26, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 2 articole;
  - 3) Participare la ”NANO-2019 SPINTECH + Humboldt Kolleg Conference”, NANO-2019: Limits of Nanoscience and Nanotechnologies, 24-27 Septembrie, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 1 poster;
  - 4) Participare la a 9-a ediție ”International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties”, Odesa, Ucraina, 15-20 Septembrie, 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;
  - 5) Participare la a 14-a ediție ”Conferința Internațională „Zilele Academiei de Științe Tehnice din România”, Creativitatea în dezvoltarea Societății Cunoașterii”, Chișinău, 17 – 18 octombrie 2019, în cadrul căreia s-a prezentat 1 poster;
  - 6) Participare la a 8-a ediție ”International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties”, Zatoca, Ucraina, 9-14 Septembrie, 2018, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;
  - 7) Participare la a 4-a ediție ”Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry”, (CEEC-TAC4), 28-31 August, 2017, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;
  - 8) Participare și contribuție la a 3-a ediție ”International Conference Health Technology Management” (ICHTM-2016), 6-7 Octombrie, 2016, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;
  - 9) Participare la ”International Conference on Microelectronics and Computer Science”, 19-21 Octombrie, 2017, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;
  - 10) Participare și contribuție la a 3-a ediție ”International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, 23-25 Septembrie, 2015, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol;
  - 11) Participare la ”Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor”, 1-3 aprilie, 2020, în cadrul căreia s-a prezentat 2 articole;
  - 12) Participare la a 2-a ediție ” Regional Workshop Health Technology Management”, Aprilie 10-11, 2014, în cadrul căreia s-a prezentat 1 articol.

**Lucrări științifice și științifico-metodice publicate:** în total 70 lucrări științifice, inclusiv: 3 brevete de invenție; 24 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS; 43 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale; 1 publicație monoautor; rezultatele științifice au fost menționate și pe copertele a 2 reviste de specialitate.

***h-index*** – 13 SCI Hitsh index. Numărul de citări internaționale în SCOPUS de aproximativ 650.

**Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice:**

- 1) Premiul Național pentru Tineret, Ediția 2020;
- 2) Câștigătorul ”Bursei de excelență a Guvernului” pentru anul 2018;
- 3) Premiul Senatului UTM ”Cel mai bun dictator al anului 2018-2019”, gr. I;
- 4) Premiul Senatului UTM ”Laureat al anului 2020 în domeniul creativității tehnice”, gr. III;

**Apartenența la societăți/asociații științifice naționale, internaționale:**

- 1) 2014 – prezent: Membru al Asociația Obștească ”Societatea Absolvenților în Microelectronică ai Universității Tehnice a Moldovei”.
- 2) 2014 – prezent: Membru al Societății de Inginerie Biomedică din Moldova.

**Cunoașterea limbilor:**

Limba maternă: Limba română;

Limba rusă: Nivel avansat;

Limba engleză: Nivel intermediar.

**Date de contact de serviciu:**

Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Str. Studenților 9-7, corpul de studii nr. 3. E-mail: [nicolai.ababii@mib.utm.md](mailto:nicolai.ababii@mib.utm.md), tel. +373 22 50-99-10

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE-DIDACTICE LA TEMA TEZEI

a domnului **ABABII Nicolai**, doctorand la forma de învățământ cu frecvență  
specialitatea: 233.01 Nano-microelectronică și optoelectronică

### 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., ZIMOCHE, L., HOPPE, M., PAUORTE, TH., GALSTYAN, V., SONTEA, V., CHOW, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R., DE LEEUW, N. H., COMINI, E. TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O/CuO Multi-Nanolayers as Sensors for H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O/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<sub>2</sub>O/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<sub>2</sub>O/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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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., PAUPOURTE, 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 TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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., PAUPOURTE, T., VIANA, B. H<sub>2</sub> gas sensing properties of a ZnO/CuO and ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O 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/Cu<sub>2</sub>O 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 TiO<sub>2</sub> 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., CREȚU, V., RAILEAN, S., LUPAN, O. Efectele Co-dopării și Tratatului 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 manifestărilor științifice organizate din Republica Moldova:**

- 23) **ABABII, N.** Creșterea localizată și cercetarea proprietăților senzoriale ale nanostructurilor oxidilor 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/Cu<sub>2</sub>O 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.