

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI



Cu titlu de manuscris
C.Z.U.:620.3 : 621.38 (043.2)

POSTICA VASILE

**PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR HIBRIDE
ÎN BAZĂ DE OXIZI METALICI ȘI A REȚELELOR LOR**

233.01 NANO-MICROELECTRONICĂ ȘI OPTOELECTRONICĂ

Teză de doctor în tehnică

Conducător științific:

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

Autor:

POSTICA Vasile

CHIȘINĂU, 2020

© Postica Vasile, 2020

CUPRINS

ADNOTARE	5
ABSTRACT	6
АННОТАЦИЯ	7
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	9
1. ANALIZA METODELOR DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ALE OXIZILOR METALICI	18
1.1. Senzori de gaze pe bază de micro- și nanostructuri de ZnO. Influența morfologiei	18
1.2. Doparea ZnO pentru senzori de gaze. Posibilități de modificare a selectivității	27
1.3. Funcționalizarea suprafeței nano- și microstructurilor de ZnO pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale	31
1.4. Senzori de gaze pe bază de structuri individuale de oxizi metalici	39
1.5. Concluzii la capitolul 1	42
2. METODE ȘI DISPOZITIVE UTILIZATE LA PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA PELICULELOR COLUMNARE ȘI MATERIALELOR HIBRIDE	45
2.1. Metode și dispozitive utilizate la caracterizarea proprietăților materialelor	45
2.2. Depunerea peliculelor columnare de ZnO	48
2.3. Sinteza structurilor 3-D hibride în baza tetrapozilor de ZnO	50
2.4. Modelarea reacțiilor de suprafață ale moleculelor de gaze cu suprafețele materialelor hibride	51
3. PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR COLUMNARE DE ZnO FUNCȚIONALIZATE CU AgO/Ag ȘI PdO/PdO₂	53
3.1. Cercetarea proprietăților peliculelor columnare de ZnO dopate cu Fe sau Pd și funcționalizate cu AgO/Ag sau PdO/PdO ₂	53
3.2. Cercetarea proprietăților senzoriale și elaborarea mecanismelor fizico-chimice ale peliculelor columnare de ZnO:(Fe, Pd)	60
3.3. Efectele funcționalizării suprafeței ZnO:Fe cu AgO/Ag pentru îmbunătățirea selectivității la etanol și simulările computaționale ale reacțiilor de suprafață	64
3.4. Efectele funcționalizării suprafeței ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO ₂ pentru îmbunătățirea selectivității la hidrogen	68

3.5. Concluzii la capitolul 3	74
4. CERCETAREA REȚELELOR 3-D DE STRUCTURI HIBRIDE ÎN BAZA ZnO PENTRU APLICAȚII SENZOR	76
4.1. Proprietățile structurilor 3-D hibride de ZnO-Me _x O _y și ZnO-Zn _x Me _y O _z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn)	76
4.2. Proprietățile senzoriale și mecanismul fizico-chimic de sesizare ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-Fe ₂ O ₃ , ZnO-CuO, ZnO-ZnAl ₂ O ₄ , ZnO-Bi ₂ O ₃ și ZnO-Zn ₂ SnO ₄	82
4.3. Rețele 3-D hibride în baza oxidului de zinc-nanotuburi de carbon (ZnO-CNT) pentru detectarea selectivă a NH ₃	96
4.4. Concluzii la capitolul 4	100
5. PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR INDIVIDUALE HIBRIDE Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO	102
5.1. Influența morfologiei nanostructurilor individuale de ZnO asupra proprietăților senzoriale	102
5.2. Proprietățile senzoriale ale structurilor individuale hibride de Fe ₂ O ₃ /ZnO, ZnAl ₂ O ₄ /ZnO și CNT/ZnO	106
5.3. Nanosenzori selectivi de NH ₃ în baza structurilor individuale de CNT/ZnO	116
5.4. Nanosenzori în baza nanostructurilor individuale de ZnO și CNT/ZnO cu joncțiune de tip Schottky.	118
5.5. Concluzii la capitolul 5	130
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	132
BIBLIOGRAFIE	135
ANEXA 1. Proprietățile peliculelor columnare de ZnO dopat și funcționalizat	165
ANEXA 2. Proprietățile rețelelor hibride în baza tetrapozilor de ZnO	174
ANEXA 3. Sinteza tetrapozilor de ZnO cu diferite morfologii	184
ANEXA 4. Proprietățile senzoriale ale nanosenzorilor în baza structurilor individuale de ZnO, Fe ₂ O ₃ /ZnO, ZnAl ₂ O ₄ /ZnO și CNT/ZnO	187
ANEXA 5. Implementarea rezultatelor științifice	197
MULȚUMIRI	199
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	200
CURRICULUM VITAE	201
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE, DIDACTICE	203

ADNOTARE

la teza cu titlul „**Proprietățile senzoriale ale structurilor hibride în bază de oxizi metalici și a rețelelor lor**”, înaintată de competitorul **POSTICA Vasile**, pentru conferirea gradului științific de doctor în științe tehnice, 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), Chișinău, 2020. Este scrisă în limba română și constă din introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 291 de titluri, 116 pagini text de bază, 49 figuri și 1 tabel. Rezultatele obținute au fost publicate în 41 lucrări științifice, inclusiv: 1 brevet de invenție; 16 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS (în 6 ca prim-autor); 21 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale, având și 5 publicații monoautor la tema tezei.

Cuvinte-cheie: ZnO, oxizi metalici, nanotehnologii, nanosenzori, senzori de gaze, structuri hibride.

Scopul lucrării: constă în identificarea procedeele tehnologice de depunere și post-depunere a peliculelor columnare de ZnO pentru elaborarea materialelor selective la gaze reducătoare; analiza structurilor hibride optime pe bază de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) pentru îmbunătățirea sensibilității și selectivității; elaborarea mecanismelor senzor și fizica nanosistemelor funcționale.

Obiectivele cercetării: studierea proprietăților senzoriale ale materialelor dopate și hibride de înaltă performanță pe bază de: (i) pelicule columnare de ZnO:Fe și ZnO:Pd depuse prin metode chimice din soluții și funcționalizate; (ii) structuri 3-D hibride ZnO-Bi₂O₃, ZnO-CuO, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Zn₂SnO₄ și ZnO-CNT; (iii) structuri individuale de ZnO și hibride cu diferite morfologii; analiza fizico-chimică avansată și caracterizarea proprietăților lor; cercetarea influenței temperaturii de operare și a direcției de polarizare asupra selectivității, sensibilității și rapidității la gaze în cazul senzorului cu joncțiune de tip Schottky.

Noutatea și originalitatea științifică: Cuplarea metodelor teoretice de modelare computațională (DFT) cu analiza datelor experimentale ale măsurărilor la gaze în cazul materialelor cercetate a contribuit esențial la elucidarea proceselor de suprafață la nivel molecular. Pentru prima dată au fost fabricate dispozitive de tip micro- și nanosenzor de înaltă performanță pe bază de structuri hibride individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄ și CNT/ZnO, utilizând instrumentul FIB/SEM. Rezultatele obținute demonstrează relația strânsă între performanțele dispozitivelor elaborate și efectele sinergice ale materialelor hibride.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în identificarea materialelor sensibile și selective la gaze reducătoare (H₂, C₂H₅OH, CH₄ și NH₃), în particular pentru vaporii de etanol și pentru hidrogen gazos în cazul peliculelor columnare de ZnO:Fe sau ZnO:Pd funcționalizate cu AgO/Ag sau PdO/PdO₂, respectiv, precum și pentru NH₃, H₂, CH₄, CO, C₂H₅OH în cazul rețelelor hibride de ZnO-CNT, ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z.

Semnificația teoretică rezidă în propunerea mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor reducătoare și de detectare a radiației UV de către rețelele și structurile individuale hibride, precum și de către peliculele columnare de ZnO dopate și funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile. Datele experimentale au fost confirmate de către calculele de tip DFT prin calcularea interacțiunii moleculelor de gaz țintă cu suprafața materialelor modelate.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în prezentarea aplicațiilor practice de detectare înalt selectivă și senzitivă a gazelor de H₂, CO, CH₄, C₂H₅OH și NH₃ de către rețelele hibride în baza tetrapozilor de ZnO cu Me_xO_y și Zn_xMe_yO_z, ale peliculelor columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd) și funcționalizate (AgO/Ag sau PdO/PdO₂), precum și a structurilor individuale (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO, CNT/ZnO).

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice au fost implementate parțial în procesul instructiv-educativ desfășurat în cadrul UTM, precum și 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 inovatoare la UTM.

ABSTRACT

of the thesis with title „**Sensing properties of hybrid structures based on metal oxides and their networks**”, presented by **POSTICA Vasile** for obtaining the degree of Doctor of Engineering at the specialty 233.01 “Nano-Microelectronics and Optoelectronics”.

Thesis structure: the thesis was realized at the Technical University of Moldova (TUM), Centre for Nanotechnology and Nanosensors (CNN), Department of Microelectronics and Biomedical Engineering (DMBE), Chisinau, in 2020. The thesis is written in Romanian language and consists of introduction, 5 chapters, general conclusions, recommendations and bibliography with 291 references. The content of the thesis is exposed on 116 pages of basic text, contains 49 figures and 1 table. The obtained results were published in 41 scientific papers, including: 1 patent; 16 revised papers in international journals listed in ISI and SCOPUS database (in 6 as first-author); 21 papers presented and published in proceedings of National and International Conferences, and 5 single-authored publications.

Keywords: ZnO, metal oxide, nanotechnologies, nanosensors, gas sensors, hybrid structures.

Aim of the study: consists of identifying of technological procedures for deposition and post-deposition of ZnO columnar films for development of materials with high selectivity to reducing gases. Identification of optimal hybrid structures based on $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$ and $\text{ZnO-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$ (Me = Fe, Cu, Al, Bi or Sn) to improve gas sensing properties, such as sensitivity and selectivity. Identification of sensor mechanisms and physics of functional nanosystems.

Objectives investigation of gas sensing properties of doped and hybrid materials with high performance based on: (i) ZnO:Fe and ZnO:Pd columnar films deposited by chemical methods from solutions and functionalized; (ii) hybrid 3-D structures $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, ZnO-CuO , $\text{ZnO-ZnAl}_2\text{O}_4$, $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Zn}_2\text{SnO}_4$ and ZnO-CNT ; (iii) individual ZnO and hybrid structures with different morphologies; advanced physico-chemical analysis and characterization of their properties; research of influence of the operating temperature and polarization direction on selectivity, sensitivity and rapidity of nanosensors with Schottky-type junctions.

Novelty and scientific originality: coupling of theoretical methods of computational modeling (DFT) with the analysis of experimental data of gas measurements of investigated materials has contributed to understanding of the surface phenomena at the molecular level. For the first time, high performance nanosensor type devices were fabricated based on individual hybrid structures of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, ZnAl_2O_4 and CNT/ZnO , using the FIB/SEM. The results show the close relationship between device performance and synergistic effects of hybrid materials.

The solved scientific problem consists of identifying selective materials sensitive to reducing gases (H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , CH_4 and NH_3), in particular to ethanol vapor and to hydrogen gas in the case of ZnO:Fe and ZnO:Pd columnar films functionalized with nanoparticles of AgO/Ag or PdO/PdO_2 , respectively, as well as to NH_3 , H_2 , CH_4 , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in the case of ZnO-CNT , $\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$ and $\text{ZnO-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$ hybrid networks.

Theoretical significance: development of gas and UV sensing mechanisms for networks and individual hybrid structures, as well as for doped and functionalized columnar films of ZnO. The experimental data were supported by the DFT calculations of the interaction of the target gas molecules with the surface of the modeled materials.

Practical value of the work: represents practical applications of highly selective and sensitive detection of H_2 , CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and NH_3 gases using hybrid networks based on ZnO tetrapods combined with Me_xO_y and $\text{Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$, doped (Fe and Pd) and functionalized (AgO/Ag and PdO/PdO_2) ZnO columnar films, as well as individual structures ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, CNT/ZnO).

Implementation of scientific results. The scientific results were partially implemented in the instructive-educational process at UTM, as well as in the elaboration of the theses for bachelor students from the DMBE. An act of implementation of new innovative research at UTM was obtained.

АННОТАЦИЯ

диссертации „Сенсорные свойства гибридных структур на основе оксидов металлов и их сетей”, представленной Постика Василием, соискателем на степень доктора технических наук по специальности 233.01 “Нано-Микроэлектроника и Оптоэлектроника”.

Структура диссертации: работа была выполнена в Техническом Университете Молдовы (ТУМ), Центр Нанотехнологии и Наносенсоров, Департамент Микроэлектроники и Биомедицинской Инженерии (ДМБИ), г. Кишинев, 2020, была написана на румынском языке и состоит из введения, 5 глав, общих выводов и библиографии (291 наименований), основной текст изложен на 116 страницах, содержит 49 рисунков и 1 таблицу. Результаты научной деятельности опубликованы в 41 научных работах, включая: 1 патент; 16 статей в международных журналах с импакт-фактором (в 6 - первый автор); 21 научных статей представленных на национальных и международных конференциях, и 5 статей, в которых соискатель является единственным автором.

Ключевые слова: ZnO, оксиды металлов, нанотехнологии, нанодатчики, газовые датчики, гибридные структуры.

Цель работы: состоит в определении технологических процедур для осаждения столбчатых пленок ZnO для разработки селективных датчиков восстановительных газов; идентификация оптимальных гибридных структур на основе $ZnO-Me_xO_y$ и $ZnO-Zn_xMe_yO_z$ ($Me = Fe, Cu, Al, Bi$ или Sn) для улучшения сенсорных свойств; идентификация сенсорных механизмов и физики функциональных наносистем.

Задачи работы состоят в исследовании сенсорных свойств легированных и гибридных материалов на основе: (i) функционализированных столбчатых пленок $ZnO:Fe$ и $ZnO:Pd$; (ii) гибридных трехмерных структур $ZnO-Bi_2O_3$, $ZnO-CuO$, $ZnO-ZnAl_2O_4$, $ZnO-Fe_2O_3$, $ZnO-Zn_2SnO_4$ и $ZnO-CNT$; (iii) индивидуальных ZnO и гибридных структур с различной морфологией; расширенный физико-химический анализ и изучение свойств материалов; исследование наносенсоров на основе индивидуальных гибридных структур ZnO в качестве чувствительных и селективных датчиков.

Научная новизна и оригинальность: Сочетание теоретических методов вычислительного моделирования (DFT) с анализом экспериментальных данных газовых измерений на исследуемых материалах способствовало выяснению поверхностных процессов на молекулярном уровне. Впервые были изготовлены нанодатчики на основе отдельных структур Fe_2O_3/ZnO , $ZnAl_2O_4$ и CNT/ZnO . Результаты демонстрируют тесную связь между характеристиками устройства и синергетическим эффектом гибридных материалов.

Основная научная проблема, решенная в диссертации, заключается в идентификации селективных материалов, чувствительных к восстановительным газам (H_2 , C_2H_5OH , CO , CH_4 и NH_3), в частности, для паров этанола и для водорода в случае пленок $ZnO:Fe$ или $ZnO:Pd$ функционализированными с наночастицами AgO/Ag или PdO/PdO_2 , соответственно, а также для NH_3 , H_2 , CH_4 , CO , C_2H_5OH в случае гибридных сетей $ZnO-CNT$, $ZnO-Me_xO_y$ и $ZnO-Zn_xMe_yO_z$ ($Me = Fe, Cu, Al, Bi$ или Sn).

Теоретическая значимость состоит в предложении физико-химических механизмов обнаружения газов и УФ-излучения с помощью гибридных структур, а также с помощью столбчатых плёнок ZnO, легированных с Fe или Pd и функционализированных с наночастицами AgO/Ag или PdO/PdO_2 . Экспериментальные данные были подтверждены расчетами DFT путем моделирования взаимодействия молекул газа с поверхностью исследуемых материалов.

Прикладная ценность работы: в диссертации представлены практические применения высокоселективного и чувствительного обнаружения газов H_2 , CO , CH_4 , C_2H_5OH и NH_3 с помощью гибридных структур на основе ZnO с Me_xO_y или $Zn_xMe_yO_z$, с помощью плёнок ZnO легированных (Fe или Pd, $ZnO:Fe$ или $ZnO:Pd$) и функционализированных (AgO/Ag или PdO/PdO_2), а также отдельных структур (Fe_2O_3/ZnO , $ZnAl_2O_4/ZnO$, CNT/ZnO).

Внедрение научных результатов. Научные результаты были частично внедрены в учебно-воспитательный процесс ТУМ, а также при разработке студенческих дипломных работ на степень лицензиата в МБИ. Получен акт внедрения новых инновационных исследований в ТУМ.

LISTA ABREVIERILOR

1-D – unidimensional

2-D – bidimensional

3-D – tridimensional

CNT – nanotuburi de carbon

COV – compuși organici volatili

DFT – metoda funcționalei de densitate

EDX – dispersia energiei razelor-X

FIB – instrument științific cu fascicul focusat de ioni

FTS – sinteza prin transport în flacără

FWHM – valoarea lățimii la jumate din amplitudă

HAL – stratul de acumulare cu goluri

HRTEM – microscopia electronică prin transmisie de rezoluție înaltă

LDL – limita de detecție de jos

LO – longitudinal-optic

MFC – controler de debit de masă

T_{opt} – temperatura optimală de operare

PED - difracția de electroni cu precesie

RH – umiditatea relativă

RT – temperatura camerei

RSD – deviația reziduală standard

RTA – procesarea foto-termică rapidă

SAED – difracția de electroni pe o arie selectată

BS – bariera Schottky

SCS – sinteza chimică din soluții

SEM – microscopia electronică cu scanare

STEM-HAADF – microscopia electronică prin transmisie și cu scanare cu câmp întunecat

TA – tratament termic convențional

TEM – microscopia electronică prin transmisie

TO – transversal-optic

UV – ultraviolet

XRD – difracția cu raze-X

XPS – spectroscopia fotoelectronică cu raze-X

INTRODUCERE

Actualitatea temei investigate. La momentul actual, progresul tehnologiilor de fabricare a senzorilor de gaze este în continuă creștere, iar aria de aplicare a acestora se extinde în diverse domenii: medicină și aplicații biomedicale (COV, O₂, CO₂ etc.), industria petrolieră (hidrocarburi, CH₄ etc.), industria alimentară (NH₃), industria chimică (COV), minerit (CO, CH₄ etc.), automotive (NO_x, O₂ etc) și altele [1, 2]. Piața mondială de senzori de gaze se așteaptă la o creștere majoră de la 812,3 mil dolari SUA, în 2016, până la 1297,6 mil dolari SUA, în 2023 [3]. Acest fenomen are loc în mare parte datorită progresului rapid al tehnologiilor senzorilor de gaze pe bază de oxizi semiconductori [4]. Astfel, progresul rapid și tehnologiile de vârf, precum "nasul" electronic, casele inteligente, mașinile autonome, internetul lucrurilor ("internet of things") etc., contribuie la înaintarea unor cerințe concrete față de sistemele de detecție inteligente, precum portabilitate, interfață fără fir ("wireless"), consum redus de energie, simplitate în utilizare, cost scăzut, durată lungă de lucru și altele. [5, 6]. Cercetările științifice intense au demonstrat că dispozitivele pe baza structurilor din oxizi metalici constituie o alternativă pertinentă pentru elaborarea senzorilor de gaze performanți care ar putea face față cerințelor complexe impuse de tehnologiile moderne [5]. Avantajul principal îl prezintă consumul redus de energie, sensibilitatea înaltă și posibilitatea de integrare simplă în dispozitivele electronice, oferindu-i o complexitate redusă și fiind compatibile cu tehnologiile microelectronice standard [1-4].

Importanța problemei abordate. Este cunoscut faptul că dezavantajul principal al micro- și nanostructurilor de oxizi metalici constă în selectivitatea joasă [7]. Acest dezavantaj apare deoarece parametrii senzorilor sunt influențați în același timp de mai multe gaze aflate în atmosferă și nu este posibil de stabilit exact efectul fiecăruia, dar și de compoziția mediului [8]. Pentru soluționarea acestor probleme, este important de elaborat metode tehnologice eficiente de fabricare a senzorilor de gaze pe bază de ZnO și SnO₂ cu o selectivitate și sensibilitate mai înaltă prin controlul morfologiei, dopării și funcționalizării suprafeței acestora. Pentru a îmbunătăți proprietățile senzoriale ale oxizilor metalici, au fost studiate mai multe metode și abordări [9-13]. Morfologia micro- și nanostructurilor de oxizi semiconductori joacă un rol important în determinarea proprietăților mecanice, senzoriale și a activității fotocatalitice [13-19]. O altă metodă actuală, care contribuie la îmbunătățirea proprietăților senzoriale, este funcționalizarea suprafeței cu metale nobile [19], polimeri [20] sau alți oxizi semiconductori, formând

structuri de tip miez-înveliș, joncțiuni Schottky sau heterojoncțiuni [21]. În prezent există numeroase aplicații noi din domeniul științei materialelor avansate care sunt elaborate pe bază de structuri hibride cu proprietăți unice, precum ar fi selectivitatea și sensibilitatea mai înaltă [22]. Rețelele de nanostructuri hibride pe bază de oxizi metalici au demonstrat, de asemenea, proprietăți senzoriale excepționale cu o detectare senzitivă și rapidă a gazelor ușor inflamabile și nocive [10, 15, 23]. Totuși, multitudinea tipurilor de materiale (organice și anorganice) cu o varietate largă de proprietăți, datorită naturii diferite a interacțiunii între aceste materiale îngreunează combinarea acestora, având ca scop obținerea în mod raționalizat a performanțelor dorite ale dispozitivelor în baza lor [22]. În cazul senzorilor de gaze pe bază de materiale hibride, aceste performanțe sunt selectivitatea și sensibilitatea. Deocamdată încă nu sunt determinate toate principiile de combinare a oxizilor metalici pentru a obține în mod controlat și dorit materiale hibride sensibile, de înaltă performanță, pentru anumite tipuri de gaze sau COV.

Scopul și obiectivele lucrării. Teza de doctor are ca scop: (i) identificarea procedeele tehnologice pentru peliculele columnare de ZnO:Fe și ZnO:Pd la elaborarea materialelor hibride selective pentru gazele reducătoare precum etanolul și hidrogenul; (ii) identificarea structurilor hibride optime în baza ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale (sensibilitatea și selectivitatea la C₂H₅OH, H₂, CH₄, CO, NH₃); (iii) elaborarea mecanismelor senzorilor și fizicii nanosistemelor funcționale pentru pelicule columnare, rețele 3-D hibride, precum și pentru structuri hibride individuale.

Obiective de cercetare propuse:

- Studiul proprietăților senzoriale ale materialelor sensibile în baza: (i) peliculelor columnare de ZnO:Fe și ZnO:Pd depuse prin metode chimice din soluții și funcționalizate cu metale nobile; (ii) structurilor 3-D hibride de ZnO-CuO, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Bi₂O₃, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Zn₂SnO₄, ZnO-CNT (nanotuburi de carbon); (iii) structurilor individuale de ZnO cu diferite morfologii; (iv) structurilor individuale hibride de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO.

- Analiza fizico-chimică cu tehnici SEM, XRD, Raman, TEM, HRTEM, SAED, EDX și XPS a rețelelor 3-D hibride pe bază de tetrapozi de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) și pelicule columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd) și funcționalizate (PdO₂/PdO sau AgO/Ag).

- Cercetarea influenței temperaturii de operare și a modului de polarizare asupra selectivității, sensibilității și rapidității la gaze în cazul senzorilor cu joncțiune Schottky.

- Propunerea și dezvoltarea mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor, COV și a radiației UV de către: rețelele hibride pe bază de ZnO, ZnO-CuO, ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Bi₂O₃, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Zn₂SnO₄, ZnO-CNT; peliculele columnare de ZnO dopate și funcționalizate; structurile individuale hibride (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO) și a senzorilor cu joncțiune de tip Schottky, în baza mecanismelor existente.

Metodologia cercetării științifice. În vederea atingerii obiectivelor lucrării au fost utilizate următoarele metode tehnologice și de cercetare științifică:

- pentru depunerea peliculelor columnare nanostructurate din ZnO:Fe(Pd) - metoda sintezei chimice din soluții (SCS) urmată de un tratament termic convențional (TA) sau rapid (RTA) în aer;
- funcționalizarea ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ din soluția apoasă de PdCl₂;
- funcționalizarea ZnO:Fe cu nanoparticule de AgO/Ag prin depunerea în vid la pulverizarea sursei de Ag urmată de un tratament termic în aer;
- sinteza prin transport în flacără pentru creșterea rețelilor de tetrapozi de ZnO;
- procesul cu un tratament termic în aer la 1150 °C timp de 5 ore pentru creșterea rețelilor 3-D hibride ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) - amestecul tetrapozilor de ZnO cu microparticulele de metale (Fe, Cu, Al, Bi sau Sn), în diferite rapoarte ale greutateilor;
- microscopia electronică cu scanare (SEM) și cu transmisie de electroni accelerați (TEM), precum și cu o rezoluție înaltă (HRTEM) pentru analiza proprietăților morfologice;
- spectroscopia Raman, difracția razelor X (XRD), dispersia energiei razelor X (EDX), difracția de electroni pe o arie selectată (SAED) și cu precizie (PED), precum și spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS) pentru analiza fizico-chimică avansată a structurilor cristaline;
- regulatoare pre-calibrate Bronkhorst din seria MASS-VIEW pentru controlul concentrației de gaz țintă;
- unitatea sursă-măsurator Keithley 2400 programabil controlat de calculator prin intermediul unei interfețe grafice realizate în LabView pentru măsurările proprietăților electrice și senzoriale.

Metodele date sunt utilizate pe larg de către comunitatea științifică și permit obținerea informației fiabile despre proprietățile morfologice, structurale, vibraționale, fizico-chimice și senzoriale ale materialelor studiate în teză.

Noutatea științifică a rezultatelor cercetărilor constă în:

- Evidențierea eficienței mai înalte a funcționalizării suprafeței peliculelor columnare de ZnO:Pd și ZnO:Fe cu nanoparticule ale metalelor nobile (PdO/PdO₂ sau

AgO/Ag) în comparație cu doparea (cu Pd sau Fe), în scopul obținerii performanței înalte la detectarea selectivă a gazelor reducătoare și COV.

- Formarea structurilor cristaline de Me_xO_y și $Zn_xMe_yO_z$ în rețelele 3-D de ZnO care permit identificarea pe cale rațională a unor strategii noi de elaborare a materialelor hibride de înaltă performanță. Aceste materiale hibride, cu proprietăți unice, pot fi utilizate ulterior cu succes la așa aplicații precum: senzori de gaze selectivi, "nasul" electronic și fotodetectori.

- Optimizarea geometriilor de echilibru a stărilor fundamentale cu cea mai joasă energie în cazul sistemelor AgO/ZnO:Fe, Me_xO_y -ZnO și $Zn_xMe_yO_z$ -ZnO (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) prin metoda funcționalei de densitate (DFT), în scopul modelării reacțiilor de suprafață.

- Cuplarea metodelor teoretice de modelare computațională (DFT) cu analiza datelor experimentale privind caracteristicile senzoriale la gaze, în cazul materialelor cercetate (AgO/ZnO:Fe, CuO/ZnO, Fe_2O_3 /ZnO, Bi_2O_3 /ZnO, $ZnAl_2O_4$ /ZnO și Zn_2SnO_4 /ZnO), a contribuit esențial la elucidarea contribuției proceselor de suprafață la nivel molecular. Rezultatele teoretice obținute susțin datele experimentale și mecanismele de detecție propuse. A fost demonstrat că prezența interfețelor între nanoparticulele de AgO și suprafața ZnO:Fe este esențială pentru dehidrogenarea moleculelor de etanol, ceea ce rezultă într-o sensibilitate înaltă la vaporii de etanol.

- În premieră, peliculele columnare de ZnO dopate cu Pd au fost funcționalizate cu nanoparticule de oxizi micști ai paladiului (PdO/PdO₂), în scopul realizării senzorilor înalt-selectivi de hidrogen cu detecție și la temperatura camerei. Este propus mecanismul fizico-chimic pe baza efectului de sensibilizare chimică și electrică.

- Pentru prima dată au fost fabricate dispozitive de tip nanosenzor de înaltă performanță pe bază de structuri hibride individuale (Fe_2O_3 /ZnO, $ZnAl_2O_4$ și CNT/ZnO). S-a observat posibilitatea modificării selectivității la gazele cercetate în dependență de combinația formată a materialelor hibride. Aceste rezultate demonstrează relația strânsă dintre performanța dispozitivelor și efectele sinergice ale materialelor, printre care proprietățile catalitice și fenomenele de la interfață.

Problema științifică și de cercetare soluționată constă în identificarea materialelor hibride din oxizi metalici sensibile și selective la gazele reducătoare (H_2 , C_2H_5OH , CH_4 și NH_3) în cazurile:

- funcționării peliculelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ pentru detectarea selectivă a gazului de H₂, iar în cazul funcționării peliculelor columnare de ZnO:Fe cu nanoparticule de AgO/Ag pentru detectarea selectivă a vaporilor de etanol;

- rețelelor hibride de ZnO-CNT pentru detectarea selectivă a vaporilor de NH₃, rețelelor hibride de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) sub formă de micro-/nanoparticule sau structuri de tip miez-înveliș pentru detectarea mai selectivă a H₂, C₂H₅OH, CO și CH₄;

- structurilor individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO, CNT/ZnO integrate în micro- sau nano-senzori, pentru detectarea selectivă a C₂H₅OH, H₂ și NH₃, respectiv.

Semnificația teoretică rezidă în aprofundarea elaborării mecanismelor fizico-chimice de sesizare multifuncțională a gazelor și a radiației UV în cazul peliculelor columnare, rețelelor 3-D hibride și a structurilor individuale hibride în baza mecanismelor existente. S-a constatat că proprietățile catalitice și fenomenele de la interfața materialelor hibride cercetate au un rol determinant în îmbunătățirea performanței senzorilor. Datele experimentale au fost susținute de către calculele computaționale de tip DFT, prin simularea interacțiunii moleculelor de gaz țintă cu suprafața materialelor modelate. Modelele mecanismelor senzoriale și fizicii nanosistemelor multifuncționale elaborate, în combinație cu calculele computaționale de tip DFT, contribuie esențial la înțelegerea mai profundă a fenomenelor de la suprafața materialelor hibride.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în următoarele:

- Doparea peliculelor columnare de ZnO cu 0,24 at% Fe și funcționarea suprafeței cu nanoparticule de AgO/Ag (diametrul de 2 – 10 nm și o densitate de $\sim 0,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) permite monitorizarea rapidă și ultra-sensibilă în timp real a vaporilor de etanol cu o concentrație de la 1 ppm până la 1000 ppm.

- Funcționarea peliculelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (diametrul de 5 – 15 nm și o densitate de $\sim 1,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) permite monitorizarea înalt-selectivă a hidrogenului gazos la temperatura camerei, ceea ce elimină necesitatea utilizării micro-încălzitoarelor oferind o putere de consum redusă esențial.

- Detectarea selectivă a:

- vaporilor de etanol în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃ (raportul de masă ZnO:Fe de 20:1) și ZnO-CuO (raportul ZnO:Cu de 30:1);

- gazului de CO în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (raportul ZnO:Sn de 30:1);
- gazului de CH₄ în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (raportul ZnO:Al de 10:1);

ceea ce permite fabricarea unei matrici de senzori înalt selectivi la diferite gaze pentru aplicarea în dispozitive de tip "nas electronic" pe baza corpului solid.

- Propunerea de micro- și nano-senzori pe bază de structuri hibride individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO cu operarea la temperatura camerei cu aplicații portabile de monitorizare a gazelor cu efect de seră (NH₃) în mediul ambiant sau de detectare rapidă a scurgerilor de gaze foarte inflamabile (H₂), cu consum redus de energie în regiunea de nW.

Tezele științifice principale înaintate spre susținere:

1. Funcționalizarea suprafeței ZnO:Fe (0,24 at% Fe) cu nanoparticule de AgO/Ag (diametrul de 2 – 10 nm, densitatea de $\sim 0,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) permite detectarea ultra-sensibilă și selectivă a vaporilor de etanol ($\sim 4,92 \text{ \%/ppm}$) la temperatura de operare 200 ÷ 300 °C datorită intensificării activității de oxidare catalitică a moleculelor de etanol prin dehidrogenare.

2. Funcționalizarea suprafeței peliculelor columnare de ZnO:Pd (0,13 at% Pd) cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (diametrul de 5 – 15 nm) permite obținerea unei selectivități ultra-înalte la gazul de H₂ în intervalul temperaturilor de operare de 25 °C – 200 °C, precum și elucidarea proceselor fizice de suprafață în dependență de temperatura de operare.

3. Modificarea selectivității structurilor de ZnO de la hidrogen gazos prin formarea rețelelor 3-D hibride pe bază de: (i) heterojoncțiuni cu nanoparticule de Fe₂O₃ și stratul subțire de CuO pe suprafața ZnO la vaporii de etanol; (ii) heterojoncțiuni cu particule de Zn₂SnO₄ la gazul de CO; (iii) heterojoncțiuni cu nanoparticule de ZnAl₂O₄ la gazul de CH₄; (iv) infiltrare a nanotuburilor de carbon (CNT, 2,0 wt%) în rețeaua de structuri 3-D de ZnO la NH₃.

4. Hibridizarea structurilor individuale de ZnO cu particule de Fe₂O₃ are un rol decisiv în îmbunătățirea cu un ordin a răspunsului față de vaporii de etanol și cu două ordine față de radiația UV datorită formării heterojoncțiunilor la scară micro- și nano-metrică cu proprietăți catalitice excepționale de dehidrogenare a moleculelor de etanol și eficientizarea separării sarcinilor electrice fotogenerate.

5. Funcționalizarea suprafeței structurilor individuale de ZnO cu nanoparticule de ZnAl_2O_4 (cu diametrul de 10 – 50 nm), utilizabile pentru fabricarea senzorilor de H_2 cu o sensibilitate înaltă datorită transferului mărit de sarcină electrică la interacțiunea cu moleculele de H_2 , cu dependența de relația morfologie/dimensiuni. Senzorii elaborați pe baza $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sunt funcționabili în intervalul temperaturilor de operare de $25\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$.

6. Ajustarea selectivității senzorului cu joncțiuni de tip Schottky pe bază de un tetrapod individual de CNT/ZnO de la NH_3 la H_2 prin modificarea temperaturii de operare, ceea ce permite utilizarea unui singur dispozitiv pentru monitorizarea eficientă a două tipuri de gaze.

Rezultatele științifice au fost implementate în procesul instructiv-educativ, inclusiv la elaborarea tezelor de licență ale studenților din cadrul departamentului MIB, specialitatea Microelectronică și Nanotehnologii. Ulterior, pe bază de rezultate științifice a fost posibilă obținerea unui act de implementare parțială a cercetărilor inovaționale la UTM.

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultatele de bază ale tezei de doctor au fost expuse la ședințele și seminarele Departamentului MIB, UTM (2016 – 2020); seminarul științific interdepartamental la Departamentul MIB a UTM (17.04.2019); seminarele științifice ale Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori; raportate, discutate, apreciate pozitiv și publicate în materialele a 10 conferințe științifice internaționale și naționale printre care: SPIE, Oxide-based Materials and Devices IX, (2018, California, S.U.A.); International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2016 și 2017, Ucraina și Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents, 2018, Sozopol, Bulgaria.

Investigațiile din teză se înscriu în direcțiile prioritare de cercetare-dezvoltare ale țării: Proiectul Instituțional – 1 (2015 – 2019); Proiectele STCU – 3 (2013 – 2015; 2015 – 2017; 2017 – 2019).

Publicații care au tangență cu subiectul tezei. Rezultatele principale ale tezei au fost publicate în 41 lucrări științifice, inclusiv și un 1 brevet de invenție, dintre care 16 articole recenzate în reviste cotate ISI și SCOPUS de circulație internațională, inclusiv 6 ca prim-autor; 5 publicații monoautor, dintre care 1 articol în revistă națională recenzată; precum și 21 lucrări prezentate, aprobate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale (Lista publicațiilor și brevetelor este anexată la sfârșitul tezei și a rezumatului). Numărul total de publicații este de 92 lucrări științifice, inclusiv 55 cotate

ISI și SCOPUS, iar rezultatele științifice au fost menționate și pe copertele a 4 reviste de specialitate. *h-indice* = 21 SCI Hirsh index. Numărul de citări internaționale în SCOPUS de aproximativ 1540.

Volumul și structura tezei. Teza constă din introducere, cinci capitole, concluzii și bibliografie. Conține 116 pagini text de bază, 49 figuri, 1 tabel și bibliografie cu 291 de titluri.

Cuvinte-cheie: ZnO, oxizi metalici, nanotehnologii, nanosenzori, senzori de gaze, structuri hibride.

Conținutul de bază al lucrării. În *Introducere* este argumentată actualitatea și importanța temei de cercetare, este dată o analiză a nivelului actual al cercetărilor științifice la subiectul dat, sunt expuse scopul și obiectivele lucrării, noutatea științifică a rezultatelor obținute, tezele principale înaintate spre susținere, certitudinea rezultatelor și lista conferințelor la care au fost expuse, recenzate și aprobate rezultatele de bază ale lucrării.

În *Capitolul 1* sunt prezentate abordările teoretice și practice generale privind conceptele de îmbunătățire a proprietăților senzoriale a nano- și microstructurilor de oxizi metalici la gaze și radiația UV. Este expusă o sinteză a mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor expuse în literatură. Prin urmare, se face o analiză a rezultatelor obținute la moment în domeniile senzorilor de gaze și a fotodetectorilor de radiație UV de înaltă performanță pe bază de oxizi metalici hibridi, precum și a nanosenzorilor pe bază de structuri individuale.

În *Capitolul 2* sunt descrise condițiile experimentale și metodele: (i) de creștere a peliculelor columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd); de funcționalizare cu nanoparticule de PdO/PdO₂ sau AgO/Ag și (iii) de creștere a tetrapozilor de ZnO, ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (unde Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn). Sunt descrise condițiile experimentale și metodele de măsurare, utilizate pentru cercetarea proprietăților materialelor incluse în teză.

În *Capitolul 3* sunt prezentate rezultatele cercetării proprietăților peliculelor columnare de ZnO dopate cu Fe sau Pd, precum și a celor funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ sau AgO/Ag, respectiv. În cazul peliculelor columnare de ZnO:Fe, funcționalizarea cu nanoparticule de AgO/Ag s-a dovedit a fi o metodă eficientă de îmbunătățire a sensibilității la vaporii de etanol. Au fost efectuate calculele teoretice de tip DFT. Scopul calculelor prezintă simularea interacțiunii moleculelor de etanol cu interfața particulelor de (AgO)_m și ZnO (1 0 -1 0). Simulările teoretice au permis o

înțelegere mai bună a fenomenelor de suprafață responsabile pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale. În cazul peliculelor columnare de ZnO:Pd, funcționalizarea cu nanoparticule de PdO/PdO₂ prezintă o soluție simplă și eficientă de obținere a unei selectivități înalte la hidrogen, în intervalul temperaturilor de operare de 25 – 200 °C.

Capitolul 4 este dedicat rețelelor 3-D hibride pe bază de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z. A fost efectuată o analiză a morfologiei, compoziției chimice și au fost determinate fazele cristaline ale materialelor hibride sintetizate. Au fost efectuate în detaliu măsurările la gaze în dependență de temperatura de operare și concentrația gazului țintă. Rezultatele obținute au demonstrat clar că formarea fazelor cristaline de Me_xO_y și Zn_xMe_yO_z în rețelele de ZnO rezidă în modificarea selectivității de la gazul de hidrogen pentru rețelele de ZnO la o serie de gaze reducătoare, precum C₂H₅OH, în cazul Fe₂O₃ și CuO, CH₄ în cazul ZnAl₂O₄ și CO, în cazul Zn₂SnO₄. În scopul elucidării rezultatelor experimentale obținute au fost propuse mecanismele fizico-chimice, luându-se în considerare influența heterojoncțiunilor formate și tipul structurilor formate. De asemenea, au fost efectuate simulări de tipul DFT.

Capitolul 5 este consacrat cercetării proprietăților senzoriale ale micro- și nanosenzorilor pe bază de structuri hibride individuale de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO la gaze și la radiația UV. Dispozitivele fabricate au demonstrat o performanță înaltă la detectarea selectivă a gazelor de C₂H₅OH, H₂ și NH₃, respectiv, cu posibilitatea operării la temperatura camerei. În cazul dispozitivelor cu joncțiune de tip Schottky s-a demonstrat o sensibilitate mai înaltă pentru polarizarea inversă. Au fost elaborate mecanisme fizico-chimice de sesizare și fizica nanosistemelor funcționale.

Fiecare capitol al lucrării se încheie cu expunerea concluziilor și specificarea principalelor rezultate obținute. **Concluziile și recomandările** finale justifică valoarea teoretică și practică a cercetărilor în domeniul senzorilor de gaze de înaltă performanță.

1. ANALIZA METODELOR DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ALE OXIZILOR METALICI

1.1. Senzori de gaze pe bază de micro- și nanostructuri de ZnO. Influența morfologiei

Nanoarhitecturile de oxizi metalici au devenit materiale avansate importante, cu o varietate largă de proprietăți excepționale. Ele sunt folosite în diverse aplicații, începând de la fotodetectori de radiație UV și senzori de gaze și până la implementări biomedicale și fotocatalitice [10, 15]. Progresul rapid al nanotehnologiilor include în sine cercetarea continuă a materialelor noi, cu funcționalități unice, ceea ce prezintă scopul principal al mai multor grupuri științifice atât din Republica Moldova, cât și din alte țări [10, 15, 24]. În acest context, fabricarea rețelelor 3-D de ZnO este un pas important pentru progresul ingineriei, științei și al nanotehnologiilor [10, 15, 24]. Recent, echipa Profesorului Rainer Adelung, Universitatea din Kiel, Germania, a elaborat o metodă simplă de sinteză a rețelelor interconectate de ZnO cu o porozitate înaltă, prin transportul în flacără, utilizându-se creuzeta (C-FTS) și arderea (B-FTS) [10, 15, 24]. Metoda B-FTS poate fi caracterizată printr-o sinteză rapidă, care permite obținerea rețelelor ultra-poroase de ZnO interconectate în doar 3 – 5 s [23]. Astfel de rețele 3-D au demonstrat proprietăți multifuncționale excelente, precum detectarea rapidă a razelor de UV și a hidrogenului gazos, dar și o activitate catalitică semnificativă [15, 23]. Datorită mecanismului specific bazat pe brațele interconectate ale ZnO, se poate obține un răspuns rapid în urma iluminării cu radiația UV [15, 23]. Conform datelor obținute în urma experimentelor efectuate la temperaturi de operare de aproximativ 400 °C, s-a demonstrat că dimensiunile mai mari ale tetrapozilor sintetizați prin metoda C-FTS (ZnO cu grosimea brațelor de ~ 1 μm și lungimea de ~ 10 μm) rezultă în proprietăți senzoriale la gaze relativ slabe [15, 23].

Avantajele tetrapozilor de ZnO sunt: (i) formarea rețelelor ultra-poroase cu un raport suprafață-volum foarte mare, datorită proprietăților de anti-aglomerare; (ii) prezența multiplelor canale de difuzie în rețele pentru difuzie rapidă a moleculelor de gaz. Astfel, tetrapozii de ZnO sunt pe larg folosiți pentru aplicațiile de detectare rapidă a gazelor [25]. În baza rețelelor de ZnO sintetizate prin diferite metode, au fost elaborați senzori de hidrogen [15, 23], etanol [26], acetaldehidă și pentru gazul de H₂S [27]. În scopul elaborării materialelor hibride de înaltă performanță, formarea heterojuncțiunilor între tetrapozii de ZnO și alți oxizi de metale cu conductibilitate electrică de tip-p sau -n poate fi o metodă eficientă de îmbunătățire a proprietăților senzoriale, precum sensibilitatea și selectivitatea la diferite tipuri de gaze [28].

Datorită progresului rapid al nanotehnologiilor, o realizare importantă în domeniul senzorilor și fotodetectorilor de radiație UV, este elaborarea nanosenzorilor în baza nano- și microstructurilor individuale de oxizi metalici [29, 30], inclusiv și a tetrapozilor individuali de ZnO [31, 32]. De exemplu, Zheng ș. a. au fabricat un senzor de oxigen multi-terminal în baza unui tetrapod individual de ZnO [31]. Zhang ș. a. au elaborat un senzor multiterminal în baza unui tetrapod individual de ZnO, capabil să detecteze fotonii de lumină, cu posibilitatea de determinare a unui răspuns fals [32]. Nanosenzorii pe baza structurilor individuale pot detecta concentrații foarte mici (sub ppm) de gaze și analiți biologici la temperatura camerei datorită raportului mare suprafață-volum a nanostructurilor [29, 33]. În cazul dat, se exclude necesitatea fabricării micro-încălzitoarelor și se reduce esențial puterea de consum a energiei [34]. Datorită rezistenței electrice înalte a dispozitivelor în baza structurilor individuale, este posibilă o operare cu curenți mici, și respectiv o putere de consum mică a senzorilor [34], ceea ce este important pentru aplicațiile cu o durată lungă de lucru. Avantajul principal al nanosenzorilor constă în dependența puternică a proprietăților electrice și chimice ale micro- sau nanostructurilor față de fenomenele de suprafață, precum procesele de adsorbție/desorbție ale moleculelor de gaz, absorbția fotonilor incidenti etc. [29]. Spre exemplu, formarea unei joncțiuni Schottky la un capăt al nanostructurii poate induce o îmbunătățire esențială a proprietăților senzoriale. Datorită sensibilității înalte a înălțimii barierei Schottky la iluminarea cu radiația UV, sau la adsorbția/desorbția moleculelor de gaze/analiților biologici se poate modifica esențial valoarea câmpului electric intern [33]. Astfel, nanodispozitivele sunt avantajoase datorită multiplelor aplicații și posibilității integrării acestora în: dispozitive mobile, aparate inteligente etc. Ca rezultat, se efectuează multe cercetări științifice în domeniul fabricării nanodispozitivelor, în special a celor de detectarea a radiației UV și a gazelor [9, 20, 29, 30, 33]. De exemplu, Lao ș. a. au funcționalizat o nanocurea de ZnO cu polimeri care au o abilitate înaltă de absorbție a radiației UV, ceea ce conduce la o îmbunătățire a răspunsului cu circa cinci ordine [20]. Kuang ș. a. au demonstrat că formarea heterojoncțiunilor pe suprafața structurilor individuale de oxizi metalici joacă un rol important în controlul transportului de sarcină prin canalul de conducție al nanostructurii [35]. Totuși, până în prezent nu au fost prezentate clare date privitor la proprietățile senzoriale ale structurilor hibride individuale 3-D din oxizi metalici. Astfel, apare un interes sporit pentru fabricarea și cercetarea proprietăților senzoriale ale astfel de dispozitive.

Detectarea razelor UV are o importanță majoră datorită intensificării reducerii stratului de ozon [36]. Practic, zilnic, un număr mare de persoane sunt expuse la razele UV [37]. Expunerea pielii corpului uman la razele UV are efecte atât pozitive, precum sinteza de vitamina D, cât și

negative, în cazul expunerilor prea îndelungate, cum ar fi cataracta, melanomul, cancerul de piele etc. [36]. Cancerul de piele este o problemă majoră, de aceea s-au depus eforturi considerabile pentru a avertiza societatea despre efectele malefice ale expunerii îndelungate la razele solare [37]. Cele mai periculoase, în cazul dat, sunt razele de UVB ($\lambda = 280 - 315$ nm) care pot deteriora acidul dezoxiribonucleic (ADN-ul) și poate fi factorul cheie de inițiere a proceselor cancerogene în piele [36]. Astfel, pentru a proteja populația de dozele periculoase de raze UV, este necesar de a elabora dozimetre/fotodetectori de radiație UV [37]. Luându-se în considerare faptul că fotodetectorii industriali de raze UV sunt costisitori [37], este necesar de a elabora metode moderne referitor la raportul cost-eficiență de fabricare a fotodetectorilor performanți și de dimensiuni mici, astfel ca integrarea lor în dispozitive portabile să fie un avantajosă [23]. În ceea ce privește materialele din care sunt fabricați fotodetectorii, oxidul de zinc ar fi o alternativă ideală datorită benzii interzise largi ($E_g \sim 3,4$ eV) și costului mic de obținere [23]. Datorită interconexiunilor între brațele tetrapozilor, joncțiunilor în baza tetrapodului și porozității înalte a rețelelor 3-D de ZnO se poate obține un răspuns înalt și ultra-rapid față de radiația UV [38]. Micro- și nanostructurile hibride în baza ZnO au demonstrat o eficiență mai înaltă în comparație cu ZnO [39, 40]. Spre exemplu, Gou ș. a. au demonstrat îmbunătățiri semnificative în răspunsul la radiația UV ale nanoparticulelor de ZnO amestecate cu polimeri semiconductori în comparație, cu fotodetectorii în baza siliciului monocristalin și a joncțiunilor *p-n* pe bază de GaN [39]. Hatch ș. a. au fabricat fotodetectori cu auto-alimentare (de tip "self-powered") pe baza structurii de nanobaghetă de ZnO/CuSCN cu un timp de răspuns mic (500 ns) și timp de recuperare rapid (6,7 μ s), iar raportul fotocurenților la iluminarea cu UV și lumina vizibilă este de $\approx 10^2$ [40]. Astfel, materialele hibride prezintă un potențial înalt vizavi de aplicarea lor în fotodetectorii de radiație UV de performanță înaltă.

Conceptul elaborării dispozitivelor multifuncționale în baza nanostructurilor de oxizi metalici este în centrul atenției comunității științifice, deoarece este un segment enorm al pieții mondiale, care se dezvoltă foarte rapid. Cercetările științifice asupra nano-materialelor hibride contribuie la minimizarea în dimensiune, îmbunătățirea limitei de detecție, creșterea fiabilității, selectivității și sensibilității senzorilor și fotodetectorilor de lumină/imagini. Aceste dispozitive sunt componentele cheie pentru majoritatea circuitelor electronice și optoelectronice moderne. Senzorii care pot îndeplini sarcini multiple sunt indispensabili pentru dispozitivele portabile inteligente și alte aplicații (începând cu stocarea de informație de capacitate mare până la detectarea biochimică, chimică și analiză biologică). În acest context, detectarea rapidă a razelor UV, cum ar fi cele emise în urma arderii cu flăcări, este o problemă importantă pentru siguranța

personală, și nu numai, în special atunci când sunt utilizate gaze ușor inflamabile (de exemplu, propan, H₂ etc.) [41].

ZnO este un semiconductor de tip-*n*, cu o bandă interzisă mare $E_g \sim 3,37$ eV la 300 K. În acest sens, au fost elaborate mai multe metode de sinteză simple, care ulterior au fost utilizate în diverse tehnologii de fabricare a dispozitivelor [41, 42]. Astfel, ZnO prezintă alegerea principală în calitate de bloc de bază pentru dezvoltarea dispozitivelor multifuncționale și este pe larg folosit în diverse dispozitive de detectare la scară nanometrică. Nanostructurile de ZnO, cum ar fi nanoparticulele, nanofirele, nanobaghetele și peliculele subțiri, sunt cercetate detaliat datorită potențialului lor de utilizare la scară nanometrică în diverse componente optoelectronice și în senzori, inclusiv în senzori biochimici și de gaze, în fotodetectori de radiație UV, în celulele solare pe bază de coloranți și în altele [42-46].

În cazul senzorilor de gaze pe bază de oxizi metalici, încă nu se cunoaște exact mecanismul de detecție a gazelor. Însă modelele principale existente se bazează pe interacțiunea fizică și chimică a suprafeței cu moleculele de gaz. S-a demonstrat că la expunerea în mediul ambiant a oxizilor metalici, pe suprafața lor se adsorbe chimic oxigenul prin captarea electronilor și formarea la suprafață a regiunii epuizate de electroni cu o rezistivitatea mai înaltă [41, 42]. Forma oxigenului adsorbit depinde de temperatura de operare a materialului sensibil. La temperaturi relativ joase (< 150 °C) se adsorb în mare parte speciile moleculare ale oxigenului [9, 47], iar la temperaturi mai înalte (> 150 °C) se adsorb speciile atomice [9, 47]. Ecuația generală de adsorbție a oxigenului poate fi prezentată în modul următor [9, 47]:



unde γ poate fi egal cu 1 sau 2, pentru specia atomică și moleculară; α poate fi egal cu 1 sau 2, pentru specia ionizată sau dublu ionizată; S^* este o stare de suprafață neocupată.

În cazul în care materialul sensibil este policristalin și este format din cristale/granule/particule, la interfața dintre particule se vor forma bariere de potențial, ca rezultat al extinderii regiunii epuizate de electroni [9, 47]. Formarea regiunii epuizate pe exemplul unui nanofir de ZnO este prezentată în figura 1.1 (a). Grosimea regiunii a fost notată prin L_{ZnO} și depinde direct proporțional de lungimea Debye (λ_D) [9, 19, 47]:

$$L_{ZnO} = \lambda_D \left(\frac{q \Delta V_s}{kT} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_{ZnO} k_B T}{q^2 N_0} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

unde ε_0 este constanta dielectrică a vidului; ε_{ZnO} este constanta dielectrică a ZnO; q este sarcina unui electron; T este temperatura absolută; k_B este constanta lui Boltzmann; N_0 este concentrația de electroni în canalul de conducție.

Astfel, în mijlocul nanofirului rămâne regiunea cu rezistivitatea electrică mai mică, care se numește canalul de conducție (vezi figura 1.1 (a)). La suprafața nanofirului, de asemenea, se va forma o barieră de potențial (V_s), care depinde de concentrația sarcinilor în regiunea neafectată și densitatea sarcinilor de suprafață [9, 19, 47]. La expunerea în atmosferă reducătoare, spre exemplu, în hidrogenul gazos (H_2), se vor forma molecule de apă la interacțiunea moleculelor de oxigen cu cele de hidrogen, care va conduce la reducerea grosimii regiunii epuizate de sarcini (L_{ZnO}) și la mărirea canalului de conducție (vezi figura 1.1 (b)) [9, 19, 47].

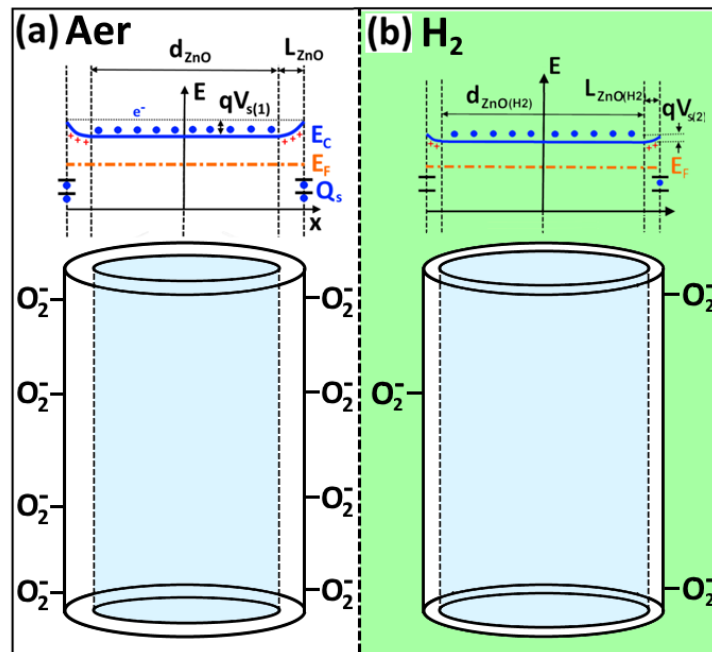


Fig. 1.1. Ilustrarea mecanismului de sesizare a nanofirului de ZnO la temperatura camerei: (a) la expunerea în aer, cazul în care se vor adsorbi moleculele de oxigen pe suprafața ZnO și se va forma regiunea epuizată de electroni cu lățimea L_{ZnO} (canalul de conducție este evidențiat prin regiunea albastru-deschis); (b) la introducerea moleculelor de H_2 (figura a fost creată cu ajutorul ref. [41]).

Mecanismul dat stă la baza funcționării senzorilor de gaze conductometrici. Avantajul senzorilor dați constă în simplitatea la conectarea în circuitul electronic, care va prelucra ulterior semnalul de la senzor. În cazul dat, nu este nevoie de sisteme complexe și sofisticate de convertire a semnalului achiziționat în semnal electric. În practică, cel mai des se folosesc materiale sensibile policristaline pe bază de oxizi metalici sau formați din rețele de micro- și

nanostructuri [19, 48]. În contextul celor expuse mai sus, avantajul principal al ZnO constă în posibilitatea de sinteză a unei varietăți largi de morfologii, începând cu structurile 1-D, 2-D și 3-D, precum și a structurilor ierarhice [41, 49]. Pentru cazul dat, mecanismul de sesizare a gazului este puțin mai complex ca și în cazul unui singur nanofir, precum este prezentat în figura 1.1. Dacă analizăm o peliculă formată din nanocristale la expunerea în aer, între acestea se vor forma bariere de potențial, conform mecanismului descris anterior (vezi figura 1.1). Astfel, luând în considerare diametrul și forma cristalelor, precum și tipul conexiunii între ele, apare întrebarea în care caz sensibilitatea va fi mai mare și în ce condiții.

Conductibilitatea electrică în cazul peliculelor policristaline depinde de înălțimea barierei de potențial între cristale, iar răspunsul senzorului (variația semnalului electric) va fi dependent de modularea barierei de potențial [41, 49]. Deci, se introduce un mecanism adăugător în comparație cu un monocristal (în exemplul precedent un nanofir). Acest mecanism s-a dovedit a fi eficient pentru mărirea sensibilității senzorilor [50] și va fi descris și dezvoltat în continuare în capitolele următoare. Spre exemplu, Park ș. a. au demonstrat că un număr mai mare de bariere în materialul sensibil poate duce la o sensibilitate mai mare [50]. Autorii au comparat răspunsul senzorilor pe bază de nanofire de ZnO monocristaline cu senzorii pe bază de nanofire de ZnO policristaline (cu diametrul granulelor de la 20 până la 100 nm). În aceleași condiții de măsurare, nanofirele policristaline au demonstrat un răspuns de aproximativ 237%, în timp ce nanofirele monocristaline au demonstrat un răspuns de doar 6,5% [50]. Autorii au explicat aceasta prin formarea a unui număr mare de bariere nu doar între nanofire, dar și între granulele din nanofire (vezi figura 1.2).

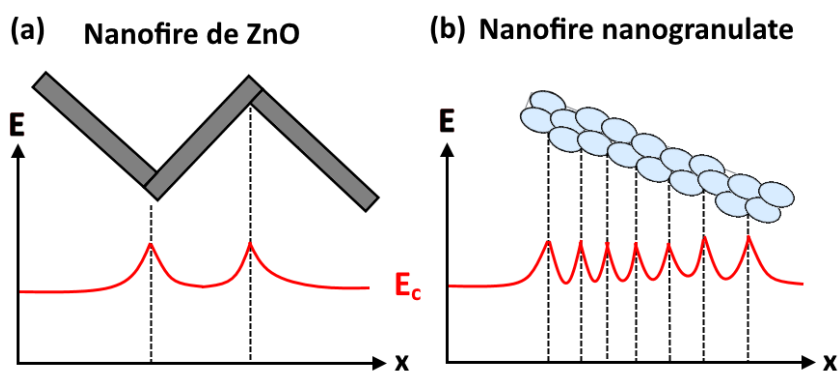


Fig. 1.2. Ilustrarea formării barierei de potențial în cazul: (a) nanofirelor monocristaline de ZnO; (b) nanofirelor policristaline (figura a fost creată cu ajutorul ref. [50]).

Rezultă că și morfologia structurilor are o importanță esențială în determinarea parametrilor senzorului. Se presupune, de exemplu, pentru ZnO, că diametrul optimal al

cristalelor sau nanofirelor trebuie să fie egal cu $2L_{ZnO}$, adică de două ori mai mare decât grosimea/lățimea regiunii epuizate de electroni [19]. Teoretic, în cazul dat, particulele expuse în aer sunt complet epuizate de electroni. Doar în cazul dat va rezulta o modulare maximală a regiunii epuizate și a barierele de potențial sub influența radiației ultraviolete sau a gazelor reducătoare.

Grosimea regiunii epuizate de electroni, în cazul ZnO, la temperatura camerei, a fost calculată teoretic de a fi 20 – 50 nm, prin varierea înălțimii barierei de potențial de la 0,1 eV pînă la 3 eV și asumarea că N_0 este de 10^{18} cm^{-3} [9]. Luând în considerare modelul unei particule individuale de oxid de metal din figura 1.3 (a) răspunsul la gaz pentru o aglomerație de particule se exprimă prin relația [19]:

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{(x-1)^2 + \frac{n_L(g)}{n_0} [x^2 - (x-1)^2]}{(x-1)^2 + \frac{n_L(a)}{n_0} [x^2 - (x-1)^2]} \quad (1.4)$$

unde R_a și R_g este rezistența senzorului la expunerea în aer și la introducerea moleculelor de gaz; x este diametrul particulei; n_0 este concentrația de electroni în regiunea centrală neafectată de efectele de suprafață; $n_L(g)$ și $n_L(a)$ prezintă concentrația de electroni în stratul epuizat în cazul expunerii la un gaz reducător și în aer. În cazul dat, $x = X/2L$, unde X este diametrul regiunii de interconexiune, iar L este lățimea regiunii epuizate de electroni [19].

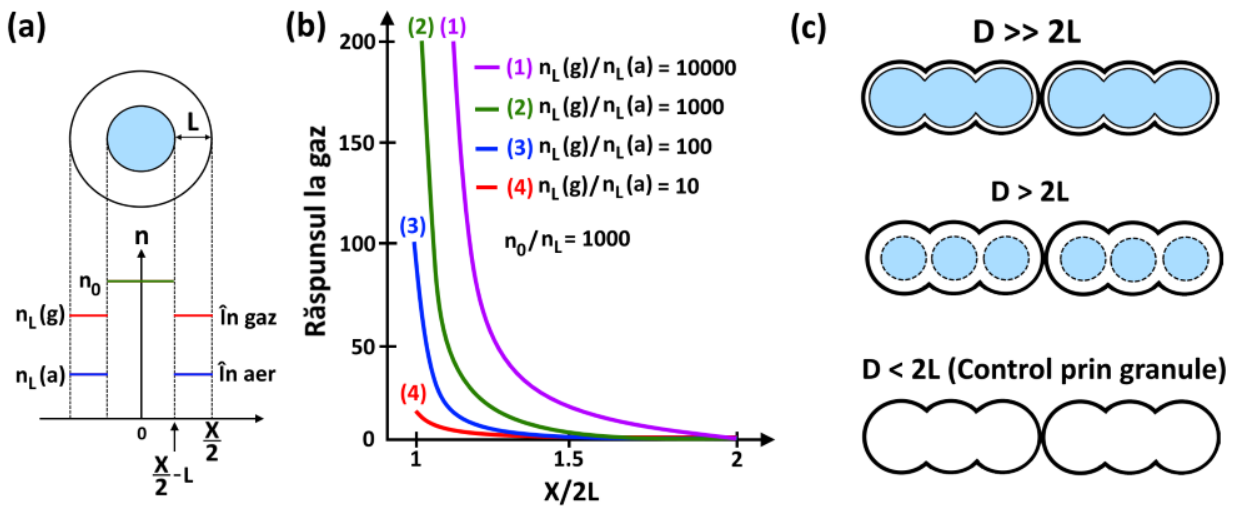


Fig. 1.3. (a) Profilul concentrației electronilor într-o particulă; (b) influența diametrului regiunii de interconectare între particule asupra răspunsului la gaz; (c) modelul schematic al efectului diametrului particulelor asupra interconectării (figura a fost creată cu ajutorul ref. [19]).

În figura 1.3 (b) este demonstrată relația dintre răspunsul la gaz (S) și $X/2L$, cu un raport constant al n_0/n_L . Însă modelul dat nu poate lua în considerare principiul de interconectare între particule [19]. Relația dintre diametrul particulelor și modul de interconectare între ele este ilustrat în figura 1.3 (c). Reieșind din principiul de micșorare a diametrului cristalului, pentru a obține o performanță mai înaltă, apare o problemă majoră de aglomerare a acestor cristale. Astfel, devenind cât mai mici, aceste cristale se aglomerează și nu permit difuzia moleculelor de gaz la toate straturile de cristale. În rezultat, o mare parte din material, și anume cel de lângă substrat nu va participa la mecanismul de sesizare a gazului, spre deosebire de stratul de suprafață. În rezultat va scădea performanța sensorului. De aici reiese importanța porozității stratului sensibil și necesitatea de căutare a mijlocului "de aur" între porozitatea materialului și diametrul cristalelor pentru ca moleculele de gaz să aibă acces liber la toate straturile materialului sensibil și pentru a obține o performanță a sensorului cât mai înaltă.

În cazul dat, structurile 3-D de ZnO, sintetizate cu ajutorul tehnicii FTS, având mai multe modificări [23], au proprietăți de anti-aglomerare, cu o porozitate de aproximativ 98%. Proprietatea dată permite difuzia rapidă a moleculelor de gaz în toată grosimea stratului sensibil [15]. Astfel, tetrapozii de ZnO constituie o alegere mai bună pentru fabricarea senzorilor de gaze. Mai mult ca atât, în cazul tetrapozilor de oxid de zinc se pot efectua interconectări prin metode simple, precum tratamentul termic la temperaturi înalte de 1150 °C, timp de 5 ore. Astfel se poate îmbunătăți răspunsul datorită mecanismului de sesizare specific, ilustrat în figura 1.4, unde este prezentat procesul de modulare a barierei de potențial la temperatura camerei sub influența iluminării cu radiația ultravioletă, în cazul conectării simple între brațele tetrapozilor și în cazul interpenetrării parțiale. La expunerea în aer la temperatura camerei, pe suprafața oxidului se vor adsorbi moleculele de oxigen și se va produce ionizarea ulterioară și captarea electronilor liberi, ceea ce va conduce la formarea regiunii epuizate de electroni și a barierei de potențial (qV_s) [41, 51]. În cazul interpenetrării parțiale, se poate obține o modulare mai mare a barierei, ceea ce va conduce la un răspuns mai mare. În rezultat, datorită avantajelor enumerate elaborarea senzorilor pe bază de tetrapozi de oxid de zinc prezintă un interes major.

Alt factor important, care reiese din morfologia micro- și nanostructurilor de ZnO, este raportul suprafețelor cristalografice care există în cristal (vezi figura 1.5). Această dependență este mai puțin cercetată în prezent și abia începe a fi luată în considerație în cazul aplicațiilor sensor. Totuși, rezultatele cercetărilor efectuate indică că în cazul oxizilor metalici, suprafețele cristalografice expuse în contact cu moleculele de gaz au o rată diferită de reactivitate. În cazul nanofirelor de ZnO, fațetele cristalografice dominante sunt planele non-polare $\{10\bar{1}0\}$ cu o energie de suprafață mică, care au o abilitate de chemosorbție relativ joasă [52]. Fațetele polare

terminate cu Zn (0 0 0 1) sau O (0 0 0 -1) demonstrează o abilitate de chemosorbție mai înaltă [52]. Astfel, o serie de articole au demonstrat că nanoplăcile de ZnO sau nanopeteții cu planele {1 0 -1 0}, dominante la suprafață au un răspuns la gaz mai înalt în comparație cu nanofirele de ZnO [52]. A fost presupusă reactivitatea planelor cristalografice a ZnO în următoarea ordine: (0 0 0 1) > {1 0 -1 0} > {1 0 -1 1} [53]. La fel și unele calcule teoretice de tip DFT au demonstrat o energie de adsorbție mai înaltă a etanolului pe suprafața (0 0 0 1) de ZnO, modificată cu O [53], precum și o energie de reducere mai mare atunci când moleculele de oxigen se adsorb chimic pe suprafața ZnO (0 0 0 1), adică o adsorbție mai simplă [53].

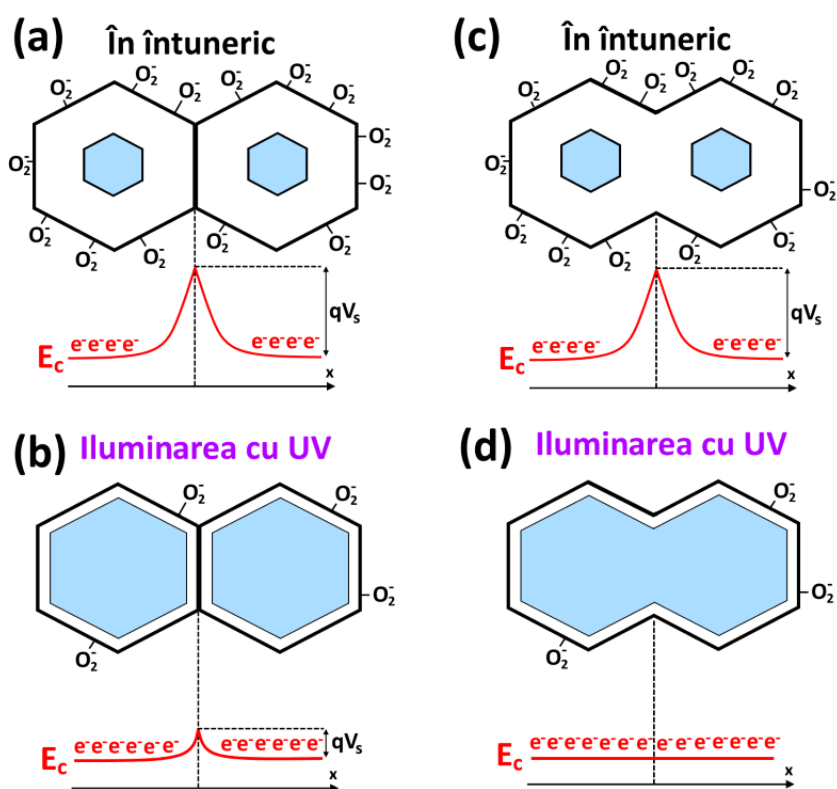


Fig. 1.4. Ilustrarea modulării barierei de potențial la temperatura camerei sub influența iluminării cu radiația ultravioletă în cazul conectării simple între brațele tetrapozilor și în cazul interpenetrării parțiale a acestora. Expunerea brațelor tetrapozilor conectate în aer la întuneric (a) și la iluminarea cu radiația UV (b). Expunerea brațelor tetrapozilor parțial interconectate în aer la întuneric (c) și la iluminarea cu radiația UV (d) (figura a fost creată cu ajutorul Ref. [23]).

Totuși, în condiția de echilibru termodinamic este dificil de sintetizat materiale doar cu fațete polare datorită energiei de suprafață mai mare și a ratei de creștere înalte [54]. Astfel,

suprafețele cristalelor de ZnO de tip wurtzite tind să fie dominate de planurile $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ non-polare, decât cele $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ polare. Planele polare constau din cationi încărcăți pozitiv și anioni încărcăți negativ, așezați alternativ, ceea ce îi face să prezinte proprietăți diferite față de planurile non-polare [54]. Prin urmare, datorită abilităților lor excelente de detectare a gazului, nano- și microstructurile de ZnO cu suprafețe polare au atras o atenție sporită, realizându-se numeroase studii, pentru a investiga proprietățile lor de detectare.

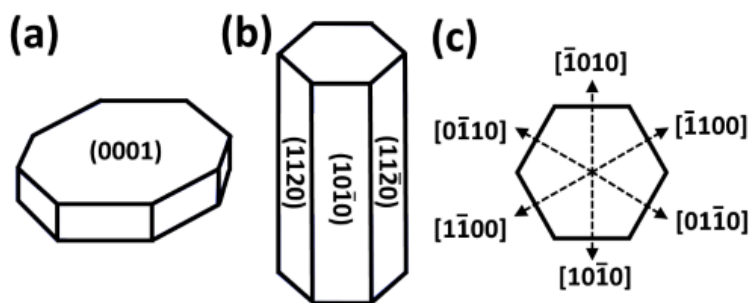


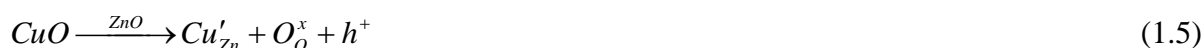
Fig. 1.5. (a) Modelul structural al cristalului de ZnO în formă de disc, ilustrând planul $(0\ 0\ 0\ 1)$; (b) ilustrarea schematică a suprafețelor cristaline pentru o bară de ZnO; (c) ilustrarea direcțiilor de creștere ale ZnO (figura a fost creată în baza ref. [53]).

De exemplu, Zhao ș. *a.* au sintetizat nanodiscurile de ZnO direct pe electrozi din Au de tip interdigitale („interdigitated”), depuși pe un substrat de SiO_2/Si [55]. S-a demonstrat că direcția de creștere a discurilor este de-a lungul $\langle 0\ 1\ \bar{1}\ 0 \rangle$ cu plane cristaline preferențiale $\pm(0\ 0\ 0\ 1)$. Măsurările la gaze au demonstrat o sensibilitate mai mare la gazele de NH_3 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ în comparație cu nanobaghetele de ZnO cu planele cristaline $\{0\ 1\ \bar{1}\ 0\}$ [55].

1.2. Doparea ZnO pentru senzori de gaze. Posibilități de modificare a selectivității

Studiile recente au demonstrat progresul remarcabil în elaborarea senzorilor de gaze și de UV în baza nanostructurilor de ZnO, luându-se în calcul proprietăților chimice și fizice [15, 19]. Astfel apare necesitatea pentru controlul eficient al proprietăților oxizilor metalici. Una din cele mai eficiente și mai sigure metode este sensibilizarea electronică și chimică a nanostructurilor de ZnO prin doparea controlată, care a demonstrat eficiența sa în ceea ce privește îmbunătățirea sensibilității și selectivității dispozitivelor senzorică [19]. Deoarece ionul de zinc din rețeaua ZnO are valența $2+$, doparea se poate efectua cu metale cu valența mai mică (Cu^{1+} , Ag^{1+} etc.), cu aceeași valență (Ni^{2+} , Cu^{2+} etc.) sau cu o valență mai mare (Sn^{4+} , Al^{3+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} etc.) [56]. În cazul dopării cu metale cu valența mai mică se poate obține micșorarea concentrației de electroni

în ZnO [57]. Spre exemplu, doparea cu Cu a ZnO va rezulta generarea adițională de goluri (h^+) [58]:



Golurile generate (h^+) se vor recombina cu electronii din ZnO și ca rezultat vor reduce concentrația de electroni. Astfel, luându-se în considerare [ecuațiile \(1.2-1.3\)](#), grosimea stratului de epuizare trebuie să se mărească. În rezultat se va obține o modulare mai largă a regiunii epuizate, va produce mărirea sensibilității senzorilor [57, 59]. De exemplu, Nimbalkar și Patil au dopat peliculele subțiri de ZnO cu Cu, demonstrând o creștere considerabilă a răspunsului față de gazul de H₂S [57]. Concentrația optimală de Cu în pelicule pentru a obține un răspuns de 4,7 față de 50 ppm de H₂S la temperatura optimală de operare de 250 °C este de 3 at%, demonstrând și o stabilitate de 72% timp de 90 de zile [57]. Hastir ș. a. au studiat doparea nanofirelor de ZnO cu Ag printr-o metodă simplă din punct de vedere al raportului cost-eficiență prin co-precipitare, cu concentrația optimală de Ag de 0,5 wt% [59]. Senzorii în baza structurilor dopate au demonstrat posibilitatea de detectare a concentrațiilor mici de etanol de până la 10 ppm la temperatura de operare de 300 °C [59]. Çorlu ș. a. au cercetat sinteza peliculelor subțiri de Zn_{1-x}Cu_xO (x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20) prin metoda de adsorbție succesivă a straturilor de ioni (SILAR) pentru detectarea înalt senzitivă a gazului de NO₂ cu o concentrație de până la 20 ppb la temperatura de operare de 55 °C [60]. Al-Haddethi ș. a., de asemenea, au studiat doparea cu Ag a nanostructurilor de ZnO în formă de ace, pentru a fabrica senzori înalt senzitivi la vaporii de acetonă cu un răspuns de 30 la temperatura de operare de 370 °C [61].

În cazul dopării cu ioni de metale cu aceeași valență, teoretic, concentrația de electroni nu trebuie să se modifice. Totuși, doparea poate conduce la generarea diverselor defecte, care au o influență majoră asupra proprietăților senzor ale ZnO [26]. Spre exemplu, Li ș. a. au observat că doparea cu Al a tetrapozilor de ZnO conduce la generarea vacanțelor de oxigen și în general a defectelor, ulterior rezultând într-o acoperire mai mare cu specii de oxigen [26]. În rezultat se obțin proprietăți senzor mai înalte. Bhati ș. a. au demonstrat posibilitatea de îmbunătățire a proprietăților senzor la hidrogenul gazos al nanostructurilor de ZnO prin doparea cu Ni cu concentrația de 4 at% [62]. Sankar Ganesh ș. a. au dopat nanoparticulele de ZnO cu Mn, pentru a obține o detectare a vaporilor de amoniac la temperaturi relativ joase de operare (150 °C), cu o fiabilitate și repetabilitate excelentă [63].

În cazul dopării cu ioni de metale cu valența mai mare se va crea o concentrație mai mare de electroni în ZnO. Spre exemplu, în cazul dopării cu Fe³⁺ se vor genera electroni adăugători [64]:



Astfel, teoretic, doparea cu ioni cu valență mai mare ar duce la scăderea răspunsului la gaze din cauza micșorării grosimii regiunii epuizate de electroni. E cunoscut faptul că micro- și nanostructurile de ZnO:Fe sunt înalt selective și sensibile la vaporii de etanol [64]. După cum s-a menționat, generarea controlată a defectelor la fel este importantă în evaluarea proprietăților senzoriale ale micro- și nanostructurilor de ZnO. De asemenea, este necesar de luat în considerare și valența ionilor dopați care poate varia ca în cazul Fe (Fe^{2+} sau Fe^{3+}) și Ni (Ni^{2+} sau Ni^{3+}), în dependență de anumiți factori și reagenții folosiți la sinteză [65]. Yu ș. a. au dopat nanofoile de ZnO cu Fe prin metoda hidrotermală [66]. Măsurările fotoluminescenței au demonstrat mărirea concentrației vacanțelor de oxigen prin majorarea concentrației de Fe în probele dopate până la 1 at% [66], ceea ce a servit ca motiv de îmbunătățire a proprietăților senzoriale la gaze.

Un exemplu de control al proprietăților senzoriale a fost studiat de către Choi și coautorii prin doparea cu Li^{1+} și Fe^{3+} a nanostructurilor de CuO [67]. S-a observat că prin doparea cu Li^{1+} valoarea regiunii de acumulare a golurilor a scăzut, ceea ce a condus la micșorarea răspunsului la vaporii de etanol, în timp ce doparea cu Fe^{3+} a condus la lărgirea regiunii de acumulare a golurilor și creșterii răspunsului [67]. În figura 1.6 este ilustrată, în mod simplificat, modularea regiunii epuizate sub influența gazelor reducătoare, în cazul dopării nanostructurilor de ZnO cu ioni de metale cu valența mai mare și mai mică. Totuși, cazul măsurării directe a grosimii regiunii epuizate a nanostructurilor de oxizi metalici nu au fost înregistrate, iar mecanismul dat se poate expune doar teoretic și prin măsurările proprietăților electrice [67].

Inducerea defectelor adiționale, de asemenea, poate fi realizată și prin alte metode, precum tratamentul termic în atmosferă inertă (Ar, N_2), reducătoare (H_2) și oxidantă (O_2), iradierea cu ioni (He^+ etc.) [68]. Ahn ș. a. au cercetat efectul vacanțelor de oxigen asupra proprietăților senzoriale la gaze ale nanofirelor de ZnO [68]. S-a observat că răspunsul la gaz este linear proporțional cu intensitatea semnalului de fotoluminescență, atribuit defectelor în baza vacanțelor de oxigen [68]. Concentrația de defecte a fost modulată cu ajutorul tratamentului termic post-depunere în atmosfera de Ar (mărirea concentrației de defecte) și H_2 (scăderea concentrației de defecte) [68]. În general, ZnO poate avea o serie mare de defecte, nivelele energetice a cărora sunt poziționate în banda interzisă [56]. Defectele de tip donor sunt zincul interstițial (Zn_i^{\bullet} , $Zn_i^{\bullet\bullet}$, Zn_i^x) și vacanțele de oxigen (V_o^{\bullet} , $V_o^{\bullet\bullet}$ și V_o), iar cele de tip acceptor sunt vacanțele de zinc (V_{Zn}'' și V_{Zn}') [69]. Zn interstițial (care provine, de obicei, de la defectele Frenkel) și

vacanțele de oxigen (care provin, de obicei, de la defectele Schottky) sunt defecte predominante [69].

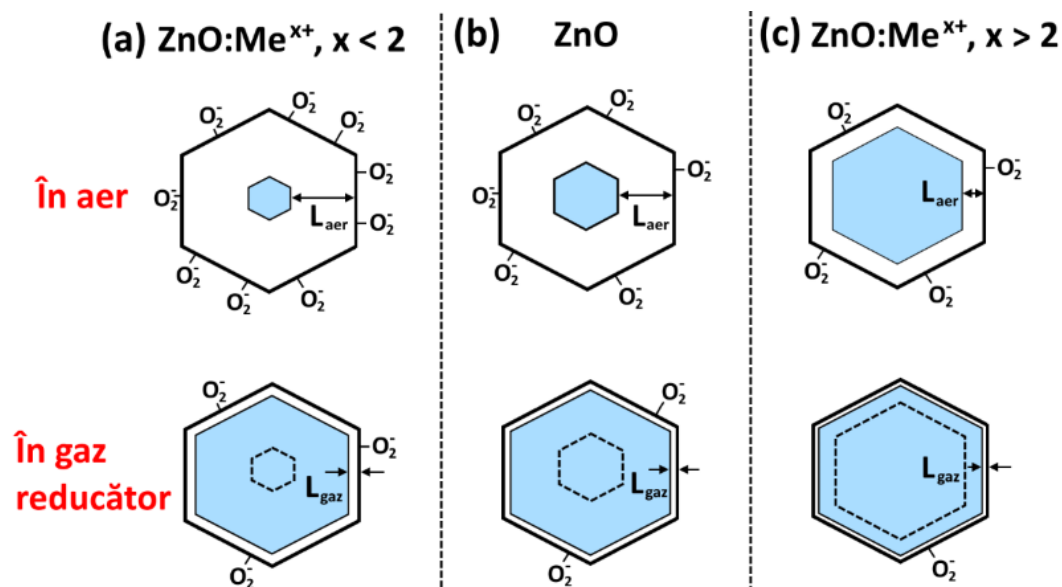


Fig. 1.6. Ilustrarea schematică în secțiune transversală a regiunii epuizate de electroni pentru ZnO în cazurile: (a) dopării cu ioni de metale cu valența mai mică de 2; (b) fără dopare; (c) dopării cu ioni de metale cu valența mai mare de 2, pentru cazul expunerii în aer și la introducerea moleculelor de gaze reducătoare.

Este important de relevat faptul că și Chang, împreună cu coautorii, au observat o tendință clară între concentrația defectelor (V_O) și a răspunsului la gaz [70]. Această idee, implementată în practică, ar putea fi folosită în fabricarea senzorilor de gaze de înaltă performanță. Totuși, în cazul dat nu s-au înregistrat cercetări ce țin de fiabilitatea senzorilor de lungă durată la temperaturi de operare relativ înalte, care ar contribui la modificarea concentrației de defecte în material și deteriorarea senzorilor.

Doparea cu metale nobile este, la fel, o strategie utilizată pe larg pentru fabricarea senzorilor de gaze de înaltă performanță datorită proprietăților catalitice de oxidare a moleculelor de gaz mult mai înalte decât a oxizilor metalici, precum ZnO și SnO₂ [29]. Totuși, mecanismele fizico-chimice de sesizare nu sunt la fel pentru toate tipurile de metale nobile (Ag, Au, Pd și Pt) și depinde de lucrul de ieșire (extracție) al electronilor, în comparație cu afinitatea ZnO ($E_a = 4,5$ eV) [19]. Spre exemplu, lucrul de ieșire al electronilor în nanoparticulele de Ag este de 4,2 eV și nu poate forma un contact Schottky la interfața Ag/ZnO [71]. În cazul Pt și Pd, lucrul de ieșire al electronilor este de 6,1 eV și

5,2 eV, respectiv, ceea ce va conduce la formarea barierei Schottky la interfața Pt/ZnO și Pd/ZnO [71]. Spre exemplu, Xiang ș. a. au dopat nanofirele de ZnO cu Ag, demonstrând o sensibilitate înaltă la vaporii de etanol (de trei ori mai mare decât cea a nanofirelor de ZnO nedopate), fără o degradare în răspuns timp de 100 de zile și cu o stabilitate termică înaltă [72].

Doparea cu ioni de pământuri rare, precum Tb, Er, Dy, Ce, La, Nd etc. în nano- și microstructurile de ZnO, este o altă metodă eficientă de îmbunătățire a parametrilor senzorialor. Spre exemplu, Hastir ș. a. au sintetizat nanoparticule de ZnO dopate cu Tb, Er și Dy printr-o metodă simplă de co-precipitare [73]. Măsurările la gaze au demonstrat o îmbunătățire a răspunsului față de etanol și acetonă, ceea ce a fost explicat în cazul extinderii proprietății de tip bază a suprafeței nanoparticulelor, mărirea ariei specifice și prezența vacanțelor de oxigen [73]. Acest lucru a permis și micșorarea temperaturii de operare optimale, în comparație cu probele nedopate [73]. Ge ș. a. au sintetizat nanoparticule de ZnO dopate cu La prin metoda sol-gel cu concentrații de La până la 10 at%, demonstrând un răspuns înalt față de vaporii etanol și benzen cu o concentrație de 100 ppm, precum și o mărire a fotocurentului la iluminarea cu radiație UV [74]. Cao ș. a. au dopat nanobaghetele de ZnO cu Nd (2 at%), pentru a obține o selectivitate mai înaltă la vaporii de etanol, iar performanța îmbunătățită a fost atribuită proprietăților excelente de catalizare a proceselor de oxidare [75].

1.3. Funcționalizarea suprafeței nano- și microstructurilor de ZnO pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale

Posibilitățile unice de a crea materiale complexe noi prin combinarea sinergetică a componentelor anorganice la scară nano- și micrometrică face ca clasa de materiale hibride să fie în centrul atenției comunității științifice pentru elaborarea dispozitivelor multifuncționale, în special pentru senzorii selectivi de gaze, analiți biologici și fotodetectori [76]. În general, combinarea sinergetică a materialelor anorganice și organice într-un amestec complex, pentru a obține proprietăți noi, se cunoaște încă din antichitate. Din punct de vedere al chimiei, termenul de material hibrid se atribuie materialelor care prezintă o structură compozită la scară moleculară [76]. Conform definiției de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), "materialele hibride sunt compuse dintr-un amestec al materialelor organice, inorganice sau ambele" cu nota că componentele, de obicei, sunt interconectate la o scară mai mică de 1 μm [77]. Astfel, acestea diferă de compozitele tradiționale la scară macrometrică. O definiție mai

modernă ar fi că materialele hibride sunt compuse din minimum două componente organice sau inorganice, care sunt dispersate molecular în material [76].

Materialele hibride se împart în două clase. Clasa I, care are legături slabe între cele două componente, precum legăturile van der Waals, legături de hidrogen sau interacțiuni electrostatice slabe, și clasa a II-a, care are legături puternice între componente, precum legături ionice sau covalente [78]. Între termenii de nanocompozite și materiale hibride nu există un hotar bine definit în prezent. De obicei, termenul de nanocompozit se folosește în cazul în care o componentă are mărimea cuprinsă între 1 și 100 nm [76, 78]. Termenul de nanocompozit se utilizează dacă combinația dintre unitățile structurale organice și anorganice rezultă într-un material cu proprietăți compozite [76, 79]. Aceasta înseamnă că proprietățile originale ale componentelor organice și anorganice separate sunt încă prezente în compozit și că nu se modifică prin amestecarea acestor materiale [79]. Cu toate acestea, dacă în urma procesului de mixare apare o nouă proprietate, atunci materialul devine unul hibrid [76, 78, 79]. Mărimea componentelor individuale și natura interacțiunii acestora (covalent, electrostatic etc.) nu intră în definiția unui material hibrid [79]. La rândul său, funcționalizarea unui material constă în atribuirea de funcții sau de capacități noi a unui material prin modificarea proprietăților chimice de suprafață, care este des utilizată în chimie, știința materialelor, ingineria biologică și textilă, precum și în nanotehnologii [80]. Funcționalizarea se poate efectua prin atașarea moleculelor sau nanoparticulelor la suprafața materialului, prin legături chimice sau adsorbție [80].

În cazul senzorilor de gaze, o altă metodă eficientă de îmbunătățire a proprietăților senzoriale a micro- și nanostructurilor de oxizi metalici prezintă funcționalizarea cu: (i) metale, (ii) alți oxizi metalici și (iii) materiale organice [81]. Astfel la funcționalizarea cu metale se folosește cel mai des nanoparticule de metale nobile, precum Pt și Pd, care au proprietăți catalitice excelente și abilități importante de adsorbție a hidrogenului [19]. Funcționalizarea oxizilor metalici cu nanoparticule nobile poate reduce esențial energia necesară de adsorbție a gazului și, prin urmare, mărește sensibilitatea senzorilor de gaze. În cazul dat, pe lângă mecanismul de ionosorbție, descris anterior, mai apar mecanisme adăugătoare importante, care se împart în 2 categorii: mecanismul de sesizare electronic și chimic [19]. Mecanismul de sesizare electronic reiese din formarea barierei Schottky la interfața dintre ZnO și nanostructurile de metale nobile doar în cazul în care lucrul de ieșire al electronilor pentru metalul nobil este mai mare în comparație cu afinitatea electronilor în ZnO (vezi exemplu pentru Pd/ZnO din figura 1.7) [82]. Această barieră

formată conduce la extinderea regiunii epuizate de electroni sub nanostructurile de metale nobile din cauza extragerii electronilor.

Mecanismul de sesizare chimic este rezultatul proprietăților catalitice evidențiate ale nanostructurilor de metale nobile (precum Ag, Au, Pd și Pt) [82], care pot conduce la disocierea moleculelor de oxigen și hidrogen (efectul de "spillover") direct pe suprafața nanostructurilor, urmată de migrarea spre oxidul metalic [82]. Prin intermediul activării mecanismului de sesizare chimic se pot elabora senzori ultra-senzitivi pentru gazul de hidrogen, cu posibilitatea detectării la temperatura camerei [83, 84].

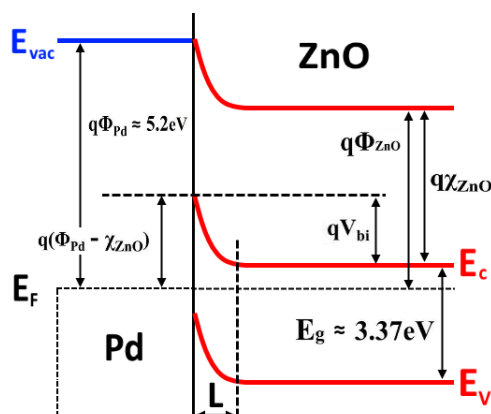


Fig. 1.7. Diagrama benzilor energetice pentru interfața Pd/ZnO în echilibru termodinamic (figura a fost creată în baza datelor din lucrările [82, 83]).

Cazul funcționării cu nanoparticule de Pd prezintă un interes sporit în fabricarea senzorilor selectivi de hidrogen și se va discuta în mai multe detalii. Pd are trei forme principale în dependență de valență: Pd⁰ (metalic), Pd²⁺ și Pd⁴⁺ (oxizi), și este pe larg folosit în calitate de senzor de hidrogen din cauza adsorbției eficiente a moleculelor de hidrogen prin formarea hidrurii de paladiu (PdH_x) [85]. Compușii dintre metale și hidrogen se numesc hidruri de metale (MeH_x), unde atomii de metale au rolul structurii de tip gazdă pentru incorporarea atomilor de hidrogen în calitate de interștii [85]. În cazul dat x prezintă indicatorul stoichiometric, iar reacția generală de formare a hidruri de metale se poate prezenta conform ecuațiilor [85]:



În cazul folosirii nanoparticulelor de Pd, formarea PdH_x va conduce la modularea barierei de potențial între ZnO și nanoparticule, respectiv și a parametrilor electrici [83].

Mecanismele de sensibilizare electronică și chimică sunt prezentate schematic în figura 1.8. Ambele mecanisme sunt puternic dependente de temperatură [83, 84]. Chang și coautorii au demonstrat că la temperaturi relativ joase domină mecanismul de sesizare electronic [83]. Astfel la expunerea în hidrogen gazos, moleculele de H_2 se vor disocia și vor forma PdH_x pe suprafața nanostructurilor de Pd [83, 86, 87]. Formarea de PdH_x conduce la facilitarea transferului de sarcină de la nanostructuri la ZnO și reduce grosimea regiunii de epuizare, ceea ce mărește considerabil răspunsul materialului sensibil, îndeosebi, la temperatura camerei [83, 86, 87]. În cazul temperaturilor relativ înalte va domina mecanismul de sesizare chimic, și anume disocierea moleculelor de oxigen care va conduce la o cantitate mai mare de oxigen adsorbit, și respectiv la un răspuns mai mare al senzorului [83].

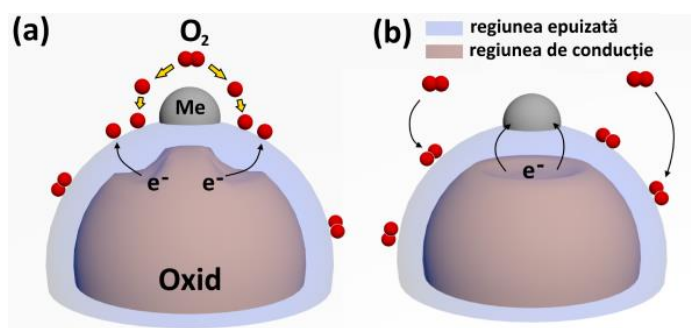


Fig. 1.8. Ilustrarea mecanismelor de sensibilizare: (a) chimică; (b) electronică, în cazul unei particule de oxid metalic funcționalizat cu o nanoparticulă de metal nobil (figura a fost creată în baza ref. [19]).

Platina de asemenea are proprietăți de adsorbție a hidrogenului formând hidrura de paladiu, însă capacitatea sa de adsorbție este mult mai mică în comparație cu Pd [85]. Paladiul poate adsorbi un volum de gaz de H_2 de câteva ori mai mare decât volumul propriu și poate astfel forma două tipuri de hidruri la temperaturi relativ joase în dependență de volumul adsorbit: de tip α ($0 \leq x \leq 0,02$) și de tip β ($0,6 \leq x \leq 1,0$) [85]. Ambele forme au aceeași structură cristalină, și anume cubică cu fețe centrate (*fcc*), iar atomii de hidrogen sunt încorporați în interstițiile de tip octaedric [85]. Dacă toate octaedrele din structura *fcc* vor fi ocupate de atomii de hidrogen, vom primi $x = 1$, adică PdH cu structura cristalină a NaCl [88]. Utilizând calculele teoretice computerizate s-a calculat că energia de adsorbție a hidrogenului pe planele cristaline (1 1 1), (1 0 0) și (1 1 0) ale Pd metalic este de -98 kJ/mol, -100 kJ/mol și -97 kJ/mol, respectiv, ceea ce

indică că adsorbția este un proces endotermic și că nu depinde mult de planele cristaline [88].

În cazul (ii), și anume a funcționalizării cu alți oxizi metalici, apare un grad de libertate mai mare pentru modificarea proprietăților materialului. O sumarizare complexă asupra temei date a fost efectuată într-o lucrare de sinteză de către D. R. Miller și coautorii, care a fost publicată recent [81]. Deoarece sunt prezenți oxizi metalici de tip p și n , putem combina aceste materiale după cum urmează: (i) $n - n$; (ii) $n - p$ și (iii) $p - p$. O altă clasificare se poate obține după tipul structurilor (vezi figura 1.9): (i) un simplu amestec între nanostructuri (materiale compozite), care se notează prin cratimă (de ex.; SnO₂ – ZnO); (ii) structuri miez-înveliș (core-shell), care se notează prin "@" (de ex.; SnO₂@CuO); (iii) heterostructuri cu interfața bine definită (structuri bi-strat), care se notează prin "/" (de ex.; CuO/ZnO); și (iv) combinații ale primelor trei tipuri de structuri [81]. În rezultat, toate posibilitățile de îmbunătățire a performanței senzorilor se pot sumariza într-o diagramă precum cea efectuată de către Miller și coautorii [81].

Deci, dacă ne conducem de primul principiu (combinarea după tipul conductibilității electrice), vom putea controla regiunea epuizată de electroni, în dependență de tipul conductibilității și lucrul de ieșire ale materialelor [81]. În cazul combinației de tip n - p , la mijloc se va forma o regiune de epuizare indiferent de tipul materialelor [81]. În cazul $n - n$ sau $p - p$, regiunea de epuizare poate fi extinsă sau îngustată, în dependență de lucrul de ieșire a materialelor.

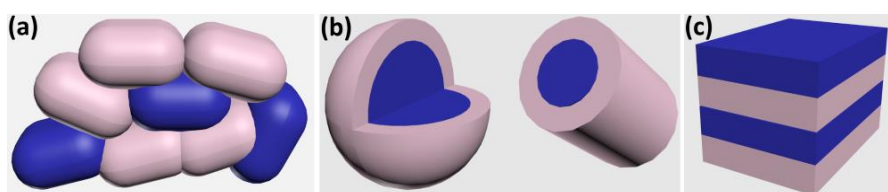


Fig. 1.9. Ilustrarea schematică a structurilor hibride în baza a doi oxizi metalici diferiți, evidențiate prin două culori diferite: (a) materiale compozite; (b) structuri de tip miez-înveliș; (c) structuri multistrat.

Choi și coautorii au publicat o lucrare la subiectul dat și au demonstrat posibilitatea de extindere sau îngustare a regiunii de acumulare a golurilor în nanofirele de CuO [89]. Astfel, dacă în cazul nanofirelor de CuO mecanismul de sesizare este bazat pe modularea regiunii de acumulare a golurilor, prin funcționalizarea cu Co₃O₄ (cu lucrul de ieșire mai mic, 4,5 eV) și NiO (cu lucrul de ieșire mai mare, 5,4 eV), se poate îngusta sau extinde regiunea de acumulare a golurilor [89]. În rezultat, în baza funcționalizării cu Co₃O₄ pot fi

fabricați senzori mai sensibili la gaze oxidante și mai puțin sensibili la gaze reducătoare. O situație complementară este în cazul funcționalizării cu NiO [89]. În rezultat, pentru funcționalizarea cu alți oxizi metalici trebuie de luat în considerare mai mulți factori care vor conduce la determinarea proprietăților la interfață.

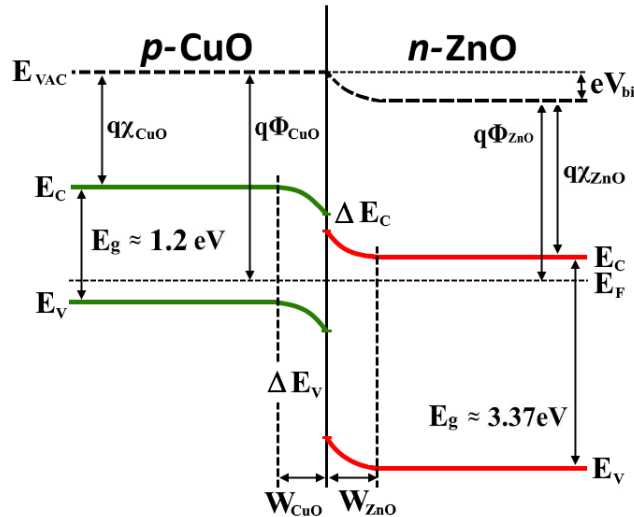


Fig. 1.10. Diagrama benzilor energetice în cazul heterojoncțiunii CuO/ZnO în echilibru termodinamic (figura a fost creată în baza ref. [90]).

Extinderea sau îngustarea regiunii de epuizare a purtătorilor de sarcină în materialul de bază (W_X) poate fi calculată conform relației (1.15) [89]:

$$W_X = \left[\frac{2\varepsilon_X \varepsilon_Y N_Y V_{XY}}{qN_X (\varepsilon_X N_X + \varepsilon_Y N_Y)} \right]^{1/2} \quad (1.15)$$

unde ε_X și ε_Y , N_X și N_Y sunt permitivitatea materialului principal și a materialului secundar, iar V_{XY} este bariera de potențial, formată la suprafață. Din ecuația dată, se pot face concluzii că cu cât mai mare este diferența de potențial între materiale aflate în contact, cu atât mai mare va fi modularea regiunii epuizate. Condiția dată se poate obține teoretic pentru heterojoncțiunile de tip $p - n$, care au, de asemenea, și o proprietate excelentă de separare a sarcinilor, precum în cazul heterojoncțiunilor de CuO/ZnO (vezi figura 1.10).

Figura 1.11 sumarizează majoritatea strategiilor utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale nano- și microstructurilor de oxizi metalici, elaborate până acum, cu indicarea mecanismului implicat și a strategiei generale. Astfel, toate metodele se reduc la trei strategii de bază, și anume cele care depind în primul rând de: (i) morfologie, (ii) interfață (sensibilizarea electrică) și (iii) de suprafață (sensibilizarea chimică). Dependența de morfologie este bazată pe manipularea structurală al nano- și

microstructurilor, prin mărirea ariei efective (raportul suprafață la volum) și descreșterea diametrului cristalelor. În cazul dat, va fi o arie de contact mai mare a materialului sensibil cu gazul țintă, și respectiv o sensibilitate și o performanță mai înaltă. Prima strategie se poate obține prin folosirea structurilor: poroase; fără volum în interior (de tip "hollow"); ierarhice, precum și prin folosirea tratamentului termic ulterior [10, 67]. Pentru astfel de structuri s-a observat și o temperatură de operare mai mică, din cauza unei cantități mai mari de oxigen adsorbit [10, 67]. În cazul sensibilizării electrice are loc manipularea rezistenței structurii senzor. Aceasta poate fi obținută prin introducerea defectelor, mărimii lungimii Debye, formarea barierei Schottky și micșorarea canalului de conducție.

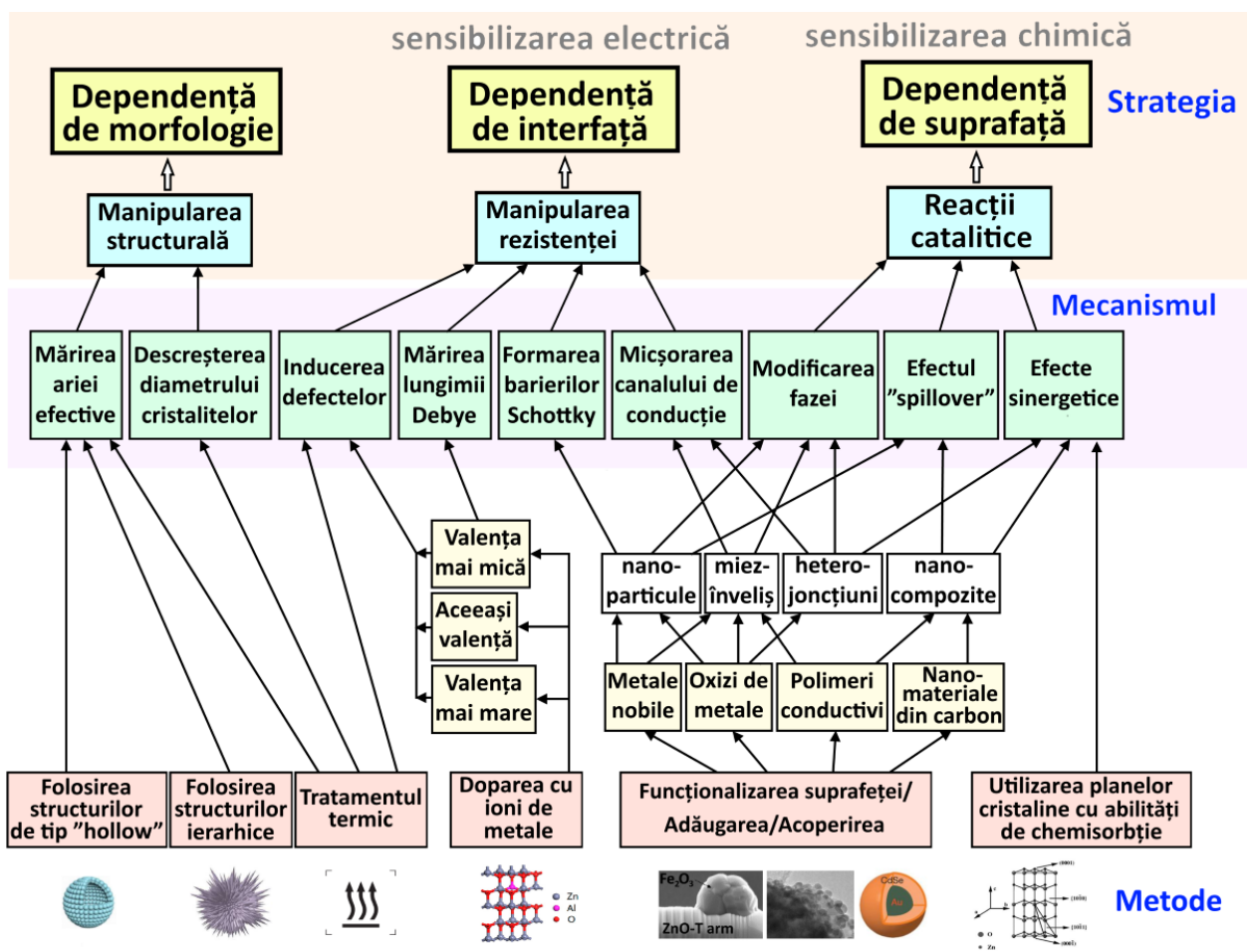


Fig. 1.11. Sumarizarea posibilităților de îmbunătățire a performanțelor senzoriale ale oxizilor metalici (figura a fost dezvoltată în baza ref. [81]).

Inducerea defectelor se poate obține prin tratamentul termic în diferite tipuri de atmosfere (reducătoare, oxidantă sau neutră) sau prin doparea cu ioni de metale [18, 62, 67]. În cazul dopării cu ioni de metale cu valența mai mică decât a Zn, se poate,

de asemenea, obține și micșorarea canalului de conducție prin mărirea lungimii Debye, ceea ce este foarte eficient pentru mărirea răspunsului la gaz a structurilor senzor în baza acestor materiale [41, 67]. Formarea barierelor Schottky se poate realiza prin funcționalizarea suprafeței nano- și microstructurilor de oxizi metalici cu metale nobile, lucrul de ieșire a electronilor fiind mai mare decât afinitatea semiconductorilor, ceea ce iarăși va conduce la un canal de conducție mai îngust [29].

Materialele hibride pe bază de oxizi metalici și de metale nobile se pot forma sub formă de: structuri cu suprafața funcționalizată, nanocompozite sau structuri miez-înveliș [19, 83]. Micșorarea canalului de conducție se mai poate realiza și prin funcționalizarea cu alți oxizi metalici, iarăși de diferite morfologii, formând heterojoncțiuni de tip *p-p*, *n-p* sau *n-n* [81], precum și cu nanomateriale de carbon sau polimeri [91]. Sensibilizarea chimică, la rândul său este strâns legată de reacțiile chimice la suprafață. Astfel, accelerarea acestor reacții se poate obține prin adăugarea unor catalizatori de tipul materialelor deja enumerate (metale nobile, oxizi metalici sau nanomateriale de carbon), precum și prin creșterea cristalelor cu suprafețe ce au o abilitate de chemosorbție a oxigenului mai înaltă, ceea ce înseamnă o cantitate mai mare de oxigen adsorbit (și astfel va rezulta într-o sensibilitate mai mare) [28, 29, 52, 92].

O altă strategie importantă de îmbunătățire a proprietăților senzoriale ale structurilor pe bază de oxizi metalici prezintă utilizarea unei combinații de materiale care își pot modifica proprietățile fizico-chimice în urma reacției cu gazul de test. Spre exemplu, Katoch ș. a. au observat că în cazul nanofibrelor de ZnO și ZnO-SnO₂, la temperaturi de operare relativ înalte de 300 – 350 °C, rezistența senzorilor se modifică radical [93]. Fenomenul dat a fost atribuit reducerii ZnO la Zn metalic, demonstrat prin măsurările XPS [93]. Datele experimentale și teoretice au presupus că adsorbția hidrogenului pe planele non-polare ale ZnO, precum (1 0 -1 0) și (2 -1 -1 0), conduc la modificarea semnificativă a conductibilității prin metalizarea suprafeței [94]. Atomii de hidrogen se adsorb de ioni de O din rețeaua ZnO și formează legături stabile O-H prin hibridizarea puternică a orbitalilor *H-s* și *O-p* [94]. Prin urmare, calea de conducție a sarcinilor electrice este dominată de către nivelele energetice 4s și 3d ale Zn [94]. În rezultat, metalizarea suprafeței ZnO va conduce la micșorarea esențială a barierelor de potențial dintre particule [93]. Metalizarea suprafeței a fost, de asemenea, observată și în cazul SnO₂ la expunerea în 1 vol% de H₂/N₂ la temperatura de operare de 530 °C [95].

Dezavantajul strategiei de metalizare a suprafeței constă în recuperarea lentă și uneori incompletă a semnalului senzor din cauza oxidării incomplete a stratului metalizat

la suprafață [93]. Spre exemplu, Prasad ș. a. au depus un strat de Si-B-C-N pe suprafața nanostructurilor de SnO₂ pentru a evita metalizarea suprafeței și de a fi posibil de operat în condiții extreme cu o atmosferă reducătoare [95].

1.4. Senzori de gaze pe bază de structuri individuale de oxizi metalici

Nanofirele și alte structuri 1-D sunt perfecte pentru integrarea lor individuală în dispozitive, obținându-se o performanță mai înaltă în comparație cu senzorii de gaze clasici (de tip Taguchi) [41]. Astfel de dispozitive au fost cercetate pe larg pentru a fi folosite ulterior la senzorii de gaze selectivi și ultra-senzitivi, precum și în calitate de fotodetectori de radiație UV [29, 31, 42, 96, 97]. În mai multe cercetări s-a demonstrat că la doparea cu metale a nanofirelor de ZnO se poate modifica drastic concentrația saricinilor libere la suprafață, ceea ce influențează direct caracteristicile electrice [29, 31, 42, 96, 97]. După cum a fost deja menționat, în cazul dopării cu ioni de Ag, concentrația de electroni liberi la suprafață scade, ceea ce majorează influența efectelor de suprafață asupra transportului electric prin nanofir, datorită măririi lungimii Debye [29, 31, 42, 96, 97]. Prin urmare, astfel de nanofire individuale devin atractive în calitate de blocuri de construcție pentru nanodispozitive multifuncționale.

Odată cu dezvoltarea nanotehnologiilor au apărut diverse modalități de integrare în dispozitive a unor nanostructuri individuale de diferite materiale [98]. Aceasta a dat posibilitate cercetării și descoperirii mai multor efecte noi, care apar la scară nanometrică, prin urmare, conducând la extinderea claselor de dispozitive de dimensiuni reduse [2]. Aceste structuri individuale au fost de asemenea cercetate și în calitate de senzori de gaze, numiți nanosenzori, demonstrând multe funcționalități noi și o performanță ultra-înaltă. Avantajele nanostructurilor individuale de oxizi metalici față de rețelele acestora sunt următoarele:

(i) dacă rețelele și peliculele au nevoie de temperaturi de operare relativ înalte (150 – 500 °C), în cazul structurilor individuale se poate opera eficient și la temperatura camerei din cauza implicării integrale a suprafeței în mecanismul de sesizare. Acest avantaj permite conectarea nanostructurilor date pe substraturi flexibile, organice etc., ceea ce în perspectivă va permite dezvoltarea sistemelor de senzori portabili și a electronicii flexibile. În plus, în cazul dat se exclude necesitatea de fabricare și utilizare a micro-încălzitoarelor;

(ii) datorită operării la temperatura camerei, proprietățile fizice, chimice și structurale ale materialului sensibil nu se deteriorează cu timpul, ceea ce este foarte important pentru senzori cu un termen lung de viață și o fiabilitate mai înaltă;

(iii) energia de consum este extrem de mică (de ordinul de nW) în stare pasivă, ceea ce este foarte important în cazul dispozitivelor portabile cu o putere de consum redusă;

(iv) dispozitivele pot fi fabricate de dimensiuni mici și la o scară largă de integrare;

(v) dispozitivele permit detectarea concentrațiilor foarte mici de gaze (în ordinul de ppb) din cauza raportului suprafață-la-volum foarte mare [98].

Efectele de suprafață au o influență esențială asupra transportului de sarcini prin nanostructurile individuale [29, 65]. Mecanismul de sesizare a gazului, în cazul dat, este similar cu cel descris pentru cazul unui monocristal (vezi figura 1.1). Însă, din cauza diametrului comparabil cu $2L_{ZnO}$ (unde L_{ZnO} este grosimea regiunii epuizate de sarcini) se poate influența foarte eficient grosimea canalului de conducție prin metodele deja enumerate în subcapitolul 1.3, și anume prin funcționalizarea nanostructurilor cu diferite materiale organice și anorganice. Spre exemplu, Kolmakov a raportat funcționalizarea nanofirelor de SnO_2 cu Pd pentru îmbunătățirea esențială a proprietăților senzoriale [29]. Mecanismul propus se bazează pe modularea mai eficientă a canalului de conducție datorită sensibilizării electronice și chimice.

Un aspect important în cazul structurilor individuale este auto-încălzirea prin aplicarea tensiunilor electrice relativ mari [65]. În cazul dat, datorită efectului Joule se poate instala o temperatură de operare mai mare decât temperatura camerei, astfel evitându-se necesitatea fabricării micro-încălzitoarelor. Spre exemplu, Prades și coautorii au demonstrat că prin autoîncălzirea nanofirului de SnO_2 cu diametrul de 45 nm putem obține aceeași performanță sensor ca și în cazul încălzirii cu un încălzitor integrat [34]. Reieșind din modelul prezentat în figura 1.1 se pot face concluzii că parametrul cel mai important, care determină performanța nanosenzorilor pe bază de o singură nanostructură, este diametrul (D) [99, 100]. Astfel, prin micșorarea diametrului se poate obține un răspuns mai înalt, iar confirmarea faptului dat prezintă unul din scopurile tezei date și va fi cercetat în detalii [99, 100].

Un alt avantaj important al structurilor individuale este posibilitatea de formare a contactelor de tip Schottky la un capăt sau la ambele capete ale nanostructurii, ceea ce s-a dovedit de a fi extrem de eficient pentru a obține dispozitive înalt sensitive [52]. În cazul dat, bariera Schottky este foarte sensibilă la schimbul de sarcină care are loc în regiunea contactului. Hu ș. a. au demonstrat că formarea unui singur contact Schottky la un nanofir

de ZnO poate reduce esențial timpul de recuperare după iluminarea cu radiația ultravioletă, precum și de a detecta moleculele de gaze și analiții biologici cu o sensibilitate ultra-înaltă [33]. În cazul dat, pentru a obține performanță maximă se lucrează doar la polarizarea inversă a dispozitivului, pe când bariera Schottky este foarte sensibilă la moleculele adsorbite la interfață datorită câmpului electric intern localizat [33].

Pe lângă integrarea structurilor de tip 1-D este posibilă și integrarea structurilor individuale de tip 3-D, precum tetrapozii de ZnO. În cazul dat apare un avantaj important, precum posibilitatea de fabricare a dispozitivelor multiterminale. Informația despre transportul electric printr-un singur tetrapod în prezent nu este suficientă pentru a înțelege clar toate fenomenele care se întâmplă la scară nanometrică. Diferite cercetări au demonstrat prezența unei bariere la interconectarea dintre brațele tetrapodului [101]. Astfel, această joncțiune poate avea un rol foarte important în determinarea proprietăților dispozitivului pe bază de un singur tetrapod. De asemenea, foarte important este faptul că aplicarea unui stimul de natură electromagnetică sau mecanică asupra unui braț poate induce modificări asupra transportului electric prin alte brațe ale tetrapodului de ZnO. Wang și coautorii au demonstrat posibilitatea de fabricare a unui senzor de forță pe baza unui singur tetrapod prin mișcarea unui braț care nu este conectat la circuit [102]. În altă lucrare, Wang și coautorii au demonstrat posibilitatea de fabricare a unui detector de poziție a unui flux de electroni pe bază de un singur tetrapod [103]. În cazul, dat bombardarea cu electroni a unui braț induce un flux adăugător de electroni prin circuitul la alte două brațe. Astfel se poate fabrica un senzor de poziție și pentru radiație ultravioletă sau flux de electroni.

În figura 1.12 este prezentat sub formă schematică toți factorii principali, deja enumerați și descriși, care pot influența performanța senzor la gaze ale nanosenzorilor pe baza structurilor individuale de oxizi metalici. Totuși, problema principală ține de raportul cost-eficiență și de metodele reproductibile de integrare ale structurilor individuale în dispozitive nanosenzor. Până în prezent există diverse tehnologii care sunt utilizate pentru integrarea structurilor individuale. Una dintre ele este utilizarea instalației FIB/SEM [2]. Cu ajutorul unui micromanipulator [2], nano- sau microstructurile individuale se depun pe un chip cu contacte electrice deja depuse și apoi are loc conectarea structurii individuale prin depunerea contactelor de metale (Pt, Pt:Ga etc.) cu ajutorul fascicolului de ioni [2, 30, 33, 104]. Metoda dată necesită instalații sofisticate și este destul de costisitoare, însă se pot obține dispozitive de înaltă performanță și contacte

sigure. A doua metodă pe larg utilizată este depunerea nanostructurilor pe un substrat utilizându-se soluția mixată de nanostructuri, urmată apoi de confecționarea contactelor prin diferite procese litografice sau de depunerea contactelor în vid prin evaporarea fizică [105-107]. O altă metodă este folosirea fenomenului de "dielectrophoresis", care presupune plasarea nanostructurilor individuale cu lichid pe chip-ul cu contactele de Au deja formate și aplicarea unui semnal cu curent alternativ la diferite tensiuni și frecvențe (de obicei, 5 V și 1 MHz) [108]. Semnalul generat crează o forță electrostatică, care aranjează nanofirul între contactele la care este aplicat semnalul. Apoi, cu ajutorul metodei de electrodepunere din electrolit se depun contactele. Metoda dată este eficientă din punct de vedere a costului, demonstrând rezultate promițătoare, însă apare posibilitatea de contaminare a suprafeței nanostructurii în timpul electrodepunerii contactelor [108, 109]. Această metodă a fost aplicată și pentru integrarea nanofirelor metalice [110]. În calitate de substrat/chip se folosește, de obicei, plachetele oxidate de Si (SiO_2/Si).

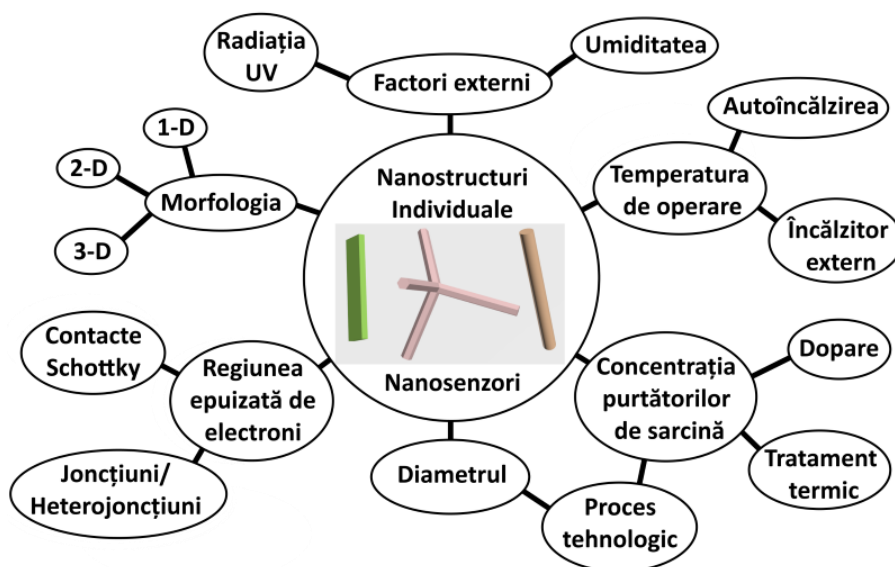


Fig. 1.12. Reprezentarea schematică a factorilor principali care influențează performanța senzor a nanosenzorilor pe bază de structuri individuale de oxizi metalici (figura a fost dezvoltată în baza ref. [9]).

1.5. Concluzii la capitolul 1

Micro- și nanostructurile de oxizi metalici sunt înalt sensitive la diferite tipuri de gaze reducătoare și oxidante, astfel fiind alegerea potrivită pentru senzori de gaze de tip rezistiv. Totuși, oxizii metalici puri/nedopați, precum ZnO și SnO_2 , nu pot fi folosiți pentru aplicații practice, deoarece au o selectivitate joasă la anumite gaze reducătoare și

oxidante. Astfel este nevoie de o modificare ulterioară a materialului pentru a îmbunătăți proprietățile senzoriale, precum sensibilitatea și selectivitatea. În urma analizei literaturii de specialitate, se pot face următoarele concluzii:

1. Cu toate că efectele dopării și funcționalizării/decorării suprafeței micro- și nanostructurilor de oxizi metalici asupra proprietăților senzoriale au fost raportate în diferite lucrări, puțină atenție a fost acordată combinării acestor două metode cu scopul de a obține dispozitive cu o performanță mai înaltă. Doparea ZnO poate induce crearea defectelor, inclusiv vacanțelor de oxigen care influențează mărirea cantității de oxigen adsorbit, și respectiv a sensibilității. De asemenea, este posibil de dopat cu impurități de metale cu valența mai mică decât a Zn^{2+} (precum Ag^{1+} , Cu^{1+} etc.), pentru a micșora concentrația de electroni în material și de a mări lungimea Debye a materialului. La rândul său, funcționalizarea cu metale nobile cu proprietăți catalitice evidențiate poate induce mecanisme adăugătoare de detectare a gazelor, care pot mări esențial răspunsul la gaze. În cazul funcționalizării cu metale nobile, precum Pt și Pd, se pot obține senzori înalt senzitivi și selectivi la hidrogen din cauza formării hidrurilor în urma adsorbției selective a gazului de hidrogen de către nanoparticulele de Pt și Pd. Astfel se impune stabilirea clară a principiilor de combinare sinergetică a tipului de dopare și de funcționalizare/decorare a suprafețelor oxizilor metalici cu diferite tipuri de ioni și materiale, respectiv.

2. În literatura de specialitate nu sunt pe larg elucidate mecanismele fizico-chimice de sesizare a gazelor la nivel molecular prin intermediul metodelor teoretice de modelare computațională, cu ajutorul cărora pot fi explorate posibilitățile de dirijare a sensibilității și selectivității senzorilor de gaze pe bază de oxizi metalici. Ca urmare, nu este efectuat un studiu sistematic al corelării între metodele teoretice și analiza rezultatelor experimentale. În cazul dat, metoda computațională de tip DFT s-a dovedit a fi una eficientă pentru simularea interacțiunii moleculelor de gaze cu suprafețele modelate ale oxizilor metalici nedopați, dopați cu diferiți ioni și/sau funcționalizați cu diferite tipuri de materiale, inclusiv metale nobile și alți oxizi metalici. Stabilirea legăturii dintre acestea poate juca un rol important în elucidarea proceselor de suprafață la nivel molecular ce ar permite dezvoltarea mecanismelor fizico-chimice noi și perfecționarea senzorilor.

3. Necătând la cercetările intense efectuate asupra materialelor hibride pe bază de oxizi metalici, s-a constatat că în literatura de specialitate se atrage o atenție mai mică la utilizarea acestora în calitate de senzori de gaze. Prin funcționalizarea cu oxizi metalici se poate obține o modulare efectivă a regiunii epuizate de electroni pentru a micșora/mări

grosimea canalului de conducție și de a majora sensibilitatea la gaze reducătoare/oxidante. Astfel, la alegerea materialelor cu diferența de potențial mai mare se va obține o modulare mai eficientă a regiunii epuizate la interfața materialelor, ceea ce se poate obține pentru heterojoncțiunile de tip $p - n$, care au, de asemenea, și o proprietate excelentă de separare a sarcinilor. În modul dat se poate raționaliza procesul de fabricare a materialelor hibride pentru senzori de gaze selectivi, iar modul de combinare a acestora după diferite principii, precum tipul conductibilității electrice, diferența de potențial, tipul structurilor hibride (compozite, miez-înveliș sau multistrat) etc., rămâne o problemă deschisă.

4. Nanosenzorii pe bază de structuri individuale ale oxizilor metalici au un șir de avantaje importante în comparație cu rețelele de nanostructuri și peliculele subțiri, precum posibilitatea de operare la temperatura camerei și un consum de energie extrem de redus. Aceasta poate permite dezvoltarea rapidă a circuitelor flexibile și miniaturizate pentru aplicații portabile, de putere mică, de ordinul nW-lor. Cu toate că rezultatele studiilor asupra proprietăților electrice și senzoriale ale structurilor individuale de oxizi metalici au fost raportate în diferite lucrări, s-a atras foarte puțină atenție asupra integrării structurilor individuale hibride în dispozitive senzoriale și cercetării proprietăților acestora. Astfel, elaborarea dispozitivelor de tipul dat cu performanță înaltă devine o problemă actuală.

În urma analizei efectuate au fost formulate scopurile lucrării: identificarea procedeelelor nanotehnologice pentru peliculele columnare de ZnO dopate (Fe sau Pd) și funcționalizate cu nanoparticule din metale nobile parțial sau complet oxidate (AgO/Ag sau PdO/PdO₂) la elaborarea materialelor hibride selective pentru gazele reducătoare; identificarea structurilor hibride optime în baza structurilor 3-D de ZnO și a compușilor binari sau ternari (Me_xO_y sau Zn_xMe_yO_z, unde Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) pentru îmbunătățirea sensibilității și selectivității la diferite gaze și compuși organici volatili; realizarea simulărilor computaționale de tip DFT care ar ajuta la imitarea rețelelor hibride cercetate și la elucidarea interacțiunii moleculelor de gaz cu suprafețele dopate și modificate ale nano-materialelor cercetate experimental; integrarea structurilor hibride individuale în nano- și microdispozitive senzoriale cu performanțe superioare, având o putere de consum redusă și posibilitate de operare la temperatura camerei.

2. METODE ȘI DISPOZITIVE UTILIZATE LA PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA PELICULELOR COLUMNARE ȘI MATERIALELOR HIBRIDE

2.1. Metode și dispozitive utilizate la caracterizarea proprietăților materialelor

Morfologia materialelor preparate a fost cercetată cu ajutorul SEM, și anume de către dispozitivul Zeiss Ultraplus SEM, la o tensiune de 7 kV, iar compoziția chimică a fost măsurată cu ajutorul spectroscopiei EDX, la o tensiune de 15 kV [111]. Pentru măsurarea proprietăților fononilor în materialele sintetizate a fost aplicată spectroscopia micro-Raman. În cazul dat s-a utilizat instalația WITec Alpha 300 RA, care a fost calibrată cu ajutorul unui substrat de siliciu [111]. În calitate de sursă de excitație a fost folosit un laser Nd:YAG cu lungimea de undă 532 nm și cu o putere mai mică de 4 mW [15]. Lumina de la laser a fost focusată pe probe, cu ajutorul unor lentile montate la un microscop optic conectat la spectrometrul Raman [15]. În calitate de detector a fost folosit un dispozitiv cu cuplare a sarcinei (Wright Instruments, Ltd.), menținut la o temperatură de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15], iar datele au fost înregistrate din direcția opusă a luminii laser. Pentru fiecare probă au fost efectuate măsurări și verificări repetate, cu scopul de a confirma repetabilitatea [12]. Spectroscopia micro-Raman, fiind o tehnică extrem de sensibilă, poate fi folosită cu succes la detectarea modificărilor structurale locale ale materialelor cristaline, cauzate de incorporarea ionilor în urma dopării [111]. Astfel, spectrele micro-Raman pot confirma calitatea cristalelor de ZnO nedopate și dopate cu impurități.

Proprietățile structurale au fost determinate în urma măsurărilor la temperatura camerei cu ajutorul tehnicii XRD, și anume cu difractometrul Seifert XRD3000 PTS operat la o tensiune de 40 kV și un curent de 40 mA [111]. În calitate de sursă de raze X a fost folosit $\text{CuK}\alpha_1$, care generează raze X cu o lungime de undă $\lambda = 1,54184\text{ \AA}$. Diametrul cristalitelor a fost determinat cu ajutorul metodei Scherrer, utilizându-se maximele de difracție din spectrele XRD. Pentru măsurarea proprietăților chimice s-a aplicat tehnica XPS, utilizându-se instrumentul Omicron Nano-technology GmbH, cu un anod de Al (240 W), unde este posibil de creat un vid ultra-înalt [111]. Presiunea în camera de test a fost menținută la 2×10^{-10} mbar [112]. Pentru măsurări a fost utilizat un fascicol de ioni de Argon accelerați cu o tensiune de 3 keV. Analizatorul energiei electronilor, folosit în studiile date, are o formă emisferică (Phoibos 100, SPECS GmbH). Datele obținute au fost calibrate utilizând maximumul din spectru ce corespunde poziției nivelului energetic

C-1s de la 285,0 eV. Pentru analiza cantitativă, vârfurile din spectrul XPS au fost ajustate utilizându-se funcțiile Gauss-Lorentz [41].

Microscopia TEM a fost utilizată pentru studiul morfologiei, compoziției chimice la scară micrometrică aplicându-se spectroscopia EDX, integrată în instrumentul TEM, precum și pentru determinarea orientăției cristalelor [113]. Instrumentul de măsurare este echipat cu microscopie: (1) Philips CM 30 ST cu un catod de LaB_6 , operat la o tensiune de 300 kV, pentru experiențele de difracție a electronilor; (2) FEI Tecnai F30, operat la 300 kV și echipat cu un detector EDAX, pentru maparea chimică [113]. Experiențele de difracție a electronilor pe o arie selectă (SAED) au fost efectuate prin inserarea unei aperturi mici cu un diametru de 100 nm, în axa optică, cu scopul de a selecta cristale individuale. Difracția electronilor cu precizie (PED) a fost efectuată cu un dispozitiv Digistar, cu scopul de a reduce efectele dinamice [113].

Toate măsurările electrice, în teza dată, au fost efectuate utilizându-se metoda de măsurare cu două sonde. În calitate de sursă și dispozitiv de măsurare a fost folosită unitatea programabilă sursă-măsurător Keithley 2400. Dispozitivul dat permite instalarea unei tensiuni de la -200 V până la $+200$ V cu o rezoluție de la $5 \mu\text{V}$ la 5 mV, în cazul limitei de la 200 mV la 200 V. Astfel este posibil de ajustat tensiunea de alimentare cu o precizie foarte înaltă. Rezoluția de măsurare a curentului electric este de la 10 pA la $10 \mu\text{A}$, în cazul limitei curentului de măsurare de la $1 \mu\text{A}$ la 1 A. În rezultat, se poate observa o rezoluție foarte mare a măsurării curentului electric, ceea ce este necesar în cazul măsurărilor nano- și microstructurilor de oxizi metalici cu o rezistență relativ mare, în special pentru studierea nanosenzorilor [114]. În cazul cercetat, dirijarea dispozitivului Keithley 2400 și stocarea datelor este realizată de către calculator, prin intermediul interfeței grafice, realizate în LabView (National Instruments).

Măsurările răspunsului la radiația UV au fost efectuate cu ajutorul Keithley 2400, în condiții de întuneric. În calitate de sursă de radiație UV s-a folosit o lampă H135 sau un LED cu lungimea de undă de $\lambda = 365$ nm și cu o iradiere de $\sim 10 - 40$ mW/cm² (Labino AB, Suedia). Iradierea a fost măsurată cu ajutorul dispozitivului Sentry ST-513 UVAB, care permite măsurarea valorilor cuprinse între $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ și 40 mW/cm². Sursa de radiație UV a fost conectată la o instalație proiectată personalizat de tip "home-made" care permite iluminarea periodică cu setarea duratei impulsului, frecvenței de iluminare și a numărului pulsurilor de iluminări. Schema bloc a instalației este prezentată în figura A1.1. Valorile mai mari ale umidității relative sunt generate cu ajutorul unui sistem în baza unui barbotor încălzit prin care trece fluxul de aer controlat, având rolul de transportor al vaporilor de apă spre camera de test

[12, 115]. Umiditatea relativă a fost măsurată cu ajutorul unui higrometru standard și un senzor de umiditate digital. Răspunsul la radiația UV a fost determinat ca raportul curenților $S_{UV} = I_{UV}/I_{\text{intuneric}}$, unde I_{UV} este curentul la iluminare, iar $I_{\text{intuneric}}$ este curentul de întuneric.

În cazul fotodetectorilor, rapiditatea a fost evoluată folosindu-se aproximația bi-exponențială [23, 111]:

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

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

unde A_1 , A_2 , A_3 și A_4 sunt constante, iar τ_{r1} , τ_{r2} și τ_{d1} , τ_{d2} sunt constantele de timp pentru creșterea și descreșterea fotocurentului, respectiv.

Măsurările la gaze au fost efectuate cu o instalație proiectată personalizat de tip ”home-made”, prezentată în figura A1.1. În calitate de gaze de test s-au folosit gaze reducătoare (H_2 , CH_4 și CO), precum și vapori ai compușilor organici volatili (etanol, acetonă, 2-propanol, *n*-butanol și metanol). Camera de testare a fost echipată cu un încălzitor la care temperatura este reglată de la 25 °C până la 400 °C cu ajutorul unui controler de tip proporțional-integral-derivativ (PID) (limitat de puterea încălzitorului). În calitate de transportator pentru aplicarea gazelor, în camera de test s-a folosit aerul din mediul de lucru, cu o umiditate relativă de 30 – 40%. Formarea concentrațiilor necesare de gaze are loc cu ajutorul debimetrilor de masă pre-calibrate și reglabile de la Bronkhorst UK din seria Mass-View [116]. În timpul măsurărilor, rata fluxului gazului mixat cu aer a fost menținut constant la 500 sccm (ml/min). Concentrația fluxului de gaz a fost setată conform relației de mai jos [117]:

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

unde C – concentrația necesară de gaz; C_1 – concentrația inițială a gazului de test; F_{gaz} - fluxul de gaz; F_{total} - fluxul total al amestecului de gaz cu aer.

În cazul vaporilor de COV s-a utilizat următoarea relație [118]:

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

unde V_x – volumul de COV injectat (mL); Vol – volumul camerei de test; C – concentrația necesară de COV (ppm); M – masa molară; d – densitatea (g/cm^3); p – puritatea; T_r – temperatura camerei; și T_c – temperatura din camera de test (temperatura de operare).

Răspunsul la gaz (S) a fost calculat utilizându-se raportul curenților I_g/I_a (sau al rezistențelor R_a/R_g), unde I_g și I_a (R_g și R_a) sunt valorile curenților (rezistenței electrice) la introducerea gazului de test și la expunerea în aer. Sensibilitatea a fost determinată conform $[(R_a - R_g)/R_a] \cdot (100/C)$ (%/ppm), unde C este concentrația gazului de test. Înainte de fiecare măsurare, probele au fost plasate în camera de testare pentru 30 de minute la temperatura de operare necesară cu scopul de stabilizare. Timpul de răspuns (t_r) și de recuperare (t_d) al probelor a fost definit ca timpul necesar pentru a obține 90% din răspunsul total și ca timpul necesar de recuperare a 90% din răspunsul total.

2.2. Depunerea peliculelor columnare de ZnO

Peliculele columnare de ZnO dopate cu Fe (ZnO:Fe) și cu Pd (ZnO:Pd) au fost depuse pe substraturi de sticlă comercială pentru microscopie (76 mm × 25 mm × 1 mm), utilizându-se metoda sintezei din soluții chimice (SCS) [119, 120]. Substratele au fost curățate înainte de depunere, utilizându-se metoda descrisă anterior [119], și apoi sensibilizate cu o soluție de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ [120]. Soluția complexă de zinc, care prezintă precursorul de cationi, a fost compusă din sulfat de zinc [$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] și hidroxid de sodiu. Pentru doparea cu Fe, în soluția complexă de zinc a fost adăugat 1,8 și 5,3 mM de sulfat de fier (III) heptahidrat [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$], pentru a obține o concentrație de 0,24 at% și 0,8 at% Fe în ZnO:Fe. În cazul dopării cu Pd, s-a adăugat 13,5 și 45 mM de PdCl_2 (Alfa Aesar), pentru a obține 0,13 at% și 0,17 at% Pd în peliculele de ZnO:Pd. Mai multe detalii în baza metodei SCS sunt prezentate în lucrările precedente [2, 120, 121]. Toate peliculele columnare au fost tratate termic convențional (TA) timp de 30 min sau tratate termic rapid (RTA) timp de 60 s la diferite temperaturi. Probele tratate TA la 450 °C și 650 °C au fost notate prin TA450 și TA650, iar probele tratate RTA la 575 °C și 725 °C timp de 60 s au fost notate prin RTA575 și RTA725. Grosimea peliculelor columnare de ZnO a fost măsurată în secțiune cu ajutorul SEM, fiind de 1,45 – 1,55 μm, pentru toate probele din această teză. De asemenea, măsurările în secțiune au demonstrat că peliculele sunt formate din policristale interconectate cu suprafața neregulată, aranjate în formă de coloane și împachetate compact una lângă alta. Aceasta indică că creșterea acestora are loc perpendicular pe substrat, de-a lungul direcției [002], ceea ce va fi demonstrat în continuare de difractogramele XRD.

În prezent sunt elaborate o mulțime de metode pentru funcționalizarea suprafeței oxizilor metalici cu nanoparticule de metale nobile, în dependență de morfologia acestora [122]. Principalele și cele mai des folosite metode sunt impregnarea și pulverizarea în vid [122]. În

cazul impregnării, în timpul sintezei se adaugă o soluție de clorură de metal nobil (de exemplu, PdCl₂ pentru nanoparticule de Pd, PtCl₂ pentru nanoparticule de Pt și HAuCl₄ pentru nanoparticule de Au), apoi urmează un tratament termic la temperaturi relativ înalte și durate lungi de timp (de exemplu, la 1000 °C timp de 8 ore) [123]. În cele mai multe cazuri, din cauza tratamentului termic, chiar și la temperaturi relativ joase de 350 °C timp de 1 oră se observă formarea și oxidarea nanoparticulelor de Pd în PdO [123, 124].

În cazul cercetărilor efectuate în cadrul tezei, funcționalizarea suprafeței policristalelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de oxid de paladiu a fost efectuată cu ajutorul metodei deja descrise de Lupan ș. a. [106], și anume prin intermediul scufundării ZnO deja preparat în soluție apoasă de PdCl₂. Probele au fost introduse în soluția de PdCl₂ timp de 5 min, apoi au fost supuse tratamentului TA la 650 °C timp de 30 min în aer. Rata de creștere a temperaturii a fost setată la 5 °C/min. Procesele de depunere a peliculelor nanostructurate de ZnO și apoi funcționalizarea acestora cu nanoparticule de PdO/PdO₂ sunt prezentate în figura 2.1 (a) și figura 2.1 (c). PdO este un oxid metalic cu o conductibilitate electrică de tip-*p* și o lățime a benzii interzise de 2,2 eV [125]. De asemenea, PdO are proprietăți chimice stabile, stabilitate excelentă la temperaturi înalte și o structură cristalină tetragonală din grupa spațială *P4₂/mmc* cu două molecule de PdO într-o celulă elementară cu parametrii $a = 3,044 \text{ \AA}$ și $c = 5,328 \text{ \AA}$ [125]. Moleculele de oxigen pot forma legături strânse cu suprafața PdO, astfel proprietățile senzoriale la temperaturile joase pot fi descrise cu ajutorul modelelor de ionosorbție [125]. Cea mai mare stabilitate a rețelei cristaline se obține în cazul când atomii de paladiu sunt oxidați cu valența de 2+ (Pd²⁺) [126]. În cazul oxidării cu valența 4+, adică în cazul dioxidului de paladiu (PdO₂), este mai greu de obținut o stabilitate termică înaltă a structurii cristaline și, de obicei, este nevoie de o presiune înaltă a gazului de oxigen în timpul creșterii acestora [126].

Nanoparticulele pe bază de Ag sunt pe larg folosite pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale senzorilor de gaze pe baza oxizilor metalici din cauza proceselor catalitice evidențiate de a oxida moleculele de gaz, îndeosebi compușii organici volatili [127]. De obicei, nanoparticulele pe bază de Ag se adaugă la nanostructurile de oxizi metalici în timpul sau în urma procesului de preparare a acestora [128]. AgO are o structură cristalină monoclinică sau tetragonală, iar în cazul structurii monoclinice cu simetria *C_{2h}⁶* parametrii structurii cristaline sunt $a = 5,852 \text{ \AA}$, $b = 3,478 \text{ \AA}$, $c = 5,495 \text{ \AA}$ și $\beta = 107,5^\circ$ [129].

În cazul cercetărilor din teză, nanoparticulele de AgO/Ag au fost depuse în vid, utilizându-se o instalație de depunere ”*home-made*” cu agregare a gazelor de tip Haberland (GAS), elaborată de echipa profesorului Faupel de la Universitatea din Kiel, Germania [130-132]. Această metodă fizică de depunere prin vapori generează nanoparticule din atomi de metale, care

sunt transportate în fază gazoasă prin pulverizare către substrat. În calitate de sursă de Ag a fost folosită o țintă de argint Kurt J. Lesker (Ag 99,99%) cu diametrul de 50 mm. În urma depunerii nanoparticulelor de AgO/Ag pe ZnO:Fe, probele au fost tratate termic la 350 °C timp de o oră. Mai multe detalii sunt prezentate în publicația [127], care are tangență cu subiectul tezei.

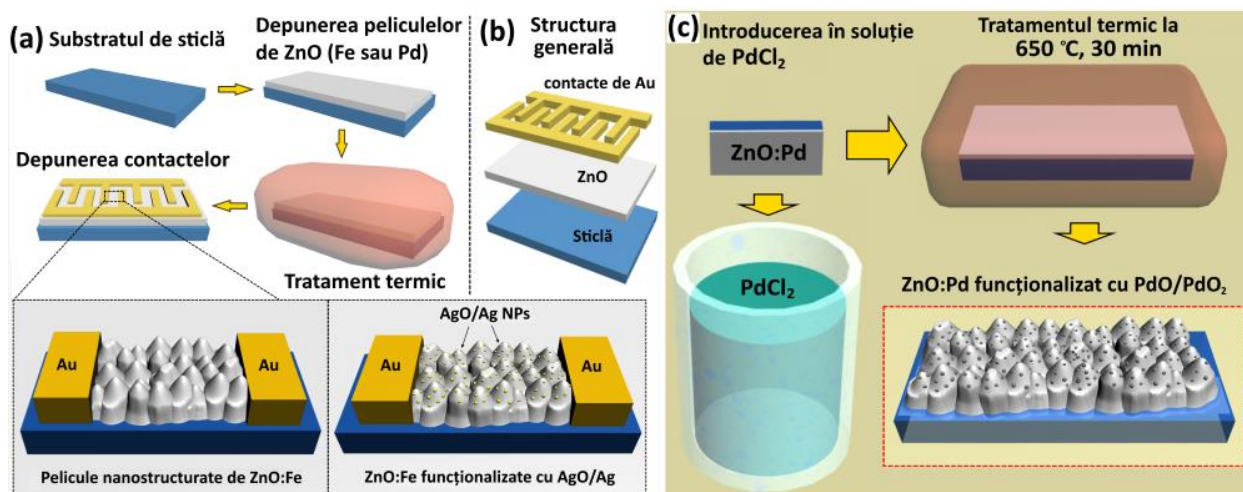


Fig. 2.1. (a) Procesul de fabricare a senzorilor pe baza peliculelor columnare de ZnO; (b) prezentarea structurii senzor; (c) ilustrarea procesului de funcționare cu nanoparticule de PdO/PdO₂ [84].

2.3. Sinteza structurilor 3-D hibride în baza tetrapozilor de ZnO

Pentru creșterea tetrapozilor de ZnO a fost folosită tehnica de sinteză prin transport în flacără (FTS), elaborată de echipa profesorului Adelung de la Universitatea din Kiel, Germania [15, 133]. Un amestec de poly(vinyl butyral) (PVB) și microparticule de zinc (Zn), cu raportul în greutate de 2:1, a fost plasat într-o creuzetă de ceramică. Volumul de umplere cu amestec este de 75% din volumul total al creuzetei. În continuare, creuzeta a fost plasată într-o sobă electrică la diferite temperaturi (900 °C și 950 °C) și diferite durate de timp (30 – 90 min). Înainte de introducerea creuzetei, soba a fost încălzită la o temperatură de 450 °C. Datorită temperaturii înalte a sobei, polimerul sacrificial PVB începe a arde. Flăcările generate transportă microparticulele de Zn în sus, unde apoi sunt oxidate formând nano- și microstructuri de ZnO datorită temperaturii înalte a flăcărilor și prezenței oxigenului în aer. În timpul procesului de sinteză FTS, flacăra și PVB permit controlul local asupra cantității gazului de oxigen necesar pentru procesul de creștere [24, 133]. Controlul procesului FTS permite formarea tetrapozilor de ZnO cu diferite morfologii ale brațelor, precum și formarea rețelelor interconectate controlate prin varierea temperaturii și timpului de sinteză, ceea ce sugerează că acești parametri tehnologici joacă un rol important în controlul morfologiei ZnO.

Au fost obținute și rețele 3-D hibride pe bază de ZnO cu o porozitate înaltă, în care au fost formate ulterior structuri de Me_xO_y și $\text{Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$ ($\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$ și $\text{ZnO-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$) [25]. În cazul dat, rețelele de ZnO (crescute cu ajutorul metodei FTS) au fost mixate cu microparticule de metale (Me = Fe, Cu, Al, Bi și Sn) luându-se în calcul raportul greutateaților (30:1, 20:1, 15:1, 10:1), ulterior fiind tratate termic în aer la 1150 °C, timp de 5 ore [25, 96, 134] și apoi compresate în formă de disc cu o densitate de 0.3 g/cm³ [15, 25]. Astfel, prin mixarea cu microparticule metalice de Sn, Fe, Bi, Cu și Al s-au obținut faze cristaline adăugătoare în rețele hibride, și anume Zn_2SnO_4 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO și ZnAl_2O_4 [96, 134].

Funcționalizarea rețelilor 3-D de ZnO cu nanoparticule de ZnAl_2O_4 a fost realizată conform metodei raportate de Hoppe ș. a. [113]. Rețelele de ZnO și acetatul de aluminiu (aluminum acetate basic hydrate, Alfa Aesar, A11620) au fost mixate în diferite rapoarte (2:0,5; 2:1,0; 2:1,5) într-un vas de sticlă umplut cu etanol diluat (45 ml) în calitate de agent pentru mixare [113]. Soluția obținută a fost apoi agitată timp de 10 minute cu o viteză de 500 rotații pe minut (rpm). Praful uscat a fost apoi plasat într-o creuzetă și introdus în sobă timp de 6 ore la temperatura de 500 °C. Praful obținut a fost presat în forme cilindrice (diametrul: 5 mm, înălțimea: 4 mm), rezultând într-o densitate de 1 g/cm³. În final, tabletele de praf obținute au fost tratate termic la 1150 °C timp de 5 ore [113].

Pentru infiltrarea nanotuburilor de carbon (CNT) în rețelele 3-D de ZnO-CNT s-a folosit soluția de CNT comercială (CarboByk 9810), care a fost diluată cu apă distilată pentru a forma o concentrație de 0,1 wt% de CNT. Soluția de CNT a fost plasată în baia cu ultrasunet timp de 20 minute, pentru a reduce aglomerarea nanotuburilor. După această etapă, soluția a fost plasată într-o seringă controlată cu ajutorul unui calculator și picurată peste rețelele 3-D de ZnO (volumul de 130 μl). Ulterior, rețelele ZnO, picurate desupra cu CNT, au fost uscate timp de o oră. Procesul dat poate fi repetat pentru a mări concentrația de CNT. În cazul tezei date au fost folosite rețele 3-D de ZnO-CNT cu o concentrație de nanotuburi de carbon de la 0,4 până la 4,0 wt% CNT.

2.4. Modelarea reacțiilor de suprafață ale moleculelor de gaze cu suprafețele materialelor hibride

Simulările moleculare pot fi efectuate prin diverse metode, precum ar fi cele funcționale bazate pe măsurarea densității de electroni, de tip cuantic prin calcule de tip *ab initio*, și atomistice, care include dinamica moleculară sau simulările de tip Monte Carlo. Pentru simulările teoretice în cazul tezei date, luându-se în considerare folosirea modelelor cu un număr relativ mic de atomi, a fost utilizată metodologia computațională bazată pe teoria funcționalei de

densitate (DFT), având o acuratețe ridicată a rezultatelor furnizate și care ar necesita resurse computaționale mai scăzute. Calculele de tip DFT au fost efectuate în colaborare cu colegii din University College London, și anume de către echipa Profesoarei N. de Leeuw, în scopul modelării reacțiilor de suprafață ale moleculelor de gaze cu suprafețele materialelor hibride cercetate.

Simulările DFT cu undă-plan periodică a fost realizat în pachetul de simulare Vienna ab-initio (VASP - Vienna ab-initio simulation package) pentru rețelele hibride de nano- $\text{Me}_x\text{O}_y\text{-ZnO}$ și $\text{Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z\text{-ZnO}$ elaborate, precum și peliculele columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nano-particule de AgO/Ag [96, 127, 134, 135]. De asemenea, a fost utilizată o aproximare funcțională semi-locală a lui Perdew, Burke și Ernzerhof (PBE), pentru calcularea energiei de corelație de schimb. Geometriile tuturor structurilor au fost optimizate până la starea în care forțele care influențează atomii devin mai mici de 0,01 eV/Å, folosindu-se metoda tetraedrului cu corecțiile de tip Blöchl. Metoda de undă augmentată a proiecteurului (PAW - projector augmented wave) a fost utilizată pentru modelarea stărilor înghețate a nucleelor și interacțiunea lor cu nivelele de valență [96, 127, 134, 135]. Expansia stărilor de valență Kohn-Sham (KS) a fost calculată cu un decalaj al energiei cinetice de 400 eV. Interacțiunile de dispersie pe distanțe lungi au fost modelate folosind metoda semi-empirică a lui Grimme, cu amortizarea de tip Becke-Johnson [D3- (BJ)], care este esențială pentru cercetarea interacțiunii suprafețelor extinse cu moleculele adsorbite, evitând totodată forțele interatomice repulsive nerealiste. Pentru toate simulările au fost utilizate celule cu suprafețele de ZnO (0 0 0 1) cu terminații de Zn. Suprafețele celulelor reconstruite sunt formate din 23 atomi de Zn și 23 atomi de O, care formează o "super-celulă" cu 2×2 unități celulare [96, 127, 134, 135]. Astfel, modelul de suprafață este format din șase straturi planare, în care cele patru straturi inferioare au fost menținute fixate în pozițiile lor ca în materialul de volum, în timp ce atomii din cele două straturi superioare au fost lăsați să se relaxeze fără restricții pentru a modela suprafața. Mai multe detalii despre calculele de tip DFT sunt prezentate în lucrările proprii care au tangențe cu subiectul tezei [96, 127, 134, 135].

3. PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR COLUMNARE DE ZnO FUNCȚIONALIZATE CU AgO/Ag ȘI PdO/PdO₂

3.1. Cercetarea proprietăților peliculelor columnare de ZnO dopate cu Fe sau Pd și funcționalizate cu AgO/Ag sau PdO/PdO₂

Avantajele principale ale peliculelor columnare de oxid de zinc obținute prin metoda SCS sunt: (i) posibilitatea de utilizare a diferitor substraturi rigide și flexibile care rezistă la temperaturi relativ mici (< 90 °C); (ii) adeziunea excelentă a peliculelor depuse cu substratul utilizat, astfel se exclude necesitatea pașilor tehnologici adiționali pentru transferul materialului sensibil pe substratul necesar; (iii) posibilitatea de dopare controlată cu ioni ai diferitor metale [84, 111]. Totuși, selectivitatea joasă a micro- și nanostructurilor de ZnO a servit drept motivare pentru elaborarea abordărilor noi de îmbunătățire a proprietăților senzoriale ale acestora. În capitolul dat, se cercetează peliculele columnare de ZnO care au fost dopate cu Fe sau Pd, precum și funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag sau PdO/PdO₂ [84, 111]. Proprietățile morfologice, structurale, chimice și vibraționale ale acestor materiale au fost cercetate cu echipamente și instalații moderne, precum a fost descris în capitolul 2, și sunt descrise în detalii în continuare. Rezultatele prezentate în acest capitol au fost publicate în lucrările proprii care au tangențe cu subiectul tezei [84, 111, 127, 136, 137].

În figura 3.1 sunt prezentate imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO, ZnO:Fe și ZnO:Pd obținute prin metoda SCS. Pentru probele nedopate, diametrul mediu (D) al policristalelor columnare este de ≈ 400 nm (vezi figura 3.1 (a,b)). În cazul dopării cu Fe, valoarea medie a D descrește la ≈ 380 și ≈ 360 nm pentru probele cu 0,24 at% și 0,8 at% Fe (vezi figura 3.1 (c-f)). Astfel, se observă o descreștere în valoarea medie a D prin creșterea concentrației de Fe, ceea ce permite depunerea peliculelor cu policristale împachetate mai dens. De asemenea a fost cercetat impactul tratamentelor termice în aer TA (termic convențional în sobă electrică) și RTA (termic rapid) asupra morfologiei și a diametrului policristalelor în regiunea temperaturilor de la 575 la 725 °C (vezi figura 3.1 și figura 3.2).

În figura 3.1 (g,h) sunt prezentate imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Fe (0,24 at%) netratate și tratate termic rapid la 575 °C. Valoarea medie a D descrește nesemnificativ prin mărirea temperaturii TA și RTA (vezi figura 3.1 (i)), ceea ce poate fi explicat prin faptul că duratele lungi de tratament termic la temperaturi mai mari pot conduce la o energie de activare mai mare pentru creșterea policristalelor mai mari [138]. Fenomenul dat este în concordanță cu alte rezultate din literatură [138]. În figura 3.1 (j-o) sunt prezentate imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Pd. Valorile D pentru probele de ZnO:Pd cu 0,13 at% Pd

sunt de 140 – 200 nm (vezi figura 3.1 (j)). Pentru probele de ZnO:Pd cu 0,17 at% Pd, valoarea D crește la 200 – 300 nm (vezi figura 3.1 (m)). În cazul tratamentului TA/RTA al peliculelor columnare de ZnO:Pd nu s-a observat o modificare semnificativă în valoarea medie a D .

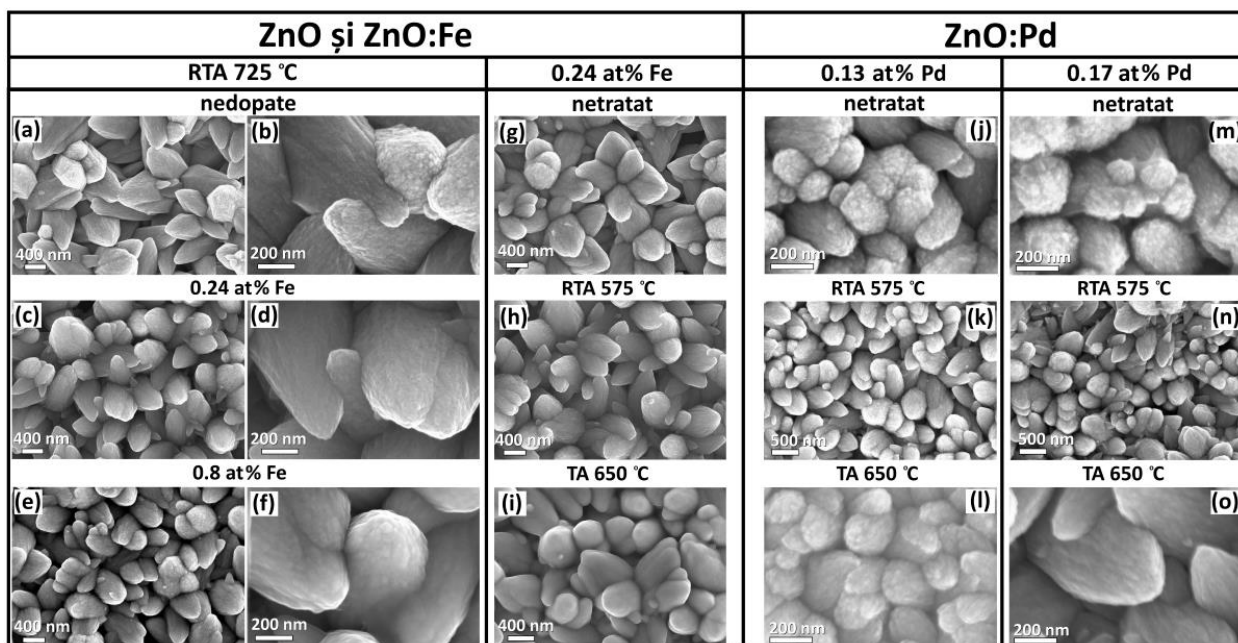


Fig. 3.1. Imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO tratate RTA la 725 °C timp de 60 s: (a,b) nedopate; (c,d) dopate cu 0,24 at% Fe; (e,f) cu 0,8 at% Fe. Imaginile SEM ale ZnO:Fe (0,24 at%): (g) netratate termic; (h) tratate termic RTA la 575 °C; (i) TA la 650 °C. Imaginile SEM ale ZnO:Pd dopate cu 0,13 at% Pd: (j) netratate termic; (k) tratate termic RTA la 575 °C; (l) TA la 650 °C și ale ZnO:Pd dopate cu 0,17 at% Pd: (m) netratate termic; (n) tratate termic RTA la 575 °C; (o) tratate TA la 650 °C [84, 111].

Imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ sunt prezentate în figura 3.2 (a-c). După cum se observă, nanoparticulele de PdO/PdO₂ sunt bine dispersate pe suprafața policristalelor de ZnO:Pd, fără a forma aglomerări. Diametrul lor este de 5 – 15 nm, iar densitatea acestora este de $\sim 1,7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (vezi figura 3.2 (c)). În figura 3.2 (d-f) sunt prezentate imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag, care sunt bine dispersate pe suprafața policristalelor de ZnO:Fe, având o densitate de $\sim 0,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. În figura A1.2 (a) sunt prezentate difractogramele XRD ale peliculelor de ZnO nedopate (curba 1) și dopate cu Fe, apoi tratate RTA la 725 °C (0,24 at% Fe - curba 2 și 0,8 at% Fe - curba 3). Toate maximele de difracție detectate în difractogramele XRD sunt atribuite planelor cristaline ale ZnO (cartela PDF # 36-1451) [139]. Impurități sau faze cristaline ale oxizilor de Fe (FeO, Fe₂O₃ sau Fe₃O₄) nu au fost observate. Rezultatele difracției pe raze X indică că direcția principală de creștere este

de-a lungul axei-*c*, perpendicular pe substrat, care devine tot mai pronunțată prin mărirea temperaturii de tratament termic (vezi figura A1.3 (a,b)), ceea ce este indicat de mărirea intensității maximei de difracție ce corespunde planului (0 0 2) [138]. Deoarece raza ionului de Zn^{2+} , care este egală cu 0,074 nm [140, 141], este diferită față de cea a ionilor de Fe^{2+} (0,073 nm) și Fe^{3+} (0,064 nm), aceasta poate cauza un stres în rețeaua cristalină a peliculelor columnare de ZnO:Fe dacă ionii de Fe^{3+} vor înlocui ionii de Zn^{2+} în matricea ZnO [142], ceea ce se poate observa din spectrele XRD. În figura A1.2 (b) se poate observa că poziția maximelor de difracție se deplasează puțin odată cu creșterea concentrației de Fe, ceea ce indică asupra apariției stresului în rețeaua cristalină din cauza razelor ionice diferite [142]. Astfel se pot face presupuneri că ionii de Zn^{2+} din rețeaua cristalină sunt parțial înlocuiți de către ionii de Fe fiind preponderent localizați în interstiții [140-142]. În figura A1.3 (a,b) sunt prezentate difractogramele XRD ale ZnO:Fe (0,24 at%) inițiale și tratate.

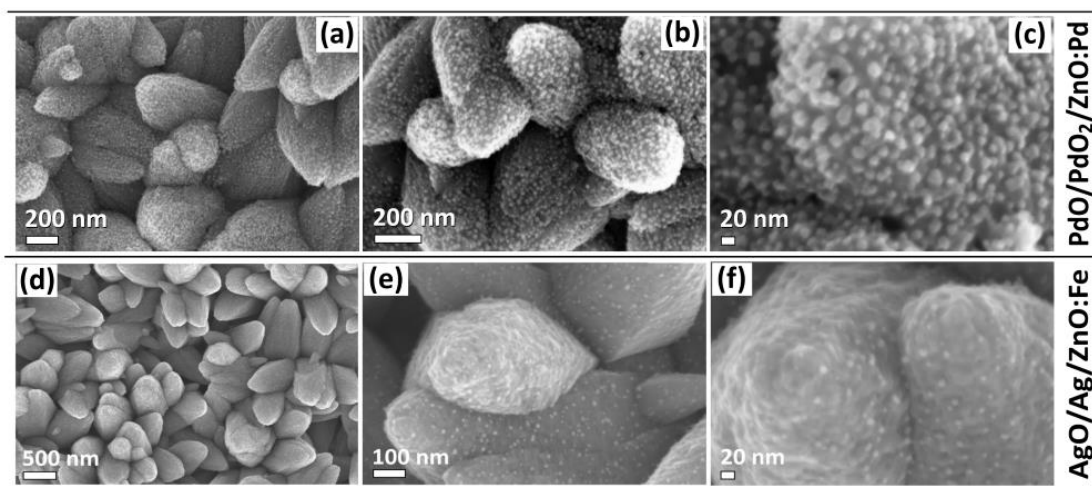


Fig. 3.2. Imaginile SEM ale peliculelor de: (a-c) ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂; (d-f) ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag [84, 127].

În figura A1.2 (c) sunt prezentate spectrele XRD ale peliculelor columnare de ZnO:Fe cu diferite concentrații de Fe și tratate RTA la 500 °C timp de 60 s. Odată cu mărirea concentrației de Fe se poate observa o deplasare la valori mai mici ale unghiului 2θ pentru maximul de difracție ce corespunde planului (0 0 2) (vezi figura A1.2 (d)). Aceasta indică asupra extinderii rețelei cristaline. Raza ionului de Fe^{2+} este 0,080 nm și este mai mare decât cea a Zn^{2+} (0,074 nm) [143]. Astfel, extinderea rețelei cristaline poate fi cauzată de incorporarea atomilor de Fe în rețeaua cristalină a ZnO. Utilizându-se calcule teoretice computerizate a fost demonstrat că ionii de Fe tind să substituie ionii de Zn în ZnO [144]. Pentru probele funcționalizate au fost observate maxime de difracție adăugătoare cu o intensitate mai mică (vezi figura A1.3 (c)), fiind

notate cu “*” și atribuite fazei cristaline de PdO (cartela JCPDS #41-1107). Aceasta indică prezența fazei de PdO în probele de ZnO:Pd funcționalizate.

Microscopia electronică de transmisie TEM și spectroscopia EDX au fost folosite pentru studiul compoziției chimice și proprietăților structurale ale nanoparticulelor în cazul probelor de ZnO:Pd funcționalizate (vezi figura 3.3). Conform figurii 3.3, diametrul nanoparticulelor de PdO/PdO₂ este de 5 – 20 nm. Imaginile de rezoluție înaltă (vezi figura 3.3 (b)) și transformarea rapidă Fourier (FFT) prezintă intensități care provin de la planele cristaline ale rețelei cristaline de ZnO:Pd și ale nanoparticulelor cu spațiul între plane de 2,24 Å și 3,03 Å, care corespund planelor (111) și (010) ale Pd și PdO. Prezența fazei de PdO₂ nu a fost confirmată din cauza volumului mic al probelor și datorită capacităților reduse ale fascicolului de electroni [145]. Din maparea elementelor chimice cu ajutorul EDX, prezentată în figura 3.3 (c), nu au fost detectate alte elemente chimice, în afară de Zn, O și Pd.

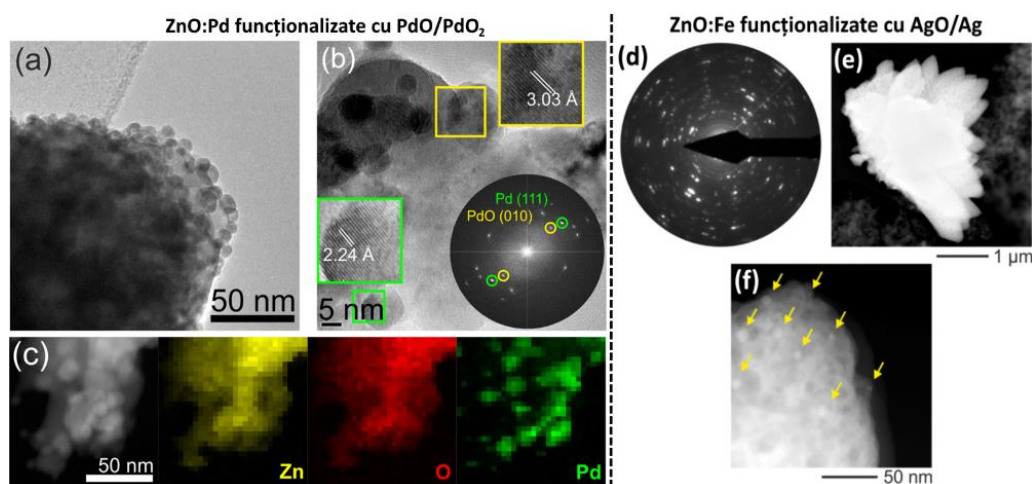


Fig. 3.3. (a) Imaginile TEM ale structurilor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂, folosindu-se soluția de PdCl₂; (b) imaginea TEM cu rezoluție înaltă și imaginea FFT ale planelor cristaline (111) și (010) pentru Pd și PdO; (c) maparea elementelor chimice cu ajutorul EDX a PdO/PdO₂/ZnO:Pd; (d) paternele SAED; și (e,f) imaginile STEM-HAADF ale cristalelor de ZnO:Fe, funcționalizate cu AgO/Ag (săgețile prezintă poziția nanoparticulelor de AgO/Ag) [84, 127].

Rezultatele cercetării difracției electronilor pe o arie selectă (SAED) ale probelor de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag sunt prezentate în figura 3.3 (d) și demonstrează reflecții de la planele (-1 1 1), (-2 0 2) și (0 2 0) ale AgO, iar spațiile dintre plane sunt de 2,76 Å, 2,21 Å și 1,72 Å. Aceste valori sunt caracteristice pentru AgO și nu corespund altor faze cristaline ale oxizilor de argint. Figura 3.3 (e,f) demonstrează distribuția uniformă a nanoparticulelor de AgO/Ag pe suprafața structurilor columnare de ZnO.

Spectroscopia Raman prezintă o metodă extrem de sensibilă pentru studiul defectelor în cristale [138, 146]. Nano- și microstructurile de ZnO cu structura rețelei cristaline de tip wurtzite aparțin grupei spațiale $P63mc$, și doar fononii optici de la punctul Γ al zonei Brillouin sunt implicați în împrăștierea Raman de ordinul întâi [138, 146]. Modurile vibraționale active ale ZnO, conform teoriei de grup, sunt date de ecuația (3.1) [146]:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_2 + E_1 + 2E_2 \quad (3.1)$$

unde A_1 și E_1 sunt modurile polare și se împart în două componente optice longitudinale (LO) și transversale (TO) cu frecvențe diferite, datorită câmpurilor electrice asociate cu fononii LO.

Conform ecuației (3.1), doar modurile A_1 , E_1 și E_2 sunt moduri active Raman, iar modurile B_1 conform criteriilor de selecție Raman sunt, în general, inactive în spectrul Raman și se mai numesc moduri silențioase [138, 146]. În figura 3.4 (a) sunt prezentate spectrele micro-Raman măsurate la temperatura camerei pentru peliculele columnare de ZnO:Fe tratate RTA la 725 °C, în dependență de concentrația de Fe în pelicule. Vârfurile din spectrul Raman caracteristice structurii de tip wurtzite ale ZnO, ce corespund modurilor vibraționale $E_2(\text{low})$ și $E_2(\text{high})$, se află la 100 cm^{-1} și aproximativ 438 cm^{-1} [146]. Vârful de la 204 cm^{-1} poate fi atribuit modului $2E_2(\text{low})$ de ordinul doi [146], iar cel de la 330 cm^{-1} este asociat cu împrăștierea multi-fonon $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ [147]. Modurile $A_1(\text{TO})$ și $E_1(\text{TO})$ se află la 381 cm^{-1} și la 408 cm^{-1} . Vârful extins de la 580 cm^{-1} corespunde superpoziției modurilor $A_1(\text{LO})$ și $E_1(\text{LO})$ [148], și poate fi atribuit deficienței de oxigen, zincului interstițial sau defectelor complexe ce includ vacanțe de oxigen [147]. În figura 3.4 (a) se poate observa că în urma dopării cu Fe nu apar vârfuri adiționale, precum și moduri ce pot corespunde fazelor de Fe_2O_3 , fiind în concordanță cu măsurările XRD.

În figura 3.4 (b) sunt prezentate spectrele Raman ale peliculelor columnare de ZnO:Fe (0,24 at%) în dependență de tipul tratamentului termic. În cazul probelor netratate, vârfurile măsurate ce corespund modurilor $E_2(\text{low})$ și $E_2(\text{high})$ sunt relativ extinse și cu o intensitate mică. Aceasta indică asupra unei cantități mari de vacanțe de oxigen [148]. Prin aplicarea tratamentului RTA și mărirea temperaturii RTA se poate observa că intensitatea vârfurilor crește considerabil. Aceasta indică asupra îmbunătățirii proprietăților structurale și reducerii concentrației de defecte ale peliculelor columnare de ZnO:Fe [66, 140, 148, 149]. Spectrul Raman al peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag este prezentat în figura 3.4 (c). În afară de vârfurile tipice pentru ZnO de tip wurtzite au fost detectate câteva moduri adăugătoare la 217, 301 și 379 cm^{-1} , care pot fi atribuite modurilor vibraționale ale AgO

[150]. Modurile vibraționale active ale AgO, conform teoriei de grup, sunt date de ecuația (3.2) [150]:

$$\Gamma_{opt} = 8A_u + 7B_u + 3A_g + 3B_g \quad (3.2)$$

unde A_u și B_u sunt moduri active în infraroșu, iar A_g și B_g sunt moduri active Raman. Vârful de la 429 cm^{-1} , care poate fi atribuit fazei cristaline a AgO, are, de obicei, o intensitate mai mare în comparație cu celelalte moduri ale AgO și se poate suprapune cu modurile vibraționale ale ZnO, astfel fiind dificil de identificat [150].

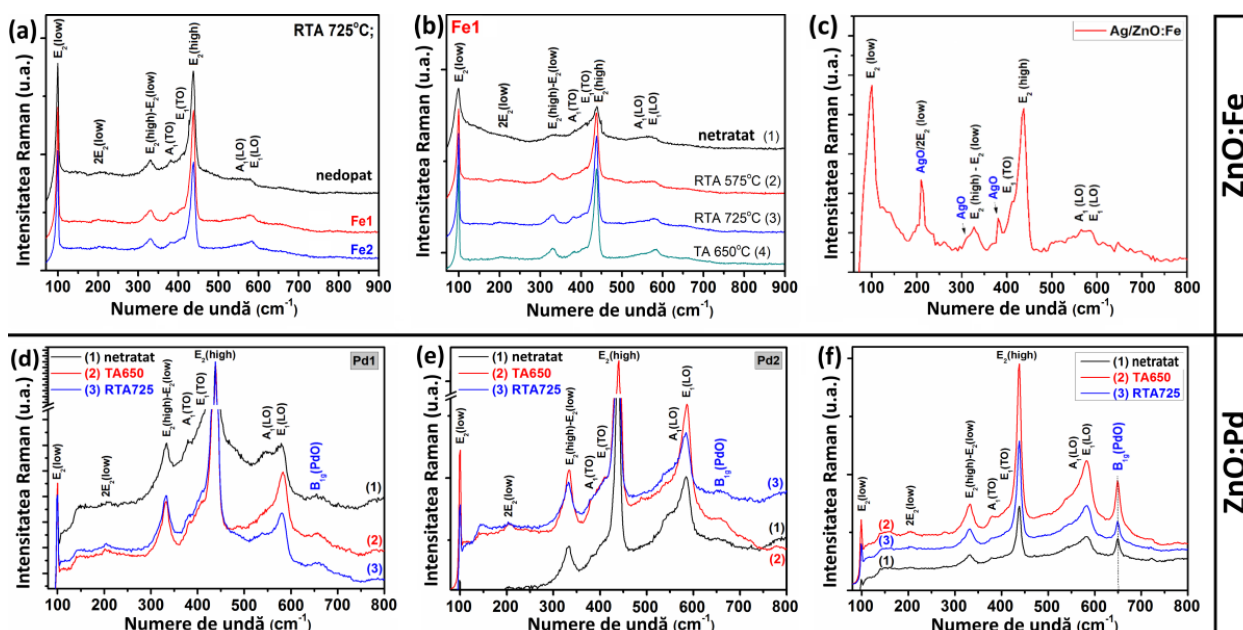


Fig. 3.4. Spectrele micro-Raman ale peliculelor columnare de ZnO:Fe: (a) tratate RTA la $725 \text{ }^\circ\text{C}$ nedopate și dopate cu diferite concentrații de Fe (Fe1 și Fe2); (b) dopate cu $0,24 \text{ at\% Fe}$ (Fe1) și tratate în diferite regime; (c) dopate cu $0,24 \text{ at\% Fe}$ (Fe2) și funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag. Spectrele micro-Raman ale peliculelor columnare de ZnO:Pd depuse cu un conținut de: (d) $13,5 \text{ mM}$; (e) 45 mM de PdCl_2 , tratate RTA și TA. (f) Spectrele micro-Raman ale peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ [84, 111].

În figura 3.4 (d,e) sunt prezentate spectrele micro-Raman ale peliculelor columnare de ZnO:Pd depuse din soluții ce conțin $13,5$ și 45 mM de PdCl_2 . În cazul probelor funcționalizate, utilizându-se soluția de PdCl_2 , s-a observat un vârf adăugător la $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ (vezi figura 3.4 (f)). Acest vârf poate fi atribuit modului B_{1g} al PdO [151], indicând asupra formării fazei cristaline de PdO prin oxidarea particulelor de Pd din soluție în urma tratamentului termic TA la $650 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 30 min ($O_2 + 2Pd \leftrightarrow 2PdO$) [151]. Un vârf adițional poziționat la $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$, dar cu o intensitate mică, a fost observat și în cazul probelor dopate (vezi figura 3.4 (d,e)), ceea ce indică

formarea unei cantități mici de PdO și în cazul probelor de ZnO:Pd. Maparea spațială micro-Raman pentru modurile $E_2(\text{high})$ în regiunea de la 420 până la 450 cm^{-1} și B_{1g} în regiunea de la 630 până la 664 cm^{-1} , pentru peliculele columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂, a fost efectuată în secțiune. Rezultatele mapării sunt prezentate în [figura A1.4 \(a,b\)](#). Se poate observa o distribuție uniformă a modului B_{1g} , ceea ce reflectă distribuția perfectă a nanoparticulelor de PdO.

Spectroscopia XPS a fost utilizată pentru a determina cu o exactitate mai mare starea de oxidare a nanoparticulelor datorită rezoluției înalte de măsurare a compoziției chimice de pe suprafața materialelor [84, 111, 127]. În cazul peliculelor de ZnO:Fe din spectrul XPS au fost detectate următoarele elemente chimice: Zn, O, Fe (cu o concentrație de ~ 1 at%) și C (vezi [figura A1.5 \(a-c\)](#)). În [figura A1.6 \(a\)](#) este prezentat spectrul XPS general al ZnO:Fe funcționalizat cu nanoparticule de AgO/Ag (curba 1) și AgO/Ag depuse pe un substrat de Si (curba 2). Compararea poziției vârfurilor pentru $Ag-3d$ în ambele probe au demonstrat o deplasare a vârfului la energii mai mici, în cazul probelor în baza ZnO:Fe, cu aproximativ 0,3 eV (vezi [figura A1.6 \(b\)](#)). De obicei, pentru Ag metallic energia de legătură este de 368,2 eV, în timp ce pentru oxizi valorile sunt deplasate spre energii mai mici, și anume la 367,9 eV pentru Ag₂O și la 367,6 eV pentru AgO [152]. Astfel, deplasarea observată a vârfului poate fi atribuită oxidării nanoparticulelor de Ag.

Spectrele XPS generale ale peliculelor columnare de ZnO:Pd depuse din soluția complexă cu 45 mM de PdCl₂ și tratate TA la 650 °C sunt prezentate în [figura A1.6 \(c\)](#). Concentrația de Pd detectată în peliculele columnare de ZnO:Pd este de ~ 0,5 at%. Spectrele nivelului $Pd-3d$ au fost măsurate cu o rezoluție înaltă cu scopul de a obține informație despre starea de oxidare și structura chimică a paladiului. Spectrul XPS al nivelului $Pd-3d$ pentru peliculele columnare de ZnO:Pd este prezentat în [figura 3.5 \(a\)](#), demonstrându-se un dublet $Pd-3d_{5/2}$ și altul $Pd-3d_{3/2}$, separate la o energie de ~ 5,26 eV [153]. Deconvoluția vârfului pentru $Pd-3d_{5/2}$ a demonstrat superpoziția a două vârfuri plasate la 335,5 eV și 336,3 eV. Prezența vârfului de la 335,5 eV indică asupra prezenței Pd metallic, în timp ce cel de la 336,3 eV corespunde PdO [153]. Astfel, se pot face concluzii că nanoparticulele de Pd au fost dispersate pe suprafața ZnO și apoi au fost oxidate în PdO în timpul tratamentului TA la 650 °C. Totuși, se poate observa că oxidarea nu a avut loc complet (concentrația de Pd metallic este de ~15,5%). În cazul probelor funcționalizate, concentrația de Pd este de ~ 15% (vezi [figura A1.6 \(d\)](#)). A fost efectuată deconvoluția vârfului pentru $Pd-3d_{5/2}$ și s-a depistat un vârf adițional la 338,0 eV. Acest vârf poate fi atribuit PdO₂ (vezi [figura 3.5 \(b\)](#)) [84, 153]. Astfel au fost detectate două faze ale Pd oxidat, și anume PdO (88%) și PdO₂ (12%). În general, deconvoluția vârfului de $O-1s$ este similară cu cele ale probelor

nefuncționalizate (figura A1.5 (d,e)). Totuși, s-a observat o creștere semnificativă a intensității vârfului poziționat la $\sim 533,8$ eV, ce corespunde moleculelor O_2/OH adsorbite. Mai mult ca atât, un vârf adițional poziționat la $\sim 536,2$ eV este prezent pentru $O-1s$. Acesta poate fi atribuit și în cazul oxigenului adsorbit, ceea ce este mai favorabil anume pentru aplicațiile senzor [84, 153].

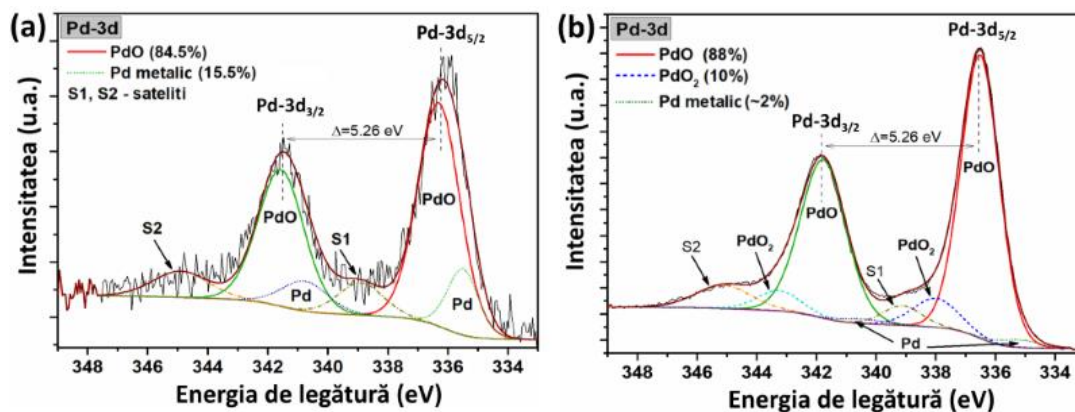


Fig. 3.5. Spectrele XPS ale nivelelor Pd-3d: (a) în cazul peliculelor columnare de ZnO:Pd; (b) în cazul celor funcționalizate utilizând soluția de PdCl₂ [84].

3.2. Cercetarea proprietăților senzoriale și elaborarea mecanismelor fizico-chimice ale peliculelor columnare de ZnO:(Fe,Pd)

Cercetarea proprietăților senzoriale ale micro- și nanostructurilor de ZnO dopate au demonstrat că introducerea impurităților în rețeaua cristalină a ZnO poate avea un efect pozitiv asupra majorării sensibilității și selectivității la diferite tipuri de gaze, atât reducătoare, cât și oxidante [19, 66, 73]. În subcapitolul dat sunt prezentate proprietățile senzoriale la diferite gaze și vapori ai compușilor organici volatili pentru peliculele columnare de ZnO dopate cu Fe sau Pd. De asemenea, au fost elaborate și propuse mecanismele fizico-chimice de sesizare, pentru a elucida rezultatele obținute, care au fost publicate în lucrările proprii care au tangență cu subiectul tezei [84, 111, 127].

Cercetările proprietăților senzoriale la gaze au fost efectuate pentru structurile senzor în baza peliculelor columnare de ZnO, ZnO:Fe și ZnO:Pd. Pentru toate probele cercetate s-a observat o mărire a curentului electric la introducerea gazelor sau a vaporilor de test (H_2 - hidrogen, C_2H_5OH - etanol, C_3H_6O - acetonă, NH_3 - amoniac, CH_4 – metan și CO – monoxid de carbon), ceea ce demonstrează un răspuns tipic pentru oxizii metalici de tip-*n*.

În figura 3.6 (a) sunt prezentate răspunsurile față de gaz, în dependență de temperatura de operare (de la 150 °C până la 400 °C), pentru peliculele columnare de ZnO și ZnO:Fe (0,24 at%), tratate RTA la 725 °C (RTA725). Concentrația gazului de hidrogen și a vaporilor de etanol pentru aceste cercetări este de 100 ppm. Probele de ZnO și ZnO:Fe au demonstrat o

selectivitate excelentă la vaporii de etanol, în comparație cu gazul de hidrogen la temperatura optimală de operare (T_{opt}) de 250 °C. Probele nedopate au demonstrat un răspuns de $S_{etanol} \sim 29$ ($\sim 0,96$ %/ppm) față de vaporii de etanol cu un factor de selectivitate de $R_{etanol}/R_{H_2} \sim 10$. Pentru probele ZnO:Fe (0,24 at%) răspunsul a crescut de aproximativ două ori, $S_{etanol} \sim 61$ (~ 60 %/ppm) cu un factor de selectivitate de $R_{etanol}/R_{H_2} \sim 9,5$.

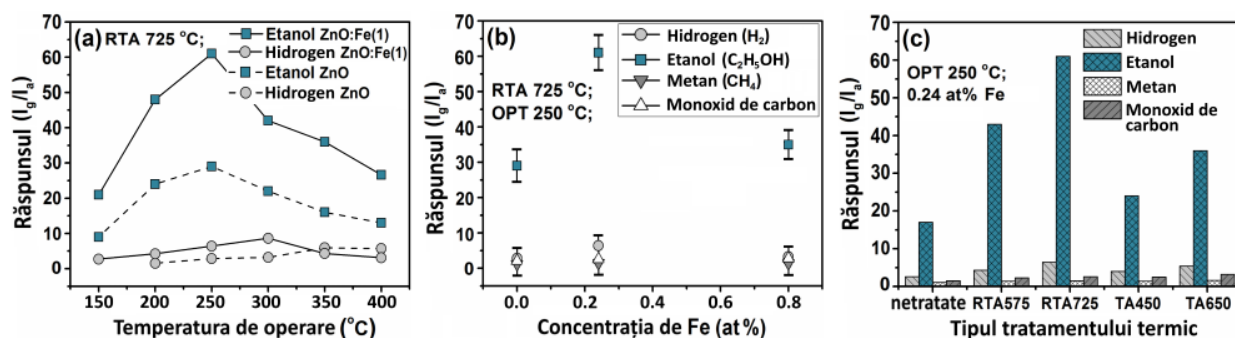


Fig. 3.6. Răspunsul la gaz față de: (a) temperatura de operare a ZnO și ZnO:Fe (0,24 at%) tratate RTA la 725 °C (RTA725, concentrația gazelor de test - 100 ppm); (b) concentrația de Fe pentru probele tratate RTA la 725 °C la temperatura de operare de 250 °C; (c) tipul tratamentului termic pentru probele cu 0,24 at% Fe la temperatura de operare de 250 °C.

În figura 3.6 (b) este prezentat răspunsul la gaz (H_2 , C_2H_5OH , CH_4 și CO) al probelor ZnO:Fe (tratate RTA la 725 °C) la T_{opt} de 250 °C. Se poate observa un răspuns relativ mic față de metan și monoxidul de carbon (1,2 – 2,8) și un răspuns mai mare față de vaporii de etanol, demonstrând o perspectivă excelentă pentru elaborarea senzorilor înalt selectivi și senzitivi la vaporii de etanol, fără o influențare a răspunsului de către alte gaze pe larg utilizate în industrie, sisteme biomedicale și alte domenii. În baza datelor experimentale din figura 3.6 (b) se pot face concluzii că concentrația optimală de Fe în peliculele columnare de ZnO:Fe pentru a obține un răspuns la gaz maximal este de 0,24 at% Fe. Prin creșterea în continuare a concentrației de Fe în peliculele columnare cercetate, răspunsul la etanol descrește, fără o modificare esențială în selectivitate.

În figura 3.6 (c) este prezentat răspunsul la gaz al ZnO:Fe (0,24 at%) la T_{opt} de 250 °C în dependență de tipul tratamentului termic (TA sau RTA). Se poate observa că răspunsul se mărește la creșterea temperaturii de tratare termică pentru ambele tipuri. În concluzie, cel mai mare răspuns și selectivitate la vaporii de etanol a fost obținut pentru peliculele columnare de ZnO:Fe tratate termic rapid RTA la 725 °C. Anume pentru aceste structuri senzor, a fost măsurată dependența răspunsului la vaporii de etanol și a hidrogenului gazos față de concentrația acestora (vezi figura A1.7 (a)). Concentrația vaporilor de etanol a fost stabilită de la 10 până la

500 ppm, ceea ce a rezultat într-un răspuns de la 5,8 la 186. Panta ambelor dependențe diferă semnificativ ($\beta_{H_2} = 0,55$ și $\beta_{etanol} = 0,93$) datorită diferitelor reacții chimice între speciile de oxigen adsorbite pe peliculele de ZnO:Fe și gazul de test, care au loc la suprafața senzorului [154].

În figura 3.7 (a) este prezentat răspunsul dinamic al probelor de ZnO (curba 1) și ZnO:Fe (0,24 at%, curba 2) față de 100 ppm de vapori de etanol la temperatura de operare de 250 °C. Se poate observa că peliculele columnare dopate au un răspuns și o recuperare mai rapidă în comparație cu cele de ZnO (vezi figura 3.7 (a)). În figura 3.7 (b) este prezentat răspunsul dinamic al ZnO:Fe (0,24 at%) față de vaporii de etanol cu diferite concentrații (10, 25, 50, 100, 200, 500 și 100 ppm), la temperatura de operare de 250 °C. Toate probele au demonstrat un răspuns complet reversibil (vezi figura 3.7 (a,b)). Astfel, se poate observa o creștere a răspunsului cu mărirea concentrației de vapori de etanol. Ultimul puls cu concentrația de 100 ppm a fost aplicat pentru verificarea repetabilității, demonstrându-se o deviere în răspuns mai mică de 3%. Aceasta indică asupra repetabilității excelente a peliculelor columnare de ZnO și ZnO:Fe. Din punct de vedere practic, fiabilitatea în timp a senzorilor reprezintă un parametru important. Astfel, senzorii în baza ZnO și ZnO:Fe (0,24 at%) tratați RTA la 725 °C au fost măsurați timp de o lună, la temperatura de operare de 250 °C și 300 °C la 100 ppm de etanol și hidrogen (vezi figura 3.7 (c)). După cum se poate observa, probele prezintă o stabilitate bună în timp, pe parcursul măsurărilor.

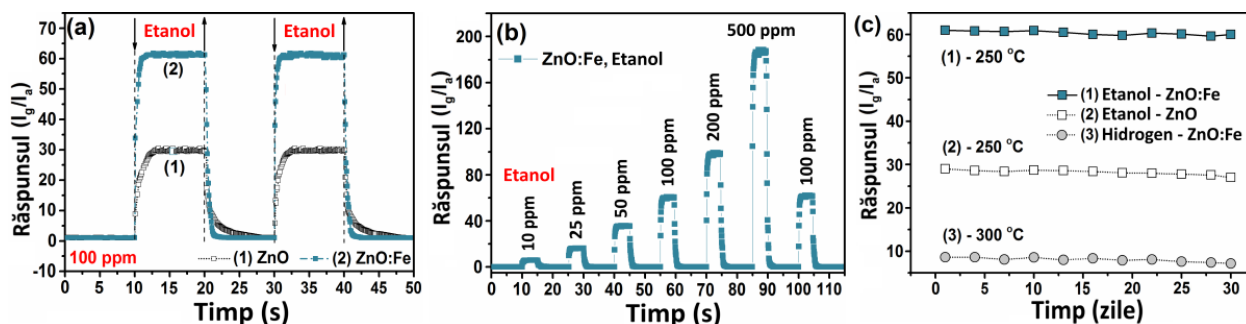


Fig. 3.7. (a) Răspunsul dinamic al ZnO și ZnO:Fe (0,24 at%) tratate RTA la 725 °C față de vaporii de etanol cu o concentrație de 100 ppm la temperatura de operare de 250 °C; (b) răspunsul dinamic al ZnO:Fe (0,24 at%) tratate RTA la 725 °C față de vaporii de etanol cu 10, 25, 50, 100, 200, 500 și 100 ppm; (c) fiabilitatea în timp a ZnO:Fe (0,24 at%) tratate RTA la 725 °C.

Cu scopul de a compara proprietățile senzoriale ale peliculelor columnare de ZnO dopate, apelăm la tabelul A1.1, care prezintă comparativ și alte rezultate relevante publicate în baza nano- și microstructurilor de ZnO dopate cu Fe și a altor oxizi metalici de tip-*n* cu proprietăți

senzoriale excelente față de vaporii de etanol. În comparație cu alte rezultate prezentate în literatura de specialitate, peliculele columnare de ZnO:Fe au demonstrat timpii de răspuns și de recuperare mai rapizi la o temperatură de operare relativ mai mică.

Mecanismul senzor propus pentru răspunsul îmbunătățit și ultra-rapid al peliculelor columnare de ZnO este prezentat în [figura A1.8](#) și poate fi explicat după cum urmează. Este bine cunoscut faptul că răspunsul la gaze este dependent de stările active de suprafață ale materialului sensibil, care pot fi modulate prin defecte și/sau dopare cu impurități [84, 111, 127]. Efectul dopării cu ioni de metale asupra proprietăților senzoriale ale ZnO este descris în mare parte prin modificarea diametrului nanocristalitelor, modularea lungimii Debye (λ_D), formarea defectelor și a proprietăților catalitice ale impurităților [9, 19]. Controlul valenței ZnO pentru mărirea valorii λ_D este eficient în cazul dopării cu impurități acceptoare [9, 19], ceea ce nu este cazul dopării cu ioni de Fe^{3+} , adică poate fi exclusă în cazul dat. Modificarea diametrului nanocristalitelor, de asemenea, nu poate fi luată în considerare pentru o astfel de mărire considerabilă a răspunsului din cauza diametrelor policristalelor de ZnO relativ mari, în cazul peliculelor columnare depuse prin metoda SCS ($\approx 360 - 400$ nm, ceea ce este mult mai mare decât lungimea Debye) [9, 19]. Astfel, conductibilitatea electrică va fi controlată în mare parte de modularea barierelor de potențial între policristale (qV_S) [19].

Datorită raportului suprafață-volum mare al peliculelor columnare, cauzat de suprafața neregulată a policristalelor, mai multe specii de oxigen vor fi adsorbite pe suprafața oxidului [84, 111, 127]. La temperatura de operare mai mare de 200 °C pe suprafața ZnO se vor adsoarbe în mare parte speciile atomice de oxigen (O^{\cdot}) [15]. Ca rezultat, se va forma o regiune epuizată de electroni cu o rezistență electrică relativ mai mare la suprafața policristalelor, comparativ cu interiorul acestora (vezi [figura A1.8 \(a\)](#)) [84, 111, 127]. Dependența conductibilității electrice (G_n) față de înălțimea barierei de potențial poate fi prezentată după cum urmează [48]:

$$G_n \approx \exp\left(-\frac{qV_{S1}}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

unde qV_{S1} este înălțimea barierei de potențial la expunerea în aer (vezi [figura A1.8 \(a\)](#)); k_B este constanta lui Boltzmann; T este temperatura absolută.

Structurile columnare interconectate au un avantaj important pentru aplicațiile senzoriale la gaze [15, 23]. La introducerea vaporilor de etanol, moleculele de C_2H_5OH sunt oxidate prin eliberarea/donarea electronilor către ZnO [155]. În rezultat, lățimea regiunii epuizate de electroni a ZnO va scădea, ceea ce va conduce la micșorarea înălțimii barierei de potențial (qV_{S2}) și la o creștere a curentului electric prin canalul de conducție al policristalelor de ZnO (vezi [figura A1.8 \(b\)](#)) [84, 111, 127]. Răspunsul la gaz poate fi prezentat conform [ecuației \(3.4\)](#) [48]:

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \exp\left(-\frac{q\Delta V_S}{2k_B T}\right) \quad (3.4)$$

unde $q\Delta V_S$ prezintă modularea înălțimii barierei de potențial la introducerea vaporilor de etanol ($q\Delta V_S = qV_{S1} - qV_{S2}$).

Pentru o înțelegere mai bună a avantajului folosirii structurilor columnare parțial interconectate s-a elaborat un model în care este prezentată secțiunea policristalelor de oxizi metalici. Au fost analizate două cazuri: (i) când policristalele sunt aflate doar în contact și (ii) când sunt parțial interconectate (vezi [figura A1.8 \(c,d\)](#)).

Procesul de detecție a gazelor constă din difuzia moleculelor de gaze pe suprafața ZnO și oxidarea lor ulterioară prin intermediul speciilor de oxigen adsorbite, în timp ce procesul de recuperare constă din difuzia moleculelor de oxigen și adsorbția lor pe suprafața ZnO, urmată de ionizare [48]. Răspunsul și recuperarea ultra-rapidă observată în cazul peliculelor columnare de ZnO:Fe poate fi explicată în baza efectului catalitic al dopantului de Fe, care poate accelera reacțiile date [66], și anume din cauza că ionii de Fe^{2+} pot fi ușor oxidați într-o stare de oxidare mai mare (Fe^{3+}) [156].

3.3. Efectele funcționalizării suprafeței ZnO:Fe cu AgO/Ag pentru îmbunătățirea selectivității la etanol și simulările computaționale ale reacțiilor de suprafață

Pentru îmbunătățirea în continuare a proprietățile senzoriale ale peliculelor columnare de ZnO:Fe a fost aplicată funcționalizarea suprafeței acestora cu nanoparticule de AgO/Ag, conform metodei deja descrise în subcapitolul 2.1. Prezența nanoparticulelor de metale nobile pe suprafața oxizilor metalici are un rol important în mărirea proprietăților catalitice de oxidare a moleculelor de gaze [19, 29]. În cazul nanoparticulelor pe bază de argint s-a observat o catalizare mai eficientă a proceselor de oxidare a moleculelor de compuși organici volatili în urma reacției de dehidrogenare [59, 61, 72]. Astfel, funcționalizarea suprafeței peliculelor columnare de ZnO:Fe cu nanoparticule de AgO/Ag are scopul de a majora selectivitatea la vaporii de etanol. Rezultatele au fost publicate în lucrarea proprie, care are tangență cu subiectul tezei [127].

În [figura 3.8 \(a\)](#) este prezentat răspunsul peliculelor columnare de ZnO:Fe (0.24 at% Fe) funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag (notate ca Ag/ZnO:Fe) față de 20 ppm de etanol, 1000 ppm de hidrogen și 1000 ppm de metan, în dependență de temperatura de operare (150 – 350 °C). Barele de eroare prezintă devierea standard a răspunsului pentru câteva măsurări. Pentru vaporii de etanol, valoarea T_{opt} este de 300 °C, cu un răspuns de $S_{etanol} \approx 63$ (4,92 %/ppm). Valoarea T_{opt} este comparabilă cu cea a peliculelor de ZnO:Fe nefuncționalizate (vezi

figura 3.8 (b) (curba 1), însă după cum se poate observa din figura 3.8 (b) (curba 2), răspunsul probelor funcționalizate este mai mare de aproximativ 4 ori. Răspunsul dinamic al peliculelor columnare de Ag/ZnO:Fe față de diferite concentrații de vapori de etanol este prezentat în figura 3.8 (c), demonstrându-se că este unul reversibil și cu o stabilitate înaltă.

Răspunsul față de gaze, în dependență de concentrația vaporilor de etanol, este prezentată în formă logaritmică în figura 3.8 (d). Răspunsul față de 20, 50, 100, 150, 250 și 500 ppm de etanol este de aproximativ 63, 86, 104, 120, 147 și 175, respectiv. După cum se observă, răspunsul are o dependență la putere, iar panta este $\beta \approx 0,45$. Limita de detecție este de $\sim 0,35$ ppm, fiind calculată prin intermediul raportului semnal/zgomot, după cum a fost prezentat anterior [157]. Timpii de răspuns și de recuperare față de temperatura de operare au fost estimați din răspunsul dinamic și sunt prezentați în figura 3.8 (e). În ambele cazuri, valorile se micșorează prin mărirea temperaturii de operare de la 150 până la 350 °C. Timpul de răspuns scade de la ~ 141 s pentru 150 °C până la ~ 22 s și până la ~ 13 s pentru 300 și 350 °C, în timp ce timpul de recuperare scade de la ~ 61 s pentru 150 °C până la $\sim 7,2$ s și până ~ 3 s pentru 300 și 350 °C.

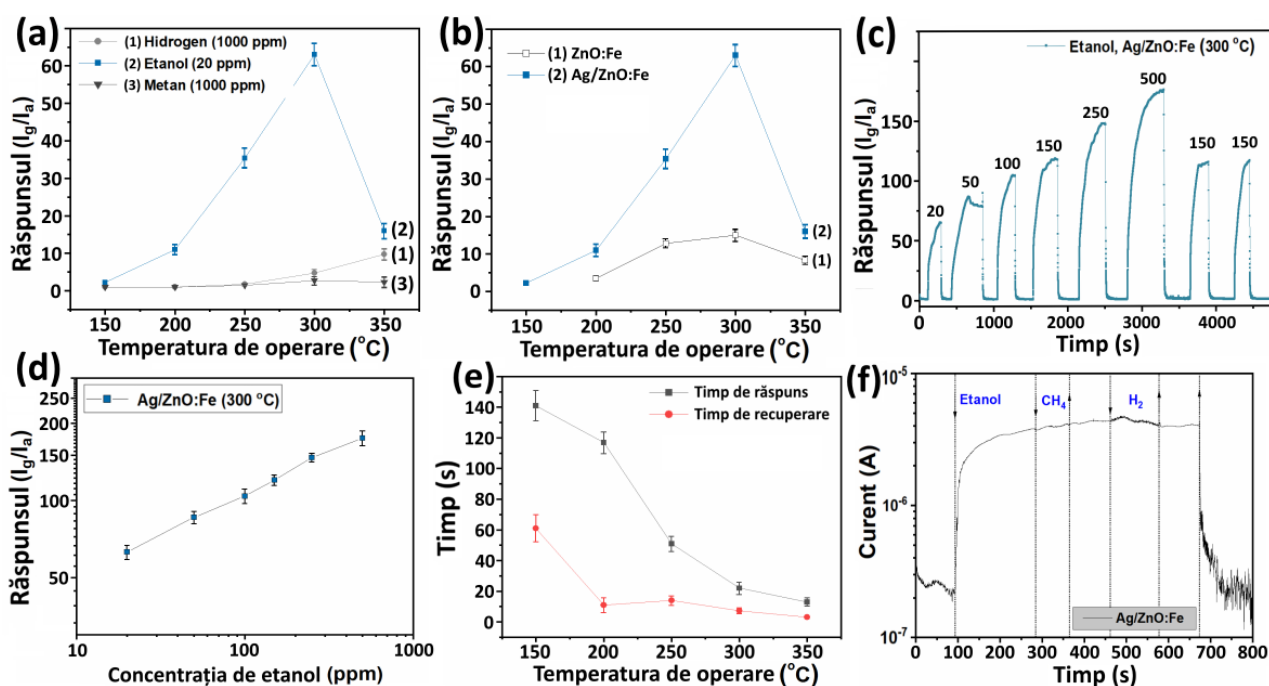


Fig. 3.8. Răspunsul față de gaze, în dependență de temperatura de operare: (a) pentru Ag/ZnO:Fe; (b) pentru ZnO:Fe și Ag/ZnO:Fe față de 20 ppm de vapori de etanol. (c) Răspunsul dinamic al Ag/ZnO:Fe față de diferite concentrații de etanol la temperatura de operare de 300 °C. (d) Răspunsul față de gaze al Ag/ZnO:Fe în dependență de concentrația de etanol la temperatura de operare de 300 °C. (e) Timpii de răspuns și de recuperare și (f) răspunsul dinamic față de 1000 ppm de metan și hidrogen într-o atmosferă de aer + 20 ppm de etanol pentru structurile de Ag/ZnO:Fe.

În figura 3.8 (a) (curba 2) se poate observa că peliculele columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag posedă o selectivitate mai înaltă la vaporii de etanol față de hidrogen și metan gazos, cu concentrații mult mai mari (20 ppm vapori de etanol față de 1000 ppm de hidrogen și de metan gazos). Evaluarea selectivității a fost efectuată prin interferența răspunsului la vaporii de etanol cu răspunsul la hidrogen și metan. Astfel, în camera de testare a fost introdusă o concentrație de 20 ppm vapori de etanol, iar apoi au fost introduse pe rând gazele de hidrogen și metan (1000 ppm). Rezultatele sunt prezentate în figura 3.8 (f). După cum se poate observa, nu a fost detectată nici o modificare în răspuns la introducerea gazelor de hidrogen și metan, demonstrându-se o selectivitate excelentă la vaporii de etanol. În figura A1.9 este prezentată fiabilitatea în timp a peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag la 300 °C pentru vaporii de etanol cu concentrația de 20 ppm, demonstrându-se o stabilitate relativ bună pe parcursul a 30 de zile.

Îmbunătățirea semnificativă a proprietăților senzoriale pentru peliculele columnare de ZnO:Fe prin intermediul funcționării cu nanoparticule de AgO/Ag poate fi explicată în baza proprietăților catalitice deosebite ale AgO și Ag [127]. Adăugarea acestor nanomateriale accelerează reacțiile de oxidare ale moleculelor de etanol, precum și ionizează mai rapid speciile de oxigen la suprafața ZnO:Fe în timpul procesului de recuperare [72]. Datele obținute au fost sistematizate în tabelul A1.1, demonstrându-se clar o performanță superioară a structurilor noi, elaborate de Ag/ZnO:Fe, în comparație cu majoritatea rezultatelor stipulate în literatură.

Simulările computaționale teoretice au fost efectuate cu scopul de a confirma datele experimentale obținute în privința proprietăților senzoriale la gaze ale peliculelor columnare de Ag/ZnO:Fe [127]. Metoda de simulare computațională este teoria funcționalei de densitate (DFT), cu ajutorul căreia a fost simulată adsorbția moleculelor de hidrogen (H_2), etanol (C_2H_5OH), metan (CH_4) și acetaldehidă (C_2H_4O) pe planul cristalin (1 0 -1 0) al ZnO [127]. Deoarece acetaldehida este produsul dehidrogenării moleculelor de etanol, moleculele de C_2H_4O au fost de asemenea selectate pentru simulări. Rețeaua cristalină a ZnO, luată de bază pentru simulare, conține 96 de atomi și o suprafață de $98,574 \text{ \AA}^2$, adică 48 celule de bază și 8 straturi atomice [127]. Doparea cu ioni de Fe a fost simulată luându-se în considerare că concentrația de Fe în peliculele columnare de ZnO:Fe este de 2,08 at%, ceea ce corespunde unui atom de Fe substituit în locul atomului de Zn în celula de ZnO modelată [127]. Funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de AgO a fost modelată prin adsorbția $(AgO)_m$, unde m poate lua valori de la 0 până la 6. Astfel, particulele de $(AgO)_m$ au fost incorporate în trei poziții relativ diferite față de ionul de Fe, și anume: (i) mai sus, (ii) în apropiere și (iii) relativ departe. Stabilitatea particulelor

de $(AgO)_m$ a fost evaluată prin calcularea energiei de formare (E_{clus}), conform [ecuației \(3.5\)](#) [127]:

$$E_{clus} = \frac{E_{(AgO)_m/surf} - E_{surf} - m \cdot E_{AgO}}{m} \quad (3.5)$$

unde $E_{(AgO)_m/surf}$ este energia suprafeței ZnO (1 0 -1 0) dopate cu Fe și funcționalizate cu particule de $(AgO)_m$; E_{surf} este energia suprafeței ZnO (1 0 -1 0) dopate cu Fe; E_{AgO} este energia pentru o unitate de AgO.

Rezultatele simulării și calculelor sunt prezentate în [tabelul A1.2](#). În cazul, dat valoarea negativă a energiei indică că formarea particulelor de $(AgO)_m$ nu este favorabilă [127]. Astfel, modelările de tip DFT au demonstrat că adsorbția grupurilor de $(AgO)_m$ cu m până la 3 nu este favorabilă din punct de vedere termodinamic [127]. În rezultat, pentru simulările adsorbției moleculelor de gaz valoarea m a fost stabilită a fi egală cu 5. Energia de adsorbție a fost calculată conform [ecuației \(3.6\)](#) [127]:

$$E_{ads} = E_{mol+(AgO)_m/surf} - E_{(AgO)_m/surf} - E_{mol} \quad (3.6)$$

unde $E_{mol+(AgO)_m/surf}$ este energia sistemului format între suprafața ZnO și a moleculei adsorbite și E_{mol} este energia izolată a moleculei de gaz. Valorile calculate în urma simulării pentru cele patru tipuri de gaze, enumerate în diferite poziții, anume pe particula $(AgO)_m$, la interfața $(AgO)_m$ și ZnO și la suprafața ZnO, sunt prezentate în [tabelul A1.3](#). Datele demonstrează că cel mai favorabil loc pentru adsorbția moleculei de acetaldehidă este particula de $(AgO)_m$ și interfața $(AgO)_m/ZnO$, deoarece au practic aceleași afinități. În urma adsorbției, molecula va dona 0,16 și 0,07 electroni. Modelul adsorbției moleculelor de etanol la interfața particulei de $(AgO)_5$ și ZnO este prezentat în [figura 3.9 \(a,b\)](#), unde sunt ilustrate etapele inițiale și finale ale reacției de dehidrogenare a moleculei de etanol care este adsorbită molecular cu o entalpie exotermă de $-3,33$ eV [127]. În timpul procesului de dehidrogenare s-a observat că legătura O–H se rupe și molecula de CH_3CH_2OH se rotește pentru a permite scindarea legăturii C–H. Aceasta conduce la formarea a două molecule hidroxil, una formată cu un atom de oxigen de la suprafața ZnO și cealaltă cu un atom de oxigen de la particula de $(AgO)_5$, precum și cu fragmentul de moleculă CH_3CHO , adsorbit la suprafață. În cazul dehidrogenării moleculei de etanol se transferă 1,29 electroni, în timp ce în cazul deshidratării se transferă doar 0,28 electroni [127]. Astfel, procesul de dehidrogenare este mai favorabil pentru un transfer mai mare de sarcină în cazul oxidării moleculelor de etanol, ceea ce va duce la un răspuns mai mare al senzorilor în baza peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag [127].

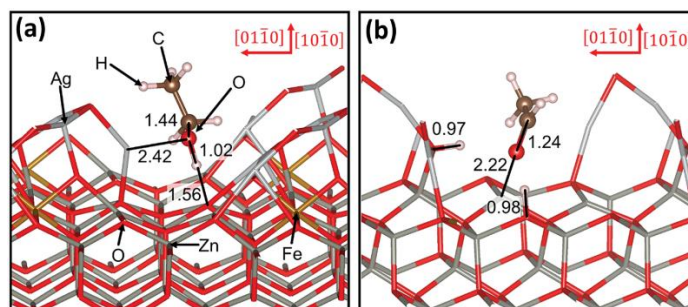


Fig. 3.9. (a) Adsorbția moleculară a etanolului la interfața (AgO)₅/ZnO (1 0 -1 0); (b) procesul de dehidrogenare a moleculei de etanol (distanțele interatomice sunt prezentate în Å) [127].

Conform datelor computaționale realizate la subiectul tezei, prezentate în tabelul A1.3, energia de legătură la interfață scade conform ordinei: $H_2 \approx CH_4 < C_2H_4O < C_2H_5OH$. Această ordine indică asupra unei preferințe mai mari a interacțiunii interfeței ZnO/(AgO)_m în mod prioritar cu compușii ce conțin grupele C₂ decât cu moleculele de H₂ și CH₄ [127]. Ordinea dată reflectă foarte bine și valorile răspunsului la gaz ale peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag, adică un răspuns mai mare la etanol. Astfel, simulările computaționale demonstrează că prezența interfeței între particulele de AgO și suprafața ZnO este esențială pentru dehidrogenarea moleculelor de etanol, ceea ce rezultă într-o sensibilitate înaltă la vaporii de etanol, precum și o selectivitate mai înaltă în comparație doar cu peliculele de ZnO:Fe. Mai multe date privind condițiile și softul de simulare de tip DFT sunt prezentate în lucrarea, care are tangeță cu subiectul tezei date [127].

3.4. Efectele funcționalizării suprafeței ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ pentru îmbunătățirea selectivității la hidrogen

În cazul peliculelor columnare de ZnO:Pd, îmbunătățirea proprietăților senzoriale a fost realizată prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de oxizi micști ai paladiului, și anume PdO/PdO₂, prin metoda deja descrisă în subcapitolul 2.1. Nanoparticulele pe bază de Pd se cunosc a fi catalizatori eficienți de disociere a moleculelor de hidrogen [83, 84]. Astfel, scopul principal al funcționalizării peliculelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ prezintă îmbunătățirea sensibilității și selectivității la hidrogenul gazos. De asemenea, lipsa informației în literatura de specialitate în privința proprietăților senzoriale ale micro- și nanostructurilor de oxizi metalici funcționalizate cu nanoparticule de PdO₂ a servit drept motivare pentru efectuarea cercetărilor date, care au fost publicate în lucrările proprii la tema tezei [84, 137, 158].

Toate probele de ZnO:Pd, luându-se în calcul concentrația de Pd și tratamentul termic (TA sau RTA), au fost expuse în camera de testare la 1 000 ppm de hidrogen, etanol, acetonă, amoniac și la 10 000 ppm de metan gazos. Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în [figura A1.10](#) și, după cum se poate observa, răspunsul la vaporii de etanol este mai mare în comparație cu alte gaze măsurate, inclusiv și gazul de hidrogen. Astfel, doparea cu Pd a peliculelor columnare de ZnO nu induce modificări esențiale în selectivitate. În [figura 3.10 \(a\)](#) este prezentat răspunsurile peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (notate ca PdO/ZnO:Pd) față de 1 000 ppm de H₂, 10 000 ppm de CH₄ și 1 000 ppm de vapori ai compușilor organici volatili. Conform datelor experimentale obținute, se observă că până la temperatura de operare de 200 °C probele au demonstrat un răspuns mic (< 1,2) la restul gazelor și a vaporilor testați (metan, etanol, acetonă, n-butanol, 2-propanol, metanol și amoniac), în afară de hidrogen gazos. Prin urmare, în comparație cu probele de ZnO:Pd în intervalul temperaturilor de operare de 25 – 200 °C, probele funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ sunt selective la gazul de hidrogen, demonstrându-se o modificare esențială în selectivitate. La temperatura camerei, probele de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ au demonstrat un răspuns la gazul de hidrogen de ~ 5 (0,08 %/ppm) (vezi [figura 3.10 \(a\)](#)). Odată cu creșterea temperaturii de operare la 50, 100, 150, 200 și 250 °C, răspunsul la gaz se modifică la ~ 17, ~ 13,5, ~ 46, ~ 46,5 și ~ 45 (sau 0,094, 0,092, 0,097, 0,098 și 0,096 %/ppm).

În [figura 3.10 \(b,c\)](#) este prezentat răspunsul la gaz al probelor de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ și tratate RTA la 725 °C și TA la 650 °C. Probele tratate termic au demonstrat aceleași tendințe ca și în cazul celor netratate. La temperaturile de operare de 25, 50, 100, 150 și 200 °C, probele tratate RTA au demonstrat un răspuns de ~ 7,5, ~ 6,7, ~ 3,7, ~ 16,7 și ~ 14 (sau 0,086, 0,085, 0,072, 0,94 și 0,092 %/ppm), în timp ce cele tratate TA au demonstrat un răspuns de ~ 12,7, ~ 5,7, ~ 15, ~ 42,5 și ~ 37 (sau 0,092, 0,082, 0,093, 0,098 și 0,097 %/ppm) (vezi [figura 3.10 \(b,c\)](#)). Operarea structurilor senzor la temperatura camerei este mult mai favorabilă din punct de vedere al economiei energiei de consum al dispozitivelor senzor finale. În [figura 3.10 \(d\)](#) este prezentat răspunsul dinamic față de 1 000 ppm de hidrogen gazos la temperatura camerei pentru probele funcționalizate netratate, tratate RTA și TA. După cum se poate observa, răspunsul nu se recuperează complet la evacuarea gazului de hidrogen, ceea ce poate fi explicat datorită proceselor lente de desorbție/adsorbție a moleculelor de gaz de pe suprafața cristalelor, la temperatura camerei [84]. În [figura 3.10 \(e\)](#) sunt prezentate răspunsurile dinamice față de 1 000 ppm de hidrogen la diferite temperaturi de operare ale probelor de ZnO:Pd tratate TA la 650 °C și funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂. Dependența răspunsului la gazul de hidrogen (S_{H_2}) față de concentrație (p_{H_2}) la 150 °C este prezentată în

figura 3.10 (a), demonstrându-se o dependență la putere ($S_{H_2} \propto p_{H_2}^\beta$) cu panta curbei de răspuns $\beta \approx 0,7$. Răspunsul la gaz pentru probele de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ tratate TA la 650 °C față de 125, 250, 500 și 1 000 ppm de hidrogen gazos este de ~ 11 , ~ 15 , ~ 23 și $\sim 42,5$. Limita de detecție, calculată pentru probele date, este de ~ 3 ppm.

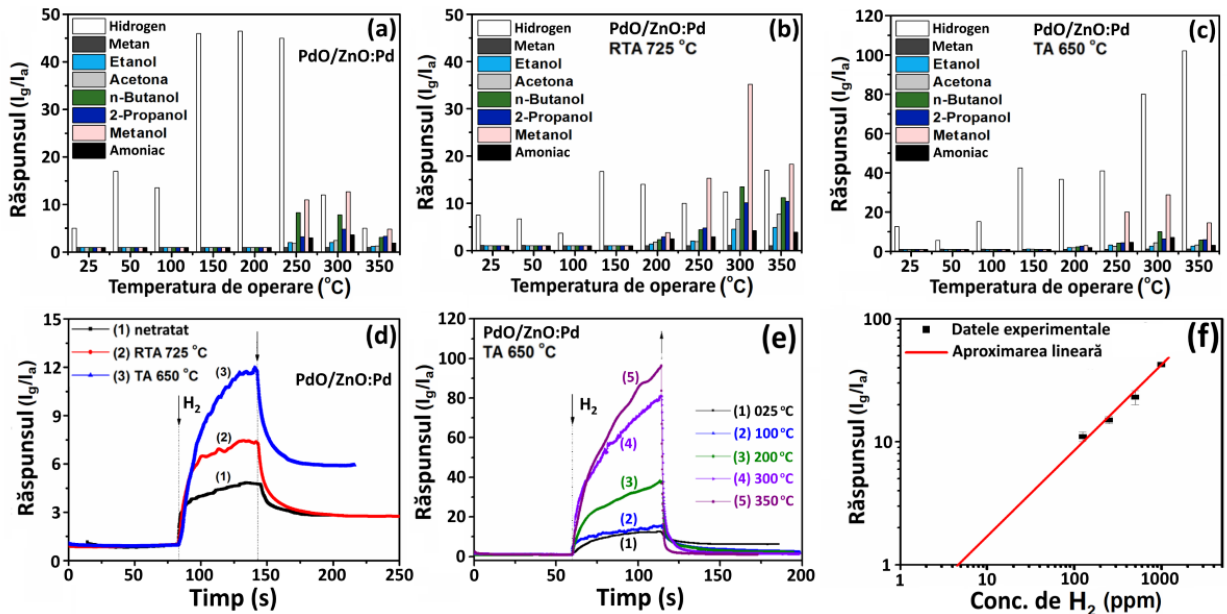


Fig. 3.10. Răspunsul la gaz pentru peliculele columnare de ZnO:Pd (0,17 at% Pd) funcționalizate cu PdO/PdO₂, în dependență de temperatura de operare: (a) inițiale netratate; (b) tratate RTA la 725 °C; (c) TA la 650 °C. Concentrațiile gazelor și vaporilor fiind: hidrogen – 1000 ppm, metan – 10 000 ppm, etanol, acetona, *n*-butanol, 2-propanol, metanol și amoniac – 1000 ppm. (d) Răspunsul dinamic față de 1000 ppm de hidrogen la temperatura camerei. (e) Răspunsul dinamic față de 1000 ppm de hidrogen la diferite temperaturi de operare pentru probele tratate TA la 650 °C. (f) Răspunsul la gaz față de concentrația de hidrogen la temperatura de 150 °C pentru probele de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂ și tratate termic TA la 650 °C.

Deoarece repetabilitatea probelor este un parametru important pentru senzorii de gaze, probele funcționalizate și tratate TA650 au fost expuse la introducerea și evacuarea repetată a H₂ gazos cu concentrația de 500 ppm (vezi figura A1.11 (a)). După cum se observă, la temperatura camerei, repetabilitatea este foarte slabă din cauza recuperării incomplete a semnalului, ceea ce conduce la fenomenul de drift. Aceasta situație poate fi rezolvată prin mărirea temperaturii de operare până la 150 °C. În figura A1.11 (b) este prezentată expunerea structurii senzor la introducerea și evacuarea repetată a 125 ppm de H₂ la 150 °C. Devierea reziduală standard calculată în cazul dat este de $\sim 8\%$. Probele tratate RTA la 650 °C și funcționalizate cu

nanoparticule de PdO/PdO₂ au fost menținute într-o atmosferă umedă (umiditatea relativă de ~ 75%) timp de 90 zile și apoi au fost măsurate repetat la temperaturile de operare de 25, 150 și 300 °C, demonstrându-se o scădere în răspuns de 31%, 18% și 38%, respectiv. Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în [figura A1.12 \(a-c\)](#).

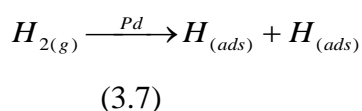
Luându-se în considerație că recuperarea incompletă a semnalului structurii senzor la temperatura camerei este un obstacol major pentru aplicațiile practice, în cazul lipsei microîncălzitorului, în lucrarea dată a fost propus conceptul de autoîncălzire prin majorarea tensiunii electrice aplicate, pentru a micșora timpul de recuperare [159]. În cazul cercetat s-a aplicat o tensiune electrică de până la 50 V. Răspunsul dinamic pentru probele de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ la 1 000 ppm de H₂ gazos la temperatura camerei și la tensiunile enumerate mai sus este prezentat în [figura A1.12 \(d\)](#). După cum se poate observa, timpii de răspuns și de recuperare se reduc considerabil prin mărirea tensiunii electrice aplicate, iar valorile extrase sunt prezentate în [figura A1.12 \(e\)](#). Aparent, autoîncălzirea peliculelor columnare datorită efectului Joule nu este optimală pentru aplicații senzor din cauza pierderilor mari de căldură prin substratul de sticlă, ca în cazul cercetat [160]. Însă, pentru nanostructurile individuale izolate, această metoda s-a dovedit a fi mult mai eficientă [116, 159]. La aplicarea unei tensiuni electrice de 50 V cu ajutorul unei termorezistențe comerciale din platină (Pt100) s-a măsurat o temperatură de operare de ~ 100 °C. Totuși, puterea electrică de consum a probelor cercetate la expunerea în aer (stare pasivă) la 25 °C și la aplicarea tensiunii electrice de 1 V, 10 V, 20 V și 50 V este de ~ 8 nW, ~ 8 μW, ~ 50 μW și ~ 600 μW. Aceste valori sunt, totuși, mai mici decât cele utilizate pentru alimentarea microîncălzitoarelor în baza tehnologiei MEMS sau a altor tehnologii cost-efective [161]. Astfel, principiul propus în teză poate fi aplicat cu succes în cazul peliculelor columnare.

Peliculele columnare de ZnO:Pd au demonstrat o selectivitate înaltă la vaporii de etanol, ca și în cazul peliculelor columnare de ZnO și ZnO:Fe [111]. În cazul funcționalizării ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ s-a observat o modificare în selectivitate la hidrogenul gazos, chiar și la temperatura camerei a fost detectat un răspuns. În cazul funcționalizării cu metale nobile a nano- și microstructurilor de oxizi metalici, sunt implicate, de obicei, două mecanisme principale de sesizare [19, 29]. Primul prezintă sensibilizarea electrică care constă în formarea heterojoncțiunilor la interfața PdO/ZnO:Pd [162]. PdO este un oxid de tip-*p* cu lățimea benzii interzise de ~ 2,2 eV, cu o stabilitate termică înaltă și se cunoaște a fi un acceptor puternic de electroni [162]. Diagrama benzilor energetice a interfeței PdO/ZnO este prezentată în [figura A1.11 \(c\)](#). Astfel, lățimea regiunii epuizate de sarcini se va extinde mai mult [86] și va conduce la îngustarea adițională a canalului de conducție a ZnO:Pd (vezi [figura 3.11 \(a\)](#)). La

introducerea moleculelor de hidrogen, modularea regiunii epuizate de electroni va fi mărită (vezi figura 3.11 (b)), adică va crește răspunsul la gaz conform ecuației (3.4) [162].

Al doilea mecanism propus se bazează pe sensibilizarea chimică, adică se datorează proprietăților catalitice excelente ale metalelor nobile de a oxida gazele reducătoare [19, 29, 87, 163]. Datorită prezenței nanoparticulelor de PdO, mai multe molecule de oxigen se vor adsorbi datorită efectului de disociere (“spillover”) (vezi figura 3.11 (a)) [19, 29], ceea ce a fost măsurat și în spectrele XPS. Pd și PdO sunt niște catalizatori de disociere ai oxigenului mult mai eficienți decât micro- și nanostructurile de ZnO, mai ales la temperaturi relativ joase de operare [19, 29], ceea ce explică selectivitatea excelentă a peliculelor columnare de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ la gazul de hidrogen [86]. De asemenea, PdO se cunoaște că ar fi un senzor bun de hidrogen, al cărui mecanism de sesizare depinde de temperatura de operare [87, 163]. De exemplu, Chiang ș. a. au demonstrat experimental că la introducerea gazului de hidrogen la temperaturi de operare mai mari de 100 °C, PdO se reduce la Pd ($\text{PdO} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) [87, 163], ceea ce poate descrește semnificativ rezistența electrică, adică poate majora răspunsul senzorului [87, 163]. Datele experimentale din figura 3.10 (a-c) indică asupra acestui fenomen. La temperaturi de operare mai înalte, disocierea oxigenului joacă un rol dominant, deoarece este un proces activat termic (vezi figura 3.11 (a,b)) [86].

Conform rezultatelor cercetărilor prezentate în teză, funcționarea senzorilor în regiunea operării la temperaturi mai joase de 50 °C este mai atractivă pentru structurile columnare. La temperaturi mai joase de 50 °C, sensibilizarea chimică se atribuie în general disocierii moleculelor de hidrogen pe suprafața PdO pentru a genera atomi de H cu o reactivitate mai înaltă [83, 86]:



Prin urmare, o densitate mai mare a nanoparticulelor de PdO este critică pentru a obține proprietăți senzoriale mai bune [83]. Protonii generați (H^+) vor forma hidrura de paladiu (PdH_x) care are un lucru de ieșire al electronilor mai mic în comparație cu Pd și PdO, ceea ce a fost demonstrat de datele XPS pentru probele de WO₃ funcționalizate cu PdO (vezi figura 3.11 (c,d)) [86]:



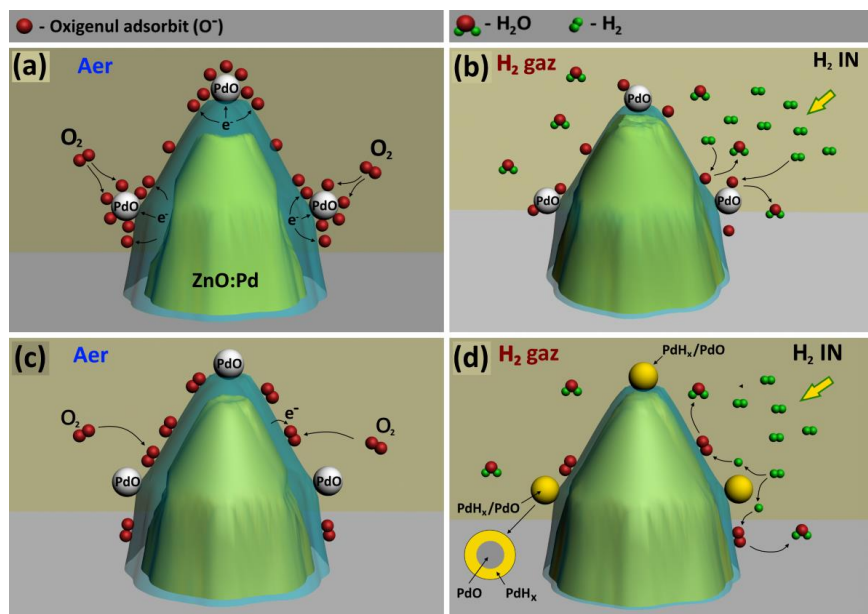


Fig. 3.11. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare în baza peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO: (a) la expunerea în aer și (b) la introducerea gazului de hidrogen la temperatura de operare mai mare de 200 °C. Situația la expunerea în aer la o temperatură mai mică de 100 °C este ilustrată schematic în (c,d), cu reprezentarea formării fazei de PdH_x pe suprafața nanoparticulelor de PdO.

Formarea PdH_x facilitează transferul sarcinii electrice de la nanoparticule la ZnO și reduce lățimea regiunii epuizate de electroni, astfel se mărește semnificativ răspunsul la gaz (vezi figura 3.11 (c,d)). Totuși, în conformitate cu rezultatele raportate de Tsang *ș. a.* [164], stratul de PdH_x se va descompune la temperatura de 50 °C [164]. În rezultat, efectul formării PdH_x se va diminua începând cu temperatura de operare de la 25 până la 60 °C [164].

Prezența fazei de PdO₂ este, de asemenea, un factor important pentru mărirea răspunsului peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO₂/PdO față de hidrogenul gazos. PdO₂ este o fază metastabilă, iar stabilizarea Pd⁴⁺ poate fi influențată de diferiți factori, precum prezența ZnO. În literatura de specialitate nu sunt date raportate despre stabilitatea fazei de PdO₂ deasupra suprafeței ZnO. Totuși, rezultatele lui Senftle *ș. a.* [165] au demonstrat că Pd⁴⁺ de la suprafața Pd_xCe_{1-x}O₈ pot oferi o barieră energetică de activare mai mică pentru descompunerea metanului în comparație cu stările de Pd²⁺, în special la temperaturi de operare relativ joase [165]. Astfel, în baza datelor experimentale și a celor din literatură putem presupune că prezența PdO₂ poate accelera disocierea moleculelor de H₂ la temperaturi de operare relativ joase (vezi ecuațiile (3.7-3.9)).

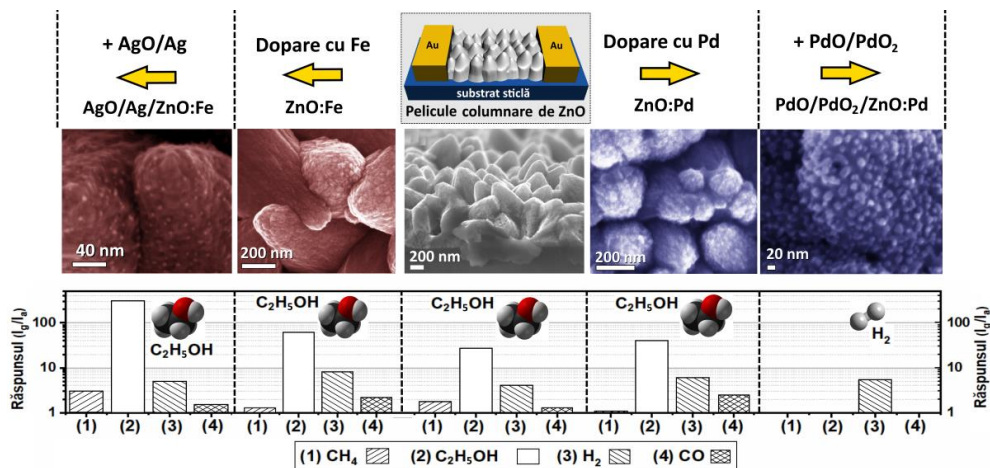


Fig. 3.12. Prezentarea generală a peliculelor columnare de ZnO dopate (cu Fe și Pd) și funcționalizate cu nanoparticule de metale nobile (AgO/Ag sau PdO/PdO₂), cu ilustrarea imaginilor SEM și selectivităților la gaze.

Pentru a generaliza toate rezultatele experimentale prezentate în capitolul dat, a fost creată figura 3.12, care demonstrează imaginile SEM și selectivitățile tuturor peliculelor columnare în baza ZnO, cercetate în teză. După cum se poate observa din figura 3.12, doparea cu Fe (ZnO:Fe) și funcționalizarea ulterioară cu nanoparticule parțial oxidate de AgO/Ag (Ag/ZnO:Fe) produce o majorare esențială a răspunsului și a sensibilității față de vaporii de etanol. Însă, în cazul dopării cu Pd (ZnO:Pd) și funcționalizării ulterioare cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (PdO/ZnO:Pd) este posibil de modificat selectivitatea de la vaporii de etanol la gazul de hidrogen. Ca rezultat se poate obține un răspuns selectiv chiar și la temperatura camerei. Aceste rezultate sunt prezentate în premieră în această teză și în lucrările proprii care au tangență cu subiectul tezei [84, 111, 127, 136, 137, 166, 167].

3.5. Concluzii la capitolul 3

În corespundere cu obiectivele formulate pentru capitolul 3 și conform datelor experimentale proprii prezentate, se pot formula următoarele concluzii:

1. Rezultatele obținute evidențiază importanța majoră a dopării cu Fe a peliculelor columnare de ZnO depuse prin metoda SCS la temperaturi relativ joase (< 95 °C), pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale față de vaporii de etanol. În particular, cele mai bune rezultate au fost obținute prin doparea cu 0,24 at% Fe și tratamentul termic rapid RTA la 725 °C timp de 60 s. Condițiile tehnologice elaborate au permis obținerea unei sensibilități de aproximativ 0,98 %/ppm la temperatura de operare de 250 °C, a unei selectivități înalte față de H₂ ($S_{\text{etanol}}/S_{\text{H}_2} \sim 10$), precum și a unei stabilități cu o repetabilitate înaltă. Mecanismul fizico-

chimic de sesizare al gazelor de către peliculele columnare obținute a fost propus și descris pentru fiecare caz, în baza modulării barierelor de potențial, create între policristalele de ZnO:Fe, precum și datorită interconectării parțiale ale policristalelor, ceea ce conduce la modificarea mai mare a rezistenței electrice a materialului la expunerea în atmosfera cu vapori de etanol.

2. Îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale peliculelor columnare de ZnO:Fe a fost obținută prin funcționalizarea suprafeței acestora cu nanoparticule parțial oxidate de AgO/Ag (5 – 15 nm), care, conform datelor teoretice, ar intensifica reacțiile de oxidare a moleculelor compușilor organici volatili, în special a moleculelor de C₂H₅OH. Astfel, sensibilitatea la vaporii de etanol a fost mărită de la 0,98 %/ppm la 4,92 %/ppm pentru temperatura de operare de 300 °C. S-a obținut o limită de detecție de ~ 0,35 ppm, fără a se micșora selectivitatea la vaporii de etanol. Performanța senzor îmbunătățită a fost explicată în baza proprietăților catalitice excelente ale nanoparticulelor de AgO/Ag de a accelera reacțiile implicate în procesul de răspuns și recuperare.

3. Cuplarea metodei teoretice de modulare computațională (metoda funcționalei de densitate - DFT) cu analiza datelor experimentale a permis o înțelegere mai profundă a fenomenelor de suprafață în cazul peliculelor columnare de ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag. Un accent deosebit a fost pus pe interacțiunea și geometria adsorbției moleculelor de hidrogen (H₂), etanol (C₂H₅OH), metan (CH₄) și acetaldehidă (C₂H₄O) pe planul cristalin (1 0 -1 0) al ZnO. A fost demonstrat că procesul de dehidrogenare a moleculei de etanol este mai favorabil pentru un transfer mai mare de sarcină decât în cazul deshidratării. Conform datelor computaționale, prezența interfeței ZnO/(AgO)_m este esențială pentru dehidrogenarea moleculelor de etanol, ceea ce rezultă într-o sensibilitate înaltă la vaporii de etanol.

4. A fost demonstrat experimental că funcționalizarea suprafeței peliculelor columnare de ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (diametrul de 5 – 15 nm) este mai eficientă pentru mărirea răspunsului la gazul de hidrogen, în comparație doar cu doparea cu Pd a ZnO. În timp ce peliculele columnare (ZnO:Pd) au demonstrat un răspuns de 0,080 %/ppm la H₂, probele funcționalizate cu PdO/PdO₂ au demonstrat o selectivitate excelentă în regiunea temperaturilor de operare de la 25 până la 200 °C și o majorare în sensibilitate la 0,098 %/ppm.

5. În cazul operării la temperatura camerei, recuperarea de lungă durată a peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ a fost soluționată prin metoda de autoîncălzire. Această metodă constă în aplicarea tensiunii electrice de până la 50 V cu menținerea unei puteri de consum relativ mică de ~ 600 μW. Astfel, efectul Joule conduce la mărirea localizată a temperaturii de operare până la ~ 100 °C. Timpul de recuperare a fost micșorat de la valori de peste 500 s până la ~ 90 s, adică aproximativ cu un ordin.

4. CERCETAREA REȚELELOR 3-D DE STRUCTURI HIBRIDE ÎN BAZA ZnO PENTRU APLICAȚII SENZOR

4.1. Proprietățile structurilor 3-D hibride de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn)

În literatura de specialitate sunt prezentate diverse metode pentru creșterea micro- și nanostructurilor din ZnO cu diferite morfologii [54, 56, 168]. Însă, în ultimele decenii, atenția comunității științifice a fost focusată anume pe structurile 3-D, în particular pe tetrapozii de ZnO [23, 31, 32, 42, 104, 169]. Morfologia unică a tetrapozilor, formată din patru structuri 1-D ("brațe") interconectate într-o regiune centrală, la un unghi de ~ 105° - 110° între fiecare braț, întruchipează cele mai importante avantaje ale structurilor 1-D și 3-D, precum un raport suprafață-volum mare, dar și proprietățile excelente de anti-aglomerare [25]. Acestea au servit drept motivare pentru cercetarea unor metode noi de îmbunătățire a proprietăților senzoriale ale rețelelor 3-D în baza tetrapozilor de ZnO. În subcapitolul dat sunt prezentate în detalii proprietățile morfologice, structurale și vibraționale ale structurilor 3-D hibride de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z (Me = Cu, Fe, Al, Bi sau Sn). Rezultatele prezentate au fost publicate în lucrările proprii la tema tezei [15, 96, 134, 170, 171].

În figura 4.1 sunt prezentate imaginile SEM ale rețelelor 3-D hibride în baza tetrapozilor de ZnO. În comparație cu rețelele 3-D de ZnO, în cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃ s-a observat dispariția formei tipic hexagonale a brațelor tetrapozilor de ZnO și formarea nano- și microparticulelor pe suprafața brațelor de ZnO, cu o distribuție aleatorie prin toată rețeaua (vezi figura 4.1 (a) și A2.1 (a,b)). Mărimea tetrapozilor este de 10–100 μm, în timp ce diametrul nano- și microparticulelor este de 0.1–5 μm (pentru ZnO:Fe, cu raportul în masă de 20:1) [25]. În cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 20:1) s-a observat o modificare mai pronunțată în morfologia tetrapozilor (vezi figura 4.1 (b)). În figura A2.1 (c) este prezentată imaginea SEM a interconexiunii brațelor ZnO cu o formă rotundă și o suprafață netedă (dimensiunile tetrapozilor fiind de 20–150 μm în cazul dat). Spre deosebire de cazul rețelelor hibride de ZnO-Fe₂O₃, în cazul rețelelor hibride de ZnO-CuO nu s-a observat creșterea nano- și microparticulelor prin rețea, chiar și în cazul adăugării unei cantități mai mari de microparticule de Cu (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 10:1) (vezi figura A2.1 (d)). Totuși a fost observată formarea microstructurilor care interconectează brațele tetrapozilor de ZnO (vezi figura A2.1 (e)).

În cazul rețelelor hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (vezi figura 4.1 (c)), s-a observat o morfologie stratificată a brațelor tetrapozilor de ZnO (vezi figura A2.1 (f)). Dimensiunile tetrapozilor variază de la 20 până la 100 μm. Similar cazului cu rețelele 3-D de ZnO-Fe₂O₃, a fost observată o distribuție aleatorie a microparticulelor cu o suprafață neregulată prin rețeaua 3-D hibridă de ZnO-ZnAl₂O₄ (vezi figura A2.1 (f)). Aceste microparticule, care pot forma aglomerații, au un diametru de până la 10 μm (vezi figura 4.1 (c)).

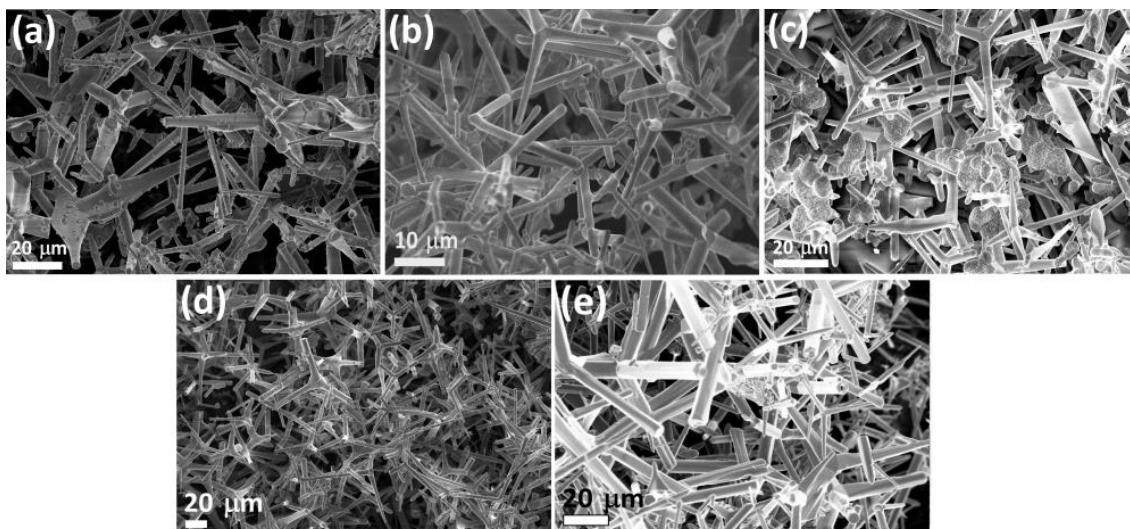


Fig. 4.1. Imaginile SEM ale rețelor hibride: (a) ZnO-Fe₂O₃ (ZnO:Fe, cu raportul în masă de 20:1); (b) ZnO-CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 20:1); (c) ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1); (d) ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1); (e) ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 15:1) [96, 134].

Imaginea SEM a rețelelor hibride de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1) este prezentată în figura 4.1 (d). Dimensiunea acestor tetrapozi este de 20–100 μm, iar formarea micro- și nanoparticulelor în rețeaua 3-D nu a fost observată. Interconectări reprezentative ale tetrapozilor în urma tratamentului termic la 1150 °C timp de 5 ore sunt prezentate în figura A2.2 (a). La capătul brațelor s-a observat o morfologie stratificată (vezi figura A2.2 (b)). În continuare, pentru concentrații mai mari ale microparticulelor de Bi (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 10:1) a fost observată formarea nanopunctelor pe suprafața tetrapozilor de ZnO-Bi₂O₃ (vezi figura A2.2 (a)) [25]. Imaginile SEM ale rețelelor hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1) sunt prezentate în figura 4.1 (e) și A2.2 (c), dimensiunea tetrapozilor în aceste probe fiind de 30–150 μm. Prin mărirea cantității de microparticule de Sn (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 15:1) (vezi figura A2.2 (d)) s-a observat formarea microparticulelor distribuite aleatoriu prin rețeaua 3-D (vezi figura A2.2 (e,f)).

Imaginile SEM și imaginile mapării compoziției chimice, măsurate cu ajutorul tehnicii EDX la nivel microstructural, au fost folosite pentru a determina originea microparticulelor observate în rețelele 3-D hibride în baza tetrapozilor de ZnO. După cum se observă din [figura A2.3 \(a-c\)](#), microsferile de pe suprafața ZnO-Fe₂O₃ sunt formate din oxid de fier. Pentru a determina structura cristalină a microparticulelor formate în cazul rețelelor hibride de ZnO-Fe₂O₃ s-a folosit tehnica XRD. Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în [figura 4.2 \(a,b\)](#), demonstrându-se că în afară de faza cristalină de ZnO se mai poate detecta și faza de maghemite (γ -Fe₂O₃) și hematite (α -Fe₂O₃). Fazele cristaline de maghemite și hematite sunt formate datorită reducerii termice a oxidului de fier sau pot fi formate din structurile de Fe₂O₃ complet oxidate în timpul procesului de tratare termică la temperaturi înalte [172]. Doar în baza spectrelor XRD este destul de dificil să se facă o distincție clară între fazele cristaline ale oxizilor de fier și de zinc. Cu toate acestea, analiza structurală demonstrează că tratamentul termic repetat în aer timp de 5 ore la 1150 °C formează rețele 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃. În [figura 4.2 \(b\)](#) sunt demonstrate difractogramele XRD ale rețelelor de ZnO-Fe₂O₃ în regiunea valorilor 2 θ de 25°–45°. Se poate observa că unele maxime de difracție ale ZnO și Fe₂O₃ se poziționează foarte aproape unul față de altul, sau chiar se suprapun, ceea ce face dificilă identificarea pe deplin a fazelor cristaline în probele cercetate.

Într-o manieră similară celei pentru rețelele hibride de ZnO-Fe₂O₃, imaginile SEM și imaginile compoziționale au fost obținute și pentru rețelele hibride de ZnO-CuO și ZnO-ZnAl₂O₄. Din rezultatele EDX ale rețelelor hibride formate în baza acestora (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 20:1 și ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1) (vezi [figura A2.3 \(d-i\)](#)) precum și analiza XRD, efectuată anterior [25], se pot face concluzii că microstructurile formate sunt compuse din CuO și ZnAl₂O₄, formând rețele 3-D hibride de ZnO-CuO și ZnO-ZnAl₂O₄. În cazul tezei date, materialul ZnAl₂O₄ a fost combinat intenționat cu tetrapozii de oxid de zinc, deoarece ZnAl₂O₄ este un oxid semiconductor ternar cu o structură de tip spinel AB₂O₄ și cu o conductibilitate electrică de tip-*n* [173]. Astfel, ZnAl₂O₄ formează cu ZnO heterojuncțiuni de tip *n-n*, având structura benzilor energetice de tipul II care se cunoaște a avea proprietăți excelente de separare a purtătorilor de sarcină [134]. De asemenea, combinația materialelor ZnO-ZnAl₂O₄ practic nu a fost cercetată anterior în calitate de senzori de gaze.

Imaginile mapării compoziționale ale elementelor chimice, măsurate cu ajutorul EDX, efectuate la nivel microstructural pentru rețelele hibride 3-D de ZnO-Bi₂O₃, sunt prezentate în [figura A2.3 \(j-l\)](#), în timp ce cele pentru rețelele hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ sunt prezentate în [figura A2.3 \(m-o\)](#). Indiferent de mărimea structurilor, se poate observa că elementul Bi este dispersat pe întreaga suprafață a tetrapozilor de ZnO (vezi [figura A2.3 \(j-l\)](#)). Prin urmare, în

cazul rețelelor hibride de ZnO-Bi₂O₃ se poate presupune că absența aglomerațiilor sferice ale microparticulelor sau ale altor microstructuri cu o morfologie diferită indică că materialul Bi₂O₃ este bine dispersat pe suprafața tetrapozilor de ZnO, formând structuri de tip miez-înveliș.

În cazul rețelelor hibride de ZnO-Zn₂SnO₄, oxidul de Sn a fost observat, în special, în regiunea micro-aglomerațiilor sferice dispersate aleatoriu prin rețeaua 3-D (vezi figura A2.3 (m-o)). Mai mult decât atât, doar concentrații mici de oxid de Sn au fost detectate pe suprafața tetrapozilor de ZnO. În figura A2.4 este prezentat spectrul EDX al microparticulelor sferice din rețelele hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 15:1), unde se pot detecta clar vârfurile ce corespund elementelor chimice de Zn, O și Sn. Raportul estimat al [Zn]:[O]:[Sn], prin analiza EDX (vezi figura A2.4), indică formarea fazei de Zn₂SnO₄, ceea ce este verificat în continuare cu ajutorul măsurărilor de difracție cu razele-X.

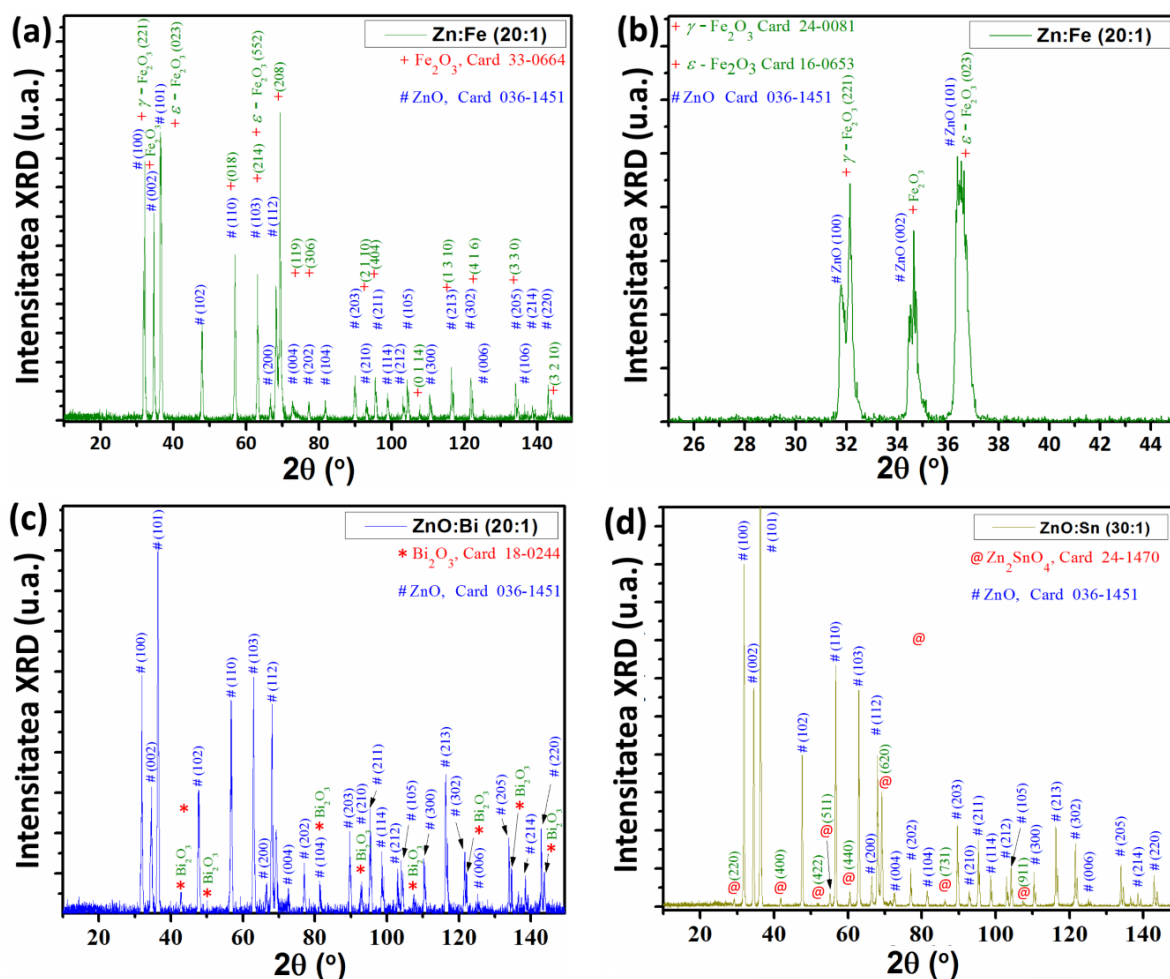


Fig. 4.2. (a) Diffractogramele XRD ale rețelelor hibride de ZnO-Fe₂O₃; (b) prezentarea regiunii 2θ de la 25 până la 45° a spectrului din (a), care demonstrează clar reflectiile ce corespund fazei cristaline de Fe₂O₃. Diffractogramele XRD ale probelor de: (c) ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1) și (d) ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1).

Difractogramele XRD ale rețelelor hibride 3-D de ZnO cu Bi₂O₃ și Zn₂SnO₄ sunt prezentate în figura 4.2 (c,d). Maximele de difracție detectate pot fi atribuite fazei cristaline de ZnO în concordanță cu cartela JCPDS PDF Nr. 36-1451 (grupa spațială P6₃mc(186)) și sunt notate cu “#”, iar maximele de difracție care pot fi atribuite fazei cristaline de Bi₂O₃ (cartela JCPDS Nr. 10-0244) sunt marcate prin “*” (vezi figura 4.2 (c)). Difractogramele XRD ale ZnO-Zn₂SnO₄ sunt prezentate în figura 4.2 (d). În plus, la maximele de difracție pentru ZnO de tip wurtzite, câteva maxime adiționale cu o intensitate mai mică au fost detectate, indicând prezența fazei cristaline de Zn₂SnO₄ cu o structură de tip spinel, cu celula unitară de tip cub cu fețe centrate (CFC), descrisă de grupa spațială { $F_{d\bar{3}m}(227)$ } și constanta rețelei cristaline $a = 0,86574$ nm. Maximele de difracție ale Zn₂SnO₄ au fost indexate conform cartelei JCPDS Nr. 24-1470 și au fost marcate cu “@”. Luându-se în considerație că formarea fazei cristaline de Zn₂SnO₄ a fost demonstrată și de către măsurările XRD în lucrarea care are tangență cu subiectul tezei [25], se poate presupune că microparticulele de Sn, adăugate în rețele, sunt oxidate și transformate în Zn₂SnO₄ în timpul oxidării termice, ceea ce poate fi descris de către următoarele ecuații [174]:



Astfel, urmând această presupunere, microstructurile de Zn₂SnO₄ sunt formate în urma interacțiunii vaporilor de Zn și Sn cu oxigenul din aer la temperatura de 1150 °C [174]. De obicei, structurile de Zn₂SnO₄ se cristalizează într-o structură de ioni de oxigen, împachetați compact, și în lanțuri de rutil, conectate de către cationi în sferele tetraedrice, iar aceste lanțuri prezintă niște căi conductoare pentru electroni, datorită orbitalilor neocupați ai cationilor care se suprapun [174]. Compușii din sistemul Zn–Sn–O au atras o atenție deosebită pentru aplicațiile senzoriale datorită proprietăților sale electrice, senzoriale și optice unice. Materialul Zn₂SnO₄ s-a ales din următoarele motive, ceea ce a servit drept motiv pentru cercetările din teză: (i) sistemul ZnO-Zn₂SnO₄ este relativ nou, în special în cazul rețelelor tridimensionale, fiind mai puțin cercetat în calitate de senzori de gaze și astfel reprezintă obiectul de studiu de o importanță majoră pentru mai multe grupuri de cercetare din toată lumea; (ii) Zn₂SnO₄ are o mobilitate înaltă a electronilor și a demonstrat proprietăți senzoriale excelente la gazul de CO [175], ceea ce ar putea teoretic modifica selectivitatea rețelelor hibride în baza acestui material; (iii) având o bandă interzisă largă de ~ 3.6 eV, Zn₂SnO₄ are proprietăți optice atractive ceea ce ar putea fi

interesant/util pentru aplicațiile optoelectronice [176]; (iv) de asemenea, datorită benzii interzise largi, Zn_2SnO_4 în combinație cu ZnO poate fi folosit în aplicații unde apare necesitatea transparenței optice; (v) formarea heterojoncțiunilor $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{ZnO}$ de tip *n-n* cu structura benzilor energetice de tip II poate conduce la o separare mai eficientă a purtătorilor de sarcină și respectiv la o regiune mai extinsă de sarcini spațiale la interfață, fiind benefic pentru majorarea răspunsului la gaze [175, 176].

Proprietățile vibraționale ale ZnO pot influența performanța dispozitivelor fabricate pe baza lor [147]. Astfel, măsurările micro-Raman pot furniza o informație importantă privind calitatea materialului folosit în fabricarea senzorilor. În figura A2.5 sunt ilustrate spectrele Raman măsurate la temperatura camerei, de pe rețelele hibride studiate în această lucrare. Datele au fost măsurate minim în două puncte diferite ale probelor pentru fiecare caz aparte. Toate rețelele hibride indică prezența modurilor vibraționale tipice structurii wurtzite ale ZnO [147]. Se poate nota că modurile Raman de ordinul doi au fost observate pentru toate probele cercetate, care sunt tipic activate de către dezordinele din rețea și de către condițiile de excitare rezonante. Rețelele 3-D hibride de ZnO-CuO au demonstrat cele mai semnificative diferențe în cazul comparării a diferitor probe (vezi figura A2.5 (b)). Spectrele sunt dominate de vârfuri intense, asimetrice și late, care sunt localizate cu o valoare de 6 cm^{-1} de la poziția tipică a modului de vibrație $A_1(\text{LO})$ pentru ZnO de tip wurtzite. Amplificarea puternică a modului LO indică asupra proceselor de împrăștiere, mediate de interacțiunile Frölich, în condiții de rezonanță [177, 178]. Frecvențele modurilor mediate de interacțiunile Frölich pot fi reglate între frecvențele TO și LO, fiind puternic dependente de mediul rețelei materialului de bază [178]. În figura A2.5 (d,e) sunt prezentate spectrele Raman ale rețelelor hibride: (d) ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1); (e) ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1). În cazul probelor de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1), toate vârfurile detectate pot fi atribuite modurilor tipice active care aparțin împrăștiierilor Raman de ordinal doi ale ZnO de tip wurtzite (vezi figura A2.5 (d)) [147].

Discutând despre spectrele Raman ale structurilor de ZnO, este necesar de luat în considerare diferite aspecte. Conservarea vectorului de undă (*k*) impune restricții fononilor implicați în împrăștierea Raman de ordinul întâi pentru cei aproape de $k \approx 0$ și depinde de geometria relativă incidentă și de împrăștiere la axa principală a cristalului de ZnO, ceea ce rezultă în deplasarea frecvenței modului transversal (TO) și longitudinal (LO) [96, 134]. De asemenea, caracterul mixat al modurilor polare A_1 și E_1 poate avea loc în timp ce fluxul incident se propagă în direcția care nu este aliniată cu axa cristalului de ZnO [177, 178]. În plus, când sunt activați de către tulburări/dezordini, fononii din întreaga zonă Brillouin participă în

împrăștierile Raman de ordinul doi, ceea ce conduce la un spectru precum se poate observa în figura A2.5 (d). Împrăștierile Raman de ordinul doi sunt determinate de către densitatea fononică a stărilor și a regulilor de selecție ale proceselor de împrăștiere cu doi fononi. Similaritatea spectrelor Raman din diferite regiuni indică asupra distribuției omogene ale defectelor în rețeaua ZnO. În cazul spectrelor Raman ale cristalelor de β -Bi₂O₃ au fost observate trei vârfuri poziționate la aproximativ 128, 317 și 462 cm⁻¹, care corespund vibrațiilor Bi–O, precum a fost menționat anterior [179]. Totuși, indiferent de regiunea analizată a probei de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1), nici unul din vârfurile Raman, care pot fi atribuite fazei cristaline de β -Bi₂O₃, nu au fost observate. Rezultatul dat se poate interpreta ca o consecință a superpoziției a două efecte: (i) penetrarea adâncă a radiației laser în raport cu grosimea stratului de β -Bi₂O₃ depus deasupra structurilor de ZnO și (ii) intensitatea puternică a împrăștierilor Raman de ordinal doi al ZnO.

În mod similar, frecvențele de bază ale structurilor hibride de ZnO cu Zn₂SnO₄ au fost atribuite rețelei cristaline de ZnO (vezi figura A2.5 (e)), iar principalele aspecte, discutate mai sus, privind contribuția structurilor ZnO rămân valabile pentru a interpreta spectrele Raman din figura A2.5 (e). În funcție de regiunea analizată a probei de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1), pe lângă vârfurile Raman pentru ZnO, au mai fost detectate două moduri vibraționale cu o intensitate relativ mare la 535 și 668 cm⁻¹. Vârful Raman de la 668 cm⁻¹ se asociază cu modul vibrațional raportat pentru structura cristalină a spinelului Zn₂SnO₄ [180], deja detectat cu ajutorul XRD, care este atribuit modului A_{1g} al structurii de tip spinel Zn₂SnO₄ [180]. Vârful Raman, poziționat la 535 cm⁻¹, se află la un număr de undă mai mare în comparație cu valorile raportate pentru modul E_{2g} al Zn₂SnO₄ [180]. Acest vârf poate fi considerat la fel asociat cu Zn₂SnO₄. Lărgirea vârfului dat, dar și deplasarea frecvenței, pot fi cauzate de suprapunerea modului LA al ZnO și B₁ al Zn₂SnO₄ [180].

4.2. Proprietățile senzoriale și mecanismul fizico-chimic de sesizare ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃, ZnO-CuO, ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Bi₂O₃ și ZnO-Zn₂SnO₄

În subcapitolul dat sunt prezentate proprietățile senzoriale ale rețelelor 3-D hibride în baza ZnO și Me_xO_y sau Zn_xMe_yO_z, demonstrându-se posibilitatea de modificare a selectivității rețelelor de ZnO. În cazul dat, mecanismele fizico-chimice de sesizare a moleculelor de gaz de către structurile oxizilor metalici sunt foarte importante pentru o înțelegere mai bună a proceselor ce au loc la suprafața materialelor hibride. În subcapitolul dat, de asemenea, sunt elaborate și propuse mecanismele pentru cazurile particulare ale rețelelor 3-D hibride în baza ZnO care ar permite elucidarea proceselor fizico-chimice implicate în procesul de sesizare a moleculelor de

gaz testate. Rezultatele prezentate au fost publicate în lucrările proprii, care au tangență cu subiectul tezei [15, 96, 134]. Aceste rezultate sunt explicate în dependență de structura rețelelor 3-D hibride, și de proprietățile catalitice ale Me_xO_y și $Zn_xMe_yO_z$, precum și pe o modulare mai mare a barierei de potențial între structurile formate. Simulările computaționale de tip DFT au fost realizate pentru a susține rezultatele experimentale obținute.

Pentru fabricarea structurilor de senzori pe bază de rețele 3-D hibride, acestea au fost presate sub formă de peleți cilindrici cu diametrul de 6 mm și înălțimea de 3 mm, obținându-se o densitate de $0,3 \text{ g/cm}^3$. Peleții au fost tratați termic la $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore, pentru a obține o interconectare mai bună între structuri și au fost apoi tăiați în bucăți mai mici de $3 \times 3 \text{ mm}$ și cu o grosime de $\approx 1 \text{ mm}$. Bucățile date au fost conectate la un substrat de sticlă cu electrozi de Au/Cr (170 nm/10 nm) cu ajutorul pastei de argint. Distanța între electrozi fiind de $100 \text{ }\mu\text{m}$.

În figura 4.3 sunt prezentate datele experimentale analizate în urma măsurărilor proprietăților senzoriale ale rețelelor 3-D hibride pe bază de ZnO. Datele au fost înregistrate la diferite valori ale temperaturii de operare. Pentru majoritatea probelor a fost observată o dependență de tip "clopot" al răspunsului față de temperatura de operare. Fenomenul dat este strâns influențat de către oxigenul adsorbit pe suprafața oxizilor metalici [12, 13, 181]. Diferite valori pentru T_{opt} ale probelor măsurate pot fi atribuite proprietăților catalitice diferite ale materialele care au fost formate în rețelele 3-D poroase de ZnO (anume CuO, Fe_2O_3 , $ZnAl_2O_4$, Bi_2O_3 și Zn_2SnO_4), ceea ce va fi analizat mai jos, în cadrul mecanismelor de sesizare elaborate și propuse. În general, dependența răspunsului (S) a oxizilor metalici față de temperatură (T) este dată de următoarea ecuație [182]:

$$S = 1 + \frac{a_0 C_{A,s}}{A_{dif} d_{mat}} T^{1/4} \exp\left(-\frac{2E_a - E_k}{2RT}\right) \times \tanh\left[A_{dif} d_{mat} T^{-1/4} \exp\left(-\frac{E_K}{2RT}\right)\right] \quad (4.4)$$

unde a_0 este o constantă pre-exponențială a ecuației de echilibru între reacțiile de adsorbție/desorbție a speciilor de oxigen [182]; $C_{A,s}$ este concentrația gazului de test la suprafața stratului sensibil (peliculă sau rețele de diferite structuri ale oxizilor metalici) [182]; A_{dif} este o constantă care determina rata de difuzie a gazului de test în materialul sensibil; d_{mat} este grosimea stratului sensibil; E_a prezintă energia de activare a procesului adsorbție pentru speciile de oxigen; E_k prezintă energia de activare a procesului de difuzie a moleculelor de gaz; R este constanta molară a gazelor.

Din ecuația (4.4) se poate observa că răspunsul este determinat în mare parte de două componente, și anume cea care depinde de temperatură la puterea $1/4$ și cea care depinde la puterea $-1/4$. Faptul dat rezultă în dependența răspunsului față de temperatură de forma unui clopot, observată în cazul măsurărilor din teză practic pentru toate probele.

Răspunsul la gaze pentru rețelele 3-D hibride pe baza ZnO-Fe₂O₃ (ZnO:Fe, cu raportul în masă de 20:1) este prezentat în figura 4.3 (a). A fost detectat răspunsul doar la gazul de hidrogen și la vaporii de etanol cu valorile de $S_{H_2} \approx 1,76$ (0,43 %/ppm) la temperatura de operare de 300 °C și $S_{etanol} \approx 2,1$ (0,523 %/ppm) la temperatura de operare de 250 °C. În cazul structurilor hibride de ZnO-CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 20:1), la fel a fost detectat doar răspunsul la gazul de hidrogen și vaporii de etanol, iar rezultatele sunt prezentate în figura 4.3 (b). T_{opt} pentru detectarea gazului de hidrogen a fost determinată de a fi de 375 °C, cu un răspuns de $S_{H_2} \approx 2,37$ (0,578 %/ppm), în timp ce pentru vaporii de etanol este de 350 °C, cu un răspuns de $S_{etanol} \approx 4,31$ (0,791 %/ppm).

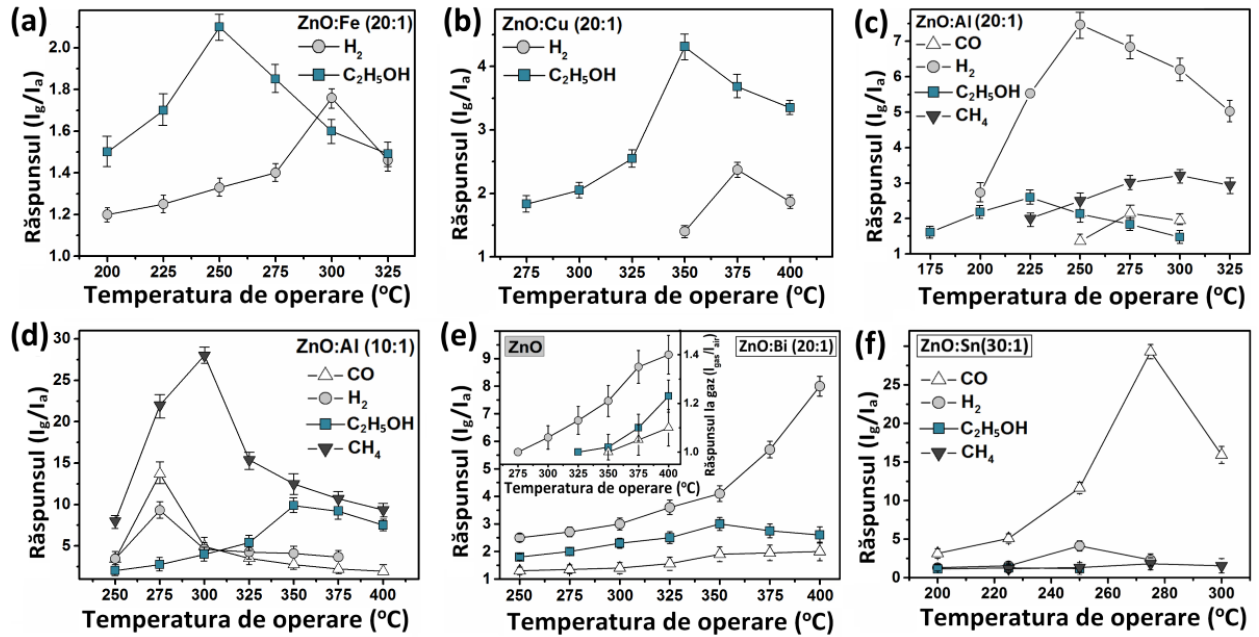
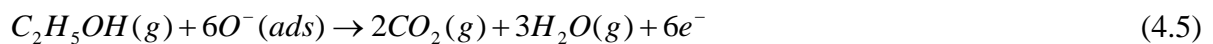


Fig. 4.3. Răspunsul la gaze (100 ppm) la diferite temperaturi de operare pentru rețelele 3-D hibride: (a) ZnO-Fe₂O₃ (ZnO:Fe, cu raportul în masă de 20:1); (b) ZnO-CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 20:1); (c) ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1); (d) ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1); (e) ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1); și ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1) (în insertia din (e) sunt prezentate rezultatele pentru rețelele 3-D de ZnO).

Factorul de selectivitate la vaporii de etanol este de $S_{etanol}/S_{H_2} \approx 3,1$ (0,677 %/ppm), fiind demonstrată o selectivitate excelentă a structurilor hibride de ZnO-CuO la vaporii de etanol. În general, moleculele de etanol (C₂H₅OH) reacționează cu moleculele de oxigen chemoadsorbite pe suprafața ZnO conform ecuației [183]:



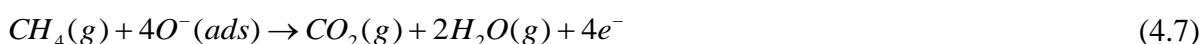
ceea ce conduce la eliberarea electronilor și respectiv la descreșterea rezistenței electrice a oxizilor metalici de tip-*n*. În probele ZnO-CuO cu o concentrație mai mare de CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 10:1) a fost observat un răspuns nesemnificativ de tip-*p* (rezistența electrică crește în urma introducerii gazelor de tip reducător), cu o instabilitate a răspunsului dinamic, ceea ce poate fi explicat prin cantități largi de CuO format pe suprafața ZnO [25]. Datorită mecanismului specific de conducție la suprafața oxizilor metalici de tip-*p*, în cazul dat, răspunsul la gaze este dominat de CuO [13, 115, 155].

În figura 4.3 (c) se poate observa că cel mai mare răspuns al rețelelor 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1) a fost detectat pentru gazul de H₂, $S_{H_2} \sim 7,5$ (0,866 %/ppm) la T_{opt} de 250 °C. Răspunsurile față de gazele de CO, C₂H₅OH și CH₄ sunt de 1,3, 2,1 și 2,5 (0,23, 0,523 și 0,6 %/ppm). Rezultatele experimentale demonstrează selectivitatea înaltă la gazul de H₂ a rețelelor hibride pe bază de ZnO-ZnAl₂O₄ cu T_{opt} de 250 °C. La expunerea materialului sensibil la gazul de H₂, are loc următoarea reacție de suprafață [15, 183]:



Astfel, electronii eliberați vor contribui la descreșterea rezistenței electrice a rețelei de *n*-ZnO [183]. Factorii de selectivitate pentru rețelele 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1) au fost calculați după cum urmează: $S_{H_2}/S_{CH_4} \sim 3$, $S_{H_2}/S_{etanol} \sim 3,6$ și $S_{H_2}/S_{CO} \sim 5,7$.

În figura 4.3 (d) este prezentat răspunsul la gaze ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1). Cel mai mare răspuns a fost obținut pentru gazul de metan, $S_{CH_4} \sim 28$ (0,964 %/ppm) la T_{opt} de 300 °C, în timp ce răspunsurile la gazele de monoxid de carbon, vapori de etanol și hidrogen la aceeași valoare a T_{opt} sunt de 4,95, 4,0 și 4,6. Astfel, prin creșterea concentrației de ZnAl₂O₄, temperatura optimală de detecție a gazului de metan rămâne aceeași, însă se schimbă pentru celelalte gaze testate. Aceste rezultate experimentale demonstrează modificarea selectivității de la gazul de hidrogen pentru probele de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1) la gazul de metan pentru probele de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1), împreună cu creșterea semnificativă a răspunsului la gazul de metan de la 2,5 la 28. Procesul de reacție al moleculelor de metan cu oxigenul chemoadsorbit (*O*⁻) poate fi descris după cum urmează [184]:



Factorii de selectivitate ai rețelelor de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1) la gazul de metan la T_{opt} de 300 °C sunt de $S_{CH_4}/S_{H_2} \sim 6,1$, $S_{CH_4}/S_{etanol} \sim 7$ și $S_{CH_4}/S_{CO} \sim 5,7$.

În figura 4.3 (e) este prezentat răspunsul la gaze al rețelelor 3-D hibride de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1). Se poate observa că la temperatura de operare de 400 °C, rețelele hibride demonstrează o selectivitate excelentă la gazul de hidrogen, cu un răspuns de $S_{H_2} \sim 8$ (0,875 %/ppm), în timp ce răspunsul la gazul de monoxid de carbon și vaporii de etanol la aceeași temperatură de operare este de doar 2 și 2,6 (0,5 și 0,61 %/ppm), respectiv. Se poate observa că aceste valori sunt mai mari în comparație cu valorile pentru rețelele 3-D de ZnO (vezi inserția din figura 4.3 (e)). În cazul probelor date nu s-a observat un răspuns la gazul de metan. Factorii de selectivitate la T_{opt} de 400 °C sunt $S_{H_2}/S_{etanol} \sim 4$ și $S_{H_2}/S_{CO} \sim 3$. Temperatura optimală pentru detectarea vaporilor de etanol este de 350 °C, cu un răspuns de $S_{etanol} \sim 3$ (0,66 %/ppm), în timp ce temperatura optimală de detecție a gazului de monoxid de carbon este, de asemenea, de 400 °C, cu un răspuns de $S_{CO} \sim 2$ (0,5 %/ppm). Pentru probele cu o concentrație mai mare de Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 10:1) au fost observate proprietăți senzoriale inferioare, în comparație cu probele de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1) (vezi figura A2.6 (a,b)). Răspunsul la gaze nu depășește valoarea de 1,5, iar sensibilitatea și selectivitatea la gazul de hidrogen a scăzut considerabil ($S_{H_2} \sim 1,5$, $S_{H_2}/S_{etanol} \sim 1,1$ și $S_{H_2}/S_{CO} \sim 1,2$). Toate probele de ZnO-Bi₂O₃ au demonstrat un răspuns de tip-*p* (descreșterea curentului la expunerea în gaze reducătoare), ceea ce va fi analizat în capitolul cu mecanismele fizico-chimice propuse pentru rețelele hibride.

În figura 4.3 (f) este prezentat răspunsul la gaze ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1), în dependență de temperatura de operare. Cel mai mare răspuns a fost obținut la gazul de monoxid de carbon, $S_{CO} \sim 29,3$ (0,965 %/ppm), la temperatura de operare de 275 °C. Răspunsul față de gazele de hidrogen și metan, la aceeași temperatură de operare, este de 2,3 și 1,8 (0,565 și 0,444 %/ppm). Aceste rezultate demonstrează o selectivitate înaltă a rețelelor hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1) la gazul de CO la T_{opt} de 275 °C. Valoarea T_{opt} pentru hidrogen este de 250 °C, cu un răspuns de $S_{H_2} \sim 4,11$ (0,756 %/ppm), în timp ce pentru vaporii de etanol și gazul de metan valorile T_{opt} sunt de 225 °C și 275 °C, cu un răspuns de $S_{etanol} \sim 1,54$ (0,35 %/ppm) și $S_{CH_4} \sim 1,8$ (0,44 %/ppm), respectiv. Factorii de selectivitate la gazul de CO la T_{opt} de 275 °C sunt $S_{CO}/S_{H_2} \sim 12,7$, $S_{CO}/S_{etanol} \sim 29,3$ și $S_{CO}/S_{CH_4} \sim 16,3$. Similar cu cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-Bi₂O₃, rețelele 3-D hibride de ZnO-Zn₂SnO₄, cu o concentrație mai mare a microparticulelor de Sn (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 15:1), au demonstrat micșorarea răspunsului în comparație cu probele de ZnO:Sn (cu raportul în masă de 30:1) (vezi figura A2.6 (c,d)). Răspunsul la gazul de CO pentru probele de

ZnO:Sn (cu raportul în masă de 15:1) a scăzut aproximativ de trei ori, în comparație cu probele de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în masă de 30:1) ($S_{CO} \sim 9$ față de $S_{CO} \sim 29,3$).

Tabelul 4.1. Parametrii structurilor senzor pe bază de rețele 3-D hibride

Gazul (100 ppm)		CO	H ₂	C ₂ H ₅ OH	CH ₄
ZnO-CuO (20:1) $T_{opt} \approx 350$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	1	1,4	4,3	1
	Sensibilitatea (%/ppm)	0	0,4	3,3	0
	Timpul de răspuns τ_r (s)	-	16,7	3,2	-
	Timpul de recuperare τ_d (s)	-	9,2	2,8	-
ZnO-Fe ₂ O ₃ (20:1) $T_{opt} \approx 250$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	1	1,3	2,2	1
	Sensibilitatea (%/ppm)	0	0,3	1,2	0
	Timpul de răspuns τ_r (s)	-	-	-	-
	Timpul de recuperare τ_d (s)	-	-	-	-
ZnO-ZnAl ₂ O ₄ (20:1) $T_{opt} \approx 250$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	1,3	7,5	2,1	2,5
	Sensibilitatea (%/ppm)	0,3	6,5	1,1	1,5
	Timpul de răspuns τ_r (s)	7,9	4,6	4,8	5,8
	Timpul de recuperare τ_d (s)	5,0	3,6	4,3	6,2
ZnO-ZnAl ₂ O ₄ (20:1) $T_{opt} \approx 300$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	5,0	4,6	4,0	28,0
	Sensibilitatea (%/ppm)	4,0	3,6	3,0	27,0
	Timpul de răspuns τ_r (s)	22,5	8,3	3,4	17,8
	Timpul de recuperare τ_d (s)	25,8	34,6	2,1	21,0
ZnO-Bi ₂ O ₃ (20:1) $T_{opt} \approx 400$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	2,00	8,0	2,6	-
	Sensibilitatea (%/ppm)	1,00	7,0	1,6	-
	Timpul de răspuns τ_r (s)	4,10	5,3	5,1	-
	Timpul de recuperare τ_d (s)	2,78	3,9	3,4	-
ZnO-Zn ₂ SnO ₄ (30:1) $T_{opt} \approx 275$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	29,3	2,3	-	1,8
	Sensibilitatea (%/ppm)	28,3	1,3	-	0,8
	Timpul de răspuns τ_r (s)	22,7	5,0	-	6,1
	Timpul de recuperare τ_d (s)	25,6	4,2	-	6,5
ZnO-Zn ₂ SnO ₄ (15:1) $T_{opt} \approx 275$ °C	Răspunsul (I_a/I_g)	9,0	2,8	-	2,1
	Sensibilitatea (%/ppm)	8,0	1,8	-	1,1
	Timpul de răspuns τ_r (s)	44,5	16,5	-	19,3
	Timpul de recuperare τ_d (s)	78,3	24,2	-	31,5

Rezultatele cercetărilor la gaze ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z sunt prezentate în [figura 4.4](#) și [tabelul 4.1](#), cu indicarea temperaturii optime de operare și a valorii sensibilității. Se pot observa diferențele evidente în selectivitate a probelor în dependență de tipul și cantitatea microparticulelor adăugate. Astfel, probele de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1) sunt selective la gazul de hidrogen, probele de ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1) sunt selective la gazul de metan, iar probele de ZnO-CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 20:1) sunt selective la vaporii de etanol. Probele de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în masă de 20:1) au demonstrat o selectivitate excelentă la gazul de hidrogen la temperatura de operare de 400 °C, precum și rețelele 3-D de ZnO [15], dar cu o creștere considerabilă a răspunsului. În cazul rețelelor hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ s-a demonstrat o selectivitate excelentă la gazul de CO, în special pentru probele cu o concentrație mai mică a

microparticulelor de Sn. În toate cazurile, adăugarea unei cantități relativ mari de microparticule metalice în rețelele 3-D de ZnO (cu raportul în masă de 10:1 în cazurile ZnO:Cu, ZnO:Bi, ZnO:Sn și ZnO:Fe) a condus la o descreștere considerabilă a răspunsului la gazele aplicate. Rezultatele obținute deschid noi posibilități pentru dezvoltarea tehnologiilor de control/inducere a răspunsului la gaz al rețelelor 3-D ultra-poroase de ZnO prin adăugarea Me_xO_y sau $Zn_xMe_yO_z$ (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn).

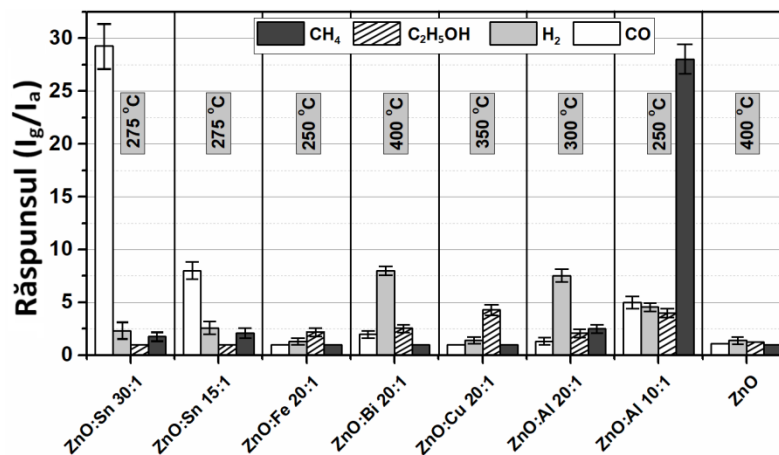


Fig. 4.4. Răspunsul la gaze al rețelelor 3-D hibride de ZnO- Me_xO_y și ZnO- $Zn_xMe_yO_z$ (Me = Fe, Cu, Al, Bi sau Sn) la vaporii de etanol (C_2H_5OH), CO, H_2 și CH_4 gazos (cu o concentrație de 100 ppm) la diferite temperaturi de operare.

În aceste studii s-au obținut cinci tipuri de materiale sensibile în baza rețelelor 3-D ultra-poroase de ZnO cu un potențial excelent de detectare a gazelor reducătoare, cu scopul dezvoltării senzorilor selectivi pentru detectarea a patru gaze utilizate cel mai frecvent în industrie, în sistemele biomedicale și de combustie, în controlul calității alimentelor, în industria automobilelor etc. [96, 134]. Avantajele principale ale rețelelor 3-D hibride elaborate constau în porozitatea înaltă și proprietățile de anti-aglomerare, care facilitează difuzia moleculelor de gaze în materialul sensibil (ceea ce conduce la un răspuns mai înalt și mai rapid), precum și posibilitate de modificare rațională a selectivității senzorilor [96, 134].

În literatura de specialitate este pe larg acceptată ideea că mecanismul de difuzie al moleculelor de gaze printr-un material poros depinde de mărimea porilor [182, 185-187]. Astfel că odată cu mărirea dimensiunii porilor, mecanismele dominante sunt difuzia de suprafață (pentru pori relativ mici), difuzia Knudsen și difuzia moleculară (pentru pori relativ mari) [182, 187]. Difuzia Knudsen predomină în cazul porilor cu diametrul de 1 – 100 nm, adică în materialele numite mezoporoase [182, 185, 186]. Constanta de difuzie Knudsen (D_K) este

determinată de temperatură (T), raza porilor (r) și masa moleculară (M) a gazului de difuzie [182]:

$$D_K = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (4.8)$$

Totuși în cazul rețelelor ultra-poroase 3-D de ZnO, dimensiunea porilor este în regiunea micrometrilor, ceea ce permite o difuzie moleculară mai rapidă spre interiorul întregului strat sensibil. Astfel, întregul material 3-D sensibil intră în reacție cu moleculele de gaze introduse ceea ce rezultă într-o sensibilitate mai mare și un răspuns mai rapid [15, 187].

Pentru a determina rapiditatea senzorilor au fost calculați timpii de răspuns și de recuperare, care sunt definiți ca timpi necesari de a obține 90% din răspunsul total și de a recupera 90% din răspuns. Datele au fost calculate din răspunsul dinamic al rețelelor 3-D hibride de ZnO cu Me_xO_y și $Zn_xMe_yO_z$ ($Me = Fe, Cu, Al, Bi$ sau Sn), la temperatura de operare optimală (vezi figura 4.5). Valorile calculate sunt prezentate în tabelul 4.1. În toate cazurile se poate observa că mărirea concentrației de microparticule metalice adăugate în rețelele 3-D conduce la majorarea valorilor timpilor de răspuns și de recuperare. Dependența răspunsului materialelor testate față de concentrația de gaz a fost, de asemenea, măsurat prin variația concentrației de gaz care a fost introdus în camera de testare. Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 4.5 (f) (în formă logratimică pe ambele axe). Pantele dependențelor (β) din figura 4.5 (f) au fost determinate pentru fiecare caz aparte. Din figura 4.5 (f) au fost estimate și valorile limită (LDL) care pot fi detectate de aceste materiale, utilizând ca criteriu răspunsul minim de $I_g/I_a > 1,2$. Rezultatele calculelor sunt următoarele: LDL_{etanol} (ZnO-CuO, 20:1) ≈ 4 ppm, LDL_{H_2} (ZnO-ZnAl₂O₄, 20:1) ≈ 1 ppm; LDL_{CH_4} (ZnO-ZnAl₂O₄, 10:1) $\approx 0,7$ ppm; LDL_{H_2} (ZnO-Bi₂O₃, 20:1) $\approx 0,65$ ppm; LDL_{CO} (ZnO-Zn₂SnO₄, 30:1) $\approx 0,25$ ppm.

În continuare sunt propuse și prezentate mecanismele fizico-chimice de sesizare a moleculelor de gaze ale materialelor hibride elaborate în lucrarea dată. Trebuie de menționat că tratamentul termic în aer la 1150 °C, timp de 5 ore, rezultă într-o interconectare mai bună între tetrapozii de ZnO și oxidarea completă a microparticulelor de metale adăugate în rețeaua 3-D. În cazul dat, heterojuncțiunile formate de ZnO cu fazele secundare de Me_xO_y și/sau $Zn_xMe_yO_z$ joacă un rol important în mecanismul de sesizare al rețelelor 3-D hibride [25]. Formarea heterojuncțiunilor pentru aplicațiile de detectare a gazelor se cunoaște a fi o strategie importantă pentru mărirea considerabilă a performanței senzorilor, precum și modificarea eficiență și rațională a selectivității [13, 115, 155]. Totuși, în cazul cercetat în lucrare, dimensiunile tetrapozilor de ZnO sunt relativ mari (10 – 100 μm), ceea ce poate explica sensibilitatea relativ joasă a rețelelor 3-D de ZnO (vezi figura 4.5) [134]. Calcularea aproximativă a grosimii regiunii

epuizate de electroni în ZnO este de 20 – 50 nm [9, 41]. Astfel, modularea locală a regiunii epuizate de electroni a ZnO, prin funcționalizarea suprafeței cu alți oxizi (Me_xO_y sau $Zn_xMe_yO_z$), nu poate fi cauza îmbunătățirii performanței senzorilor.

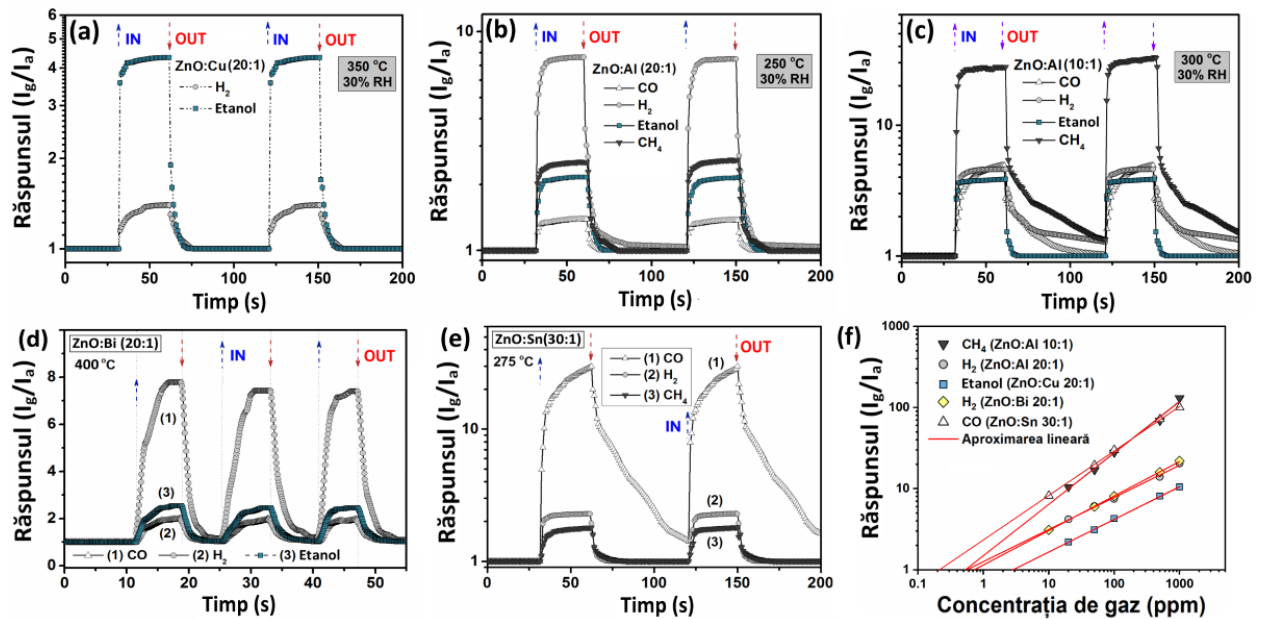


Fig. 4.5. Răspunsul dinamic la gazele testate ale probelor de: (a) ZnO-CuO (ZnO:Cu - 20:1) la T_{opt} de 350 °C; (b) ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al - 20:1) la T_{opt} de 250 °C; (c) ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al - 10:1) la T_{opt} de 300 °C; (d) ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi - 20:1) la T_{opt} de 400 °C; și (e) ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn - 30:1) la T_{opt} de 275 °C. (f) Răspunsul în dependență de concentrația gazului pentru ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al - 10:1), ZnO-ZnAl₂O₄ (ZnO:Al - 20:1), ZnO-CuO (ZnO:Cu - 20:1), ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi - 10:1) și ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn - 30:1).

În baza cercetărilor anterioare [25] se pot face concluzii că fazele secundare de Me_xO_y și $Zn_xMe_yO_z$ sunt distribuite relativ aleatoriu prin rețelele de ZnO, formând heterojuncțiuni multiple de tip *p-n*, în cazul ZnO-CuO și ZnO-Bi₂O₃, precum și a celor de tip *n-n*, în cazurile ZnO-ZnAl₂O₄, ZnO-Zn₂SnO₄ și ZnO-Fe₂O₃. Benzile energetice ale heterojuncțiunilor formate în echilibru termodinamic sunt propuse în baza datelor din literatura de specialitate (vezi mai multe detalii în lucrările [96, 134]) și prezentate în figura A2.7. Heterojuncțiunile de tipul II sunt extrem de eficiente pentru separarea perechilor electron-gol [188]. Barierele de potențial formate în rezultatul adăugării Me_xO_y sau $Zn_xMe_yO_z$ la interfața materialelor cercetate mărește semnificativ rezistența materialului sensibil, ceea ce a fost deja demonstrat prin măsurarea parametrilor electrici [25], fiind în concordanță și cu rezultatele din literatură [188]. Astfel, proprietățile îmbunătățite ale rețelelor 3-D hibride elaborate pot fi asociate cu modularea

adițională a barierelor de potențial, formate de heterojoncțiunile de tip $n-n$ sau $n-p$, în timpul adsorbției și desorbției moleculelor de gaze la suprafață (vezi figura 4.6) [28, 93, 183].

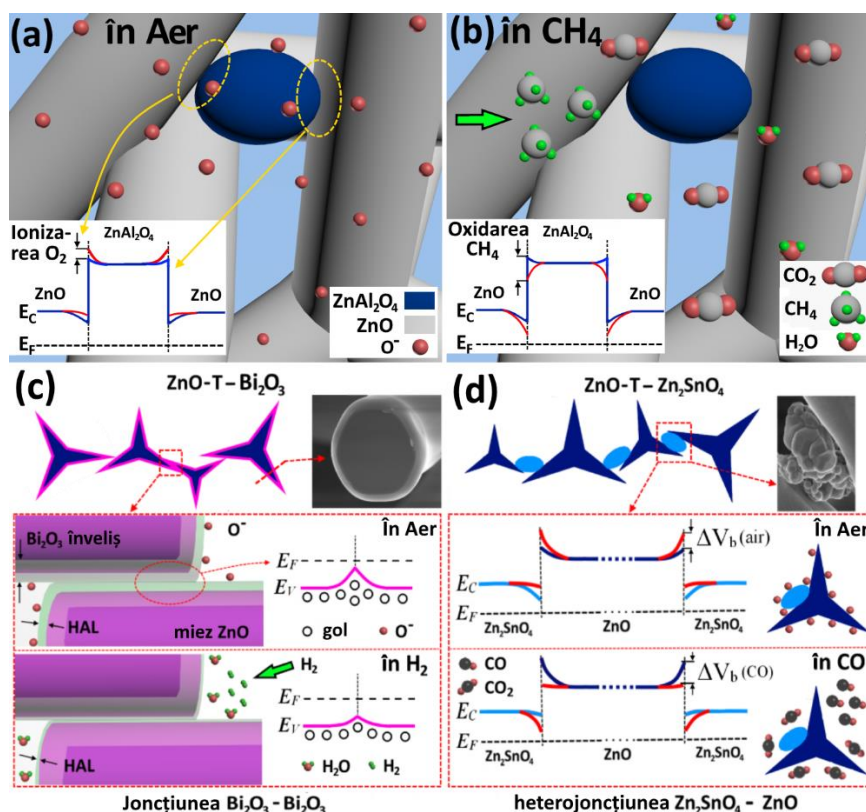


Fig. 4.6. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a gazelor de către rețelele hibride de ZnO-ZnAl₂O₄: (a) la expunerea în aer; (b) la introducerea moleculelor de CH₄.

Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a gazelor de către rețelele hibride de:

(c) ZnO-Bi₂O₃ și (d) ZnO- Zn₂SnO₄.

La expunerea rețelilor 3-D hibride de ZnO-Me_xO_y sau ZnO-Zn_xMe_yO_z în aer, moleculele de oxigen vor difuza rapid prin întreaga rețea ultra-poroasă și se vor adsorbi la suprafața ambelor materiale (ZnO și Me_xO_y/Zn_xMe_yO_z), prin captarea electronilor liberi din oxizi, rezultând în formarea barierelor de potențial între brațele tetrapozilor de ZnO și între heterojoncțiuni (vezi figura 4.6 (a)) [28, 93, 183]. Aceasta va conduce la micșorarea curentului electric care curge prin structura senzor. La introducerea moleculelor de gaze reducătoare, acestea vor interacționa cu ionii de oxigen adsorbiți pe suprafața oxizilor metalici și electronii vor fi eliberați (vezi ecuațiile (4.4-4.6)) [28, 93, 183]. Astfel se vor micșora înălțimile barierelor de potențial (vezi figura 4.6 (b)). Performanța joasă ale probelor de ZnO-CuO cu o concentrație mare de CuO (ZnO:Cu, cu raportul în masă de 10:1) poate fi explicată prin formarea unei concentrații mari de aglomerații de microstructuri [25], ceea ce produce o descreștere considerabilă în porozitate și a raportului suprafață-volum (vezi figura A2.1 (d,e)). Totuși, utilizând conceptul barierelor de

potențial formate adițional între heterojoncțiuni, nu se poate explica modificarea în selectivitate a rețelelor hibride. Rețelele 3-D de ZnO au demonstrat o selectivitate mai mare la gazul de hidrogen, ceea ce este în concordanță cu rapoartele anterioare [15].

Cauzele principale ale modificării selectivităților rețelelor hibride pot fi proprietățile catalitice ale fazelor oxidice secundare formate ($\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$) în urma tratamentului termic. Oxizii de Fe și Cu se cunosc a fi catalizatori excelenți pentru oxidarea compușilor organici volatili (COV), în particular, al vaporilor de etanol [155]. Aceasta poate explica selectivitatea înaltă a probelor de ZnO-CuO și a ZnO-Fe₂O₃ față de vaporii de etanol. În cazul rețelelor 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄, concentrația mai mică a microstructurilor de ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 20:1) rezultă doar în mărirea sensibilității la gazul de H₂, în timp ce mărirea concentrației de ZnAl₂O₄ (ZnO:Al, cu raportul în masă de 10:1) induce modificarea selectivității de la H₂ la CH₄ gazos. Astfel, putem conchide că concentrația mică de ZnAl₂O₄ doar mărește sensibilitatea față de gazul de hidrogen prin crearea barierelor de potențial adiționale, în timp ce concentrația mai mare de ZnAl₂O₄ induce mai multe reacții catalitice accentuate pentru oxidarea moleculelor de CH₄. Mai mult ca atât, suprafața neregulată a tetrapozilor individuali, rezultantă în urma mixării cu microparticulele de metal și a tratamentului termic la 1150 °C, timp de 5 ore, promovează o arie mai mare a materialului sensibil la același volum, ceea ce conduce la o densitate mai mare a speciilor de oxigen adsorbite, rezultând într-o sensibilitate mai mare.

ZnAl₂O₄ se cunoaște a fi un material catalitic cu o bandă interzisă de 3,8 eV [189] și cu o stabilitate termică și chimică bună [189]. Gazul de CH₄ este o hidrocarbură combustibilă care este foarte dificil de oxidat [189]. Rezultatele recente au demonstrat proprietatea catalitică excelentă a compușilor de Ru/ZnAl₂O₄ pentru oxidarea completă a gazului de CH₄ [189]. Prin urmare, selectivitatea înaltă a heterojoncțiunilor de ZnAl₂O₄-ZnO poate fi rezultatul anume a acestor proprietăți catalitice de a oxida eficient moleculele de CH₄.

Din măsurările complexe efectuate mai sus se pot formula următoarele precizări: (i) *p*-Bi₂O₃ este bine dispersat pe suprafața ZnO, formând homojoncțiuni de tip *p-p* între brațele tetrapozilor, rezultând într-un răspuns de tip-*p*; (ii) microstructurile de *n*-Zn₂SnO₄ formează heterojoncțiuni adiționale de tip Zn₂SnO₄-ZnO, care contribuie la îmbunătățirea proprietăților senzoriale [190]. În figura 4.6 (c) este prezentat schematic mecanismul fizico-chimic de sesizare a gazelor de către rețele 3-D hibride de ZnO-Bi₂O₃. Datorită stratului relativ gros de Bi₂O₃ (300-400 nm) pe suprafața ZnO (vezi figura A2.2 (b)), conducția electrică va avea loc în mare parte la suprafață, adică prin stratul îmbogățit de goluri (HAL), creat pe suprafața stratului de Bi₂O₃, în urma adsorbției moleculelor de oxigen, în timp ce heterojoncțiunile de tip Bi₂O₃/ZnO nu participă la reacțiile de suprafață [13, 111, 115]. Acest fenomen este caracteristic oxizilor

metalici cu conducție electrică de tip-*p*, iar mecanismul specific de sesizare a fost deja propus [13, 111, 115]. Deoarece modularea barierelor de potențial este exclusă, precum are loc în cazul oxizilor metalici de tip-*n*, modularea lățimii HAL este responsabilă pentru variația rezistenței electrice a structurii senzor în urma introducerii gazelor de test (vezi figura 4.6 (c)) [13, 111, 115]. La expunerea în aer, atomii de oxigen se vor adsorbi pe suprafața stratului de Bi₂O₃ (vezi figura 4.6 (c)), care va crea regiunea HAL ($\frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrow O^-(ads) + h^+$) [12], cu o rezistență electrică relativ mai mică în comparație cu cea a miezului de ZnO. Astfel, curentul electric va curge în mare parte prin regiunea HAL, creată la interfața Bi₂O₃/ZnO. Odată cu introducerea gazului de H₂, va avea loc oxidarea acestora ($H_2(g) + O^-(ads) + h^+ \rightarrow H_2O(g)$) [13], iar datorită eliberării electronilor regiunea HAL se va îngusta (vezi figura 4.6 (c)). În consecință, curentul prin regiunea HAL va scădea în conformitate cu rezultatele obținute (vezi figura A2.6 (b)). Structurile de Bi₂O₃ (cu conductibilitate electrică de tip-*p*), precum și materialele compozite în baza lor, nu au fost cercetate în calitate de senzori de gaze așa intens precum cele de ZnO și SnO₂ și doar câteva rezultate despre proprietățile senzoriale la gaze au fost prezentate [183, 191]. În câteva lucrări a fost prezentat un răspuns înalt și selectiv la gazul de H₂ la temperaturi de operare relative înalte [191, 192], ceea ce susține observațiile privind proprietățile îmbunătățite ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-Bi₂O₃, în comparație cu ZnO.

În cazul rețelelor hibride de ZnO-Zn₂SnO₄, proprietățile îmbunătățite pentru detectarea gazului de CO pot fi explicate după cum urmează. Datorită heterojuncțiilor de Zn₂SnO₄/ZnO formate adițional în rețeaua 3-D vor apărea mai multe bariere de potențial care vor conduce la o modulare a rezistenței electrice mult mai eficientă în urma expunerii la gazele testate (vezi figura A2.7 (e)). Astfel, în procesul de sesizare pot fi implicate două mecanisme majore, și anume modularea barierelor de potențial între ZnO și ale celor de la interfața Zn₂SnO₄/ZnO (mecanism de sesizare bi-funcțional (vezi figura 4.6 (d)) [190]. Bariera de potențial formată la expunerea în aer V_b (aer) se referă la chemosorbția moleculelor de oxigen pe suprafața ZnO (vezi figura 4.6 (d)). La introducerea gazului de CO va avea loc oxidarea acestora ($CO(g) + O^-(ads) \rightarrow CO_2(g) + e^-$) [93] și scăderea barierei de potențial datorită electronilor eliberați (V_b (CO), vezi figura 4.6 (d)). Aceasta va conduce la o modulare mai mare a rezistenței electrice a rețelelor [30, 190, 192]. Îmbunătățirea selectivității probelor de ZnO la gazul de CO poate fi explicată în baza rezultatelor deja existente, și anume a proprietăților senzoriale ale altor senzori pe bază de Zn₂SnO₄-ZnO, care, de asemenea, au demonstrat o selectivitate înaltă la gazul de CO [191, 193]. Totuși, o densitate mai mare a microparticulelor de Zn₂SnO₄ în rețelele 3-D

de ZnO descrește porozitatea lor (vezi figura A2.2 (d)), ceea ce conduce la un răspuns mai mic, dar se menține aceeași selectivitate (ceea ce a fost observat din rezultatele experimentale).

Pentru a susține datele experimentale obținute în baza rețelelor hibride ($\text{ZnO-Me}_x\text{O}_y$ și $\text{ZnO-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_z$) au fost efectuate și simulări computerizate de tip DFT, folosindu-se aceleași metode și modele deja descrise în subcapitolul 2.4. S-a simulat interacțiunea rețelelor hibride cu moleculele de gaz testate (hidrogen, etanol, monoxid de carbon și metan). Pentru simularea suprafeței $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ de pe suprafața celulei de ZnO au fost înlocuiți 3 atomi de Zn (cu valența 2+) cu 3 atomi de Fe (cu valența 3+) [134]. În cazul ZnO-CuO , pe suprafața ZnO:Cu (0 0 0 1) a fost înlocuit un atom de Zn cu un atom de Cu (cu valența 2+), iar în cazul $\text{ZnO-ZnAl}_2\text{O}_4$ pe suprafața $\text{Al}_2\text{O}_4:\text{ZnO}$ (0 0 0 1) au fost înlocuiți 2 atomi de Zn cu un atom de Al (cu valența 3+). Cea mai stabilă configurație pentru suprafețele $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (0 0 0 1) a fost observată în cazul înlocuirii a doi atomi de Zn cu un atom de Bi de pe stratul superior și un atom de Zn cu un atom de Bi de pe al doilea strat [96]. În cazul suprafeței $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{ZnO}$ (0 0 0 1), au fost înlocuiți doi atomi de Zn cu un atom de Sn, care se leagă cu un atom de O din primul strat și care formează respectiv o vacanță de Zn [96]. Energia de adsorbție a moleculelor a fost calculată conform ecuație (3.6). În cazul dat, simulările computaționale ajută la: (i) imitarea rețelelor hibride cercetate, utilizând modelele de suprafață; (ii) identificarea structurilor hibride cu cea mai stabilă configurație; (iii) elucidarea interacțiunii moleculelor de gaz cu suprafețele dopate și modificate ale nano-materialelor cercetate experimental, precum și natura/puterea legăturilor lor la interfață [134]. Astfel, calculele DFT din această lucrare ajută la elucidarea mecanismelor fundamentale de interacțiune a nano-materialelor hibride cu moleculele de gaz, care sunt relevante pentru înțelegerea proceselor de suprafață în condiții de reacție.

În cazul suprafețelor de ZnO (0 0 0 1) dopate cu Fe_2O_3 s-a observat că interacțiunea cu moleculele de H_2 conduce la disocierea acesteia, urmată de atașarea ulterioară cu un atom de oxigen din rețea, formând o moleculă de apă. Energia eliberată, în cazul dat, a fost calculată la o valoare de 308.8 kJ/mol, demonstrându-se o reacție exotermică [134]. În cazul interacțiunii cu moleculele de CO s-a observat că atomul de C se leagă de atomul de Fe, precum și poate avea legături cu O de suprafață, formând molecule de CO_2 . În cazul dat, energia de legătură este de - 196,9 kJ/mol. În cazul interacțiunii cu moleculele de etanol, energia de legătură este de - 143,5 kJ/mol. Astfel se poate observa că cea mai mică energie de legătură în cazul suprafeței $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (0 0 0 1) s-a calculat la interacțiunea cu moleculele de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ceea ce poate explica selectivitatea înaltă a rețelelor hibride de $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ la vapori de etanol, observată experimental în comparație cu alte gaze testate [134].

În cazul CuO:ZnO (0 0 0 1), interacțiunea cu moleculele de hidrogen, cu monoxidul de carbon și cu etanolul rezultă într-o energie de legătură de $-181,8$ kJ/mol, $151,7$ kJ/mol și $107,5$ kJ/mol [134]. În cazul dat se observă o energie de legătură cu moleculele de etanol mai mică, în comparație cu Fe₂O₃/ZnO (0 0 0 1), ceea ce ar putea explica și răspunsul mai mare la vaporii de etanol al rețelelor de ZnO-CuO, în comparație cu ZnO-Fe₂O₃ [134]. Modelul suprafeței Al₂O₄:ZnO (0 0 0 1) la interacțiunea cu moleculele de hidrogen, cu monoxidul de carbon, cu metanul și cu etanolul a demonstrat o energie de legătură egală cu $-388,8$ kJ/mol, $383,5$ kJ/mol, $-34,2$ kJ/mol și $418,5$ kJ/mol [134]. Rezultatele calculate, la fel, pot explica selectivitatea mai înaltă a rețelelor ZnO-ZnAl₂O₄ la gazul de metan, observate experimental, și anume datorită unei energii de legătură mai mici cu moleculele de CH₄ [134].

La fel ca în modelele suprafețelor de CuO:ZnO (0 0 0 1) și Fe₂O₃:ZnO (0 0 0 1), molecula de hidrogen disociază și formează o moleculă de apă pe suprafața Bi₂O₃:ZnO (0 0 0 1). În cazul dat, energia de legătură la interacțiunea cu moleculele de hidrogen este de $173,8$ kJ/mol, iar nivelul Fermi este modificat cu $-0,512$ eV de la valoarea de $-1,757$ eV, din cauza transferului semnificativ de sarcină [96]. În cazul interacțiunii cu molecula de CO modificarea în nivelul Fermi este mai mică, și anume de $0,44$ eV, iar transferul de sarcină este de $0,09 e^-$ [96]. Suprafața Zn₂SnO₄:ZnO (0 0 0 1) a demonstrat o energie eliberată de $-97,2$ kJ/mol la interacțiunea cu moleculele de CO, în timp ce la interacțiunea cu moleculele de H₂, energia este de $101,2$ kJ/mol. Nivelul Fermi este modificat de la valoarea de $-2,220$ eV până la $-2,419$ eV și până la $-1,783$ eV, la interacțiunea cu molecula de H₂ și CO [96]. Astfel, în cazul interacțiunii cu molecula de CO are loc un transfer de sarcină mai mare, în comparație cu molecula de H₂, ceea ce ar putea explica selectivitatea mai înaltă a rețelelor de ZnO-Zn₂SnO₄ la gazul de CO, observat experimental.

În comparație cu alte rezultate ale senzorilor de gaze fabricați în baza rețelelor 3-D de ZnO (vezi tabelul A2.1), materialele sensibile la gaze, menționate în lucrarea dată, au demonstrat timpi de răspuns și de recuperare mai mici. În general, rapiditatea înaltă a rețelelor de tetrapozi poate fi explicată în baza proprietăților de anti-aglomerare, care rezultă într-o porozitate ultra-înaltă, cu o difuzie rapidă a moleculelor de gaz, precum a fost deja menționat [15]. De asemenea, rapiditatea îmbunătățită poate fi explicată datorită proprietăților catalitice ale materialelor adăugate (Me_xO_y și Zn_xMe_yO_z) în rețeaua 3-D de ZnO. Timpii de răspuns și de recuperare depind mult de reacțiile de la suprafață, care, la rândul lor, depind de difuzia/adsorbția/ionizarea moleculelor de oxigen și oxidarea moleculelor de gaz care sunt introduse în camera de testare [188]. Astfel, adăugarea materialelor catalitice pot accelera reacțiile respective, ceea ce conduce la obținerea unor timpi de răspuns/recuperare mai mici.

4.3. Rețele 3-D hibride în baza oxidului de zinc-nanotuburi de carbon (ZnO-CNT) pentru detectarea selectivă a NH₃

Dispozitivele pe baza nanomaterialelor din carbon, precum nanotuburile și grafenul, au demonstrat proprietăți senzoriale excepționale în cazul detectării moleculelor de gaze la temperatura camerei, în particular a amoniacului (NH₃) și NO₂ gazos [194]. Astfel, aceste rezultate au servit drept motivare pentru formarea rețelelor hibride pe baza de ZnO și a nanotuburilor de carbon. În subcapitolul dat sunt prezentate proprietățile senzoriale ale structurilor pe bază de ZnO-CNT, elaborate de către echipa profesorului Adelung de la Universitatea din Kiel, Germania, iar rezultatele au fost publicate în lucrările proprii, care au tenență cu subiectul tezei [195, 196].

În figura 4.7 (a-c) sunt prezentate imaginile SEM ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-CNT cu diferite concentrații de CNT, precum 0,8 wt% (a), 2,0 wt% (b) și 4,0 wt% (c). Diametrul nanotuburilor de carbon este de 15 – 50 nm. Concentrația de CNT în rețelele 3-D de ZnO poate fi ușor reglată prin folosirea unei soluții cu o concentrație mai mare de CNT sau de a repeta de mai multe ori pașii tehnologici deja descriși (vezi figura 4.7 (a-c)). Soluția apoasă de CNT, infiltrată, pătrunde prin întreaga rețea 3-D, formând un strat omogen datorită caracterului hidrofil și porozității înalte al rețelelor de ZnO [195, 196]. La concentrații mari de CNT s-a observat formarea CNT încâlcite împrejurul tetrapozilor de ZnO.

Este necesar de menționat faptul că procesul de infiltrare a CNT nu produce modificări în morfologia rețelelor de ZnO, chiar și la concentrații mari de 4,0 wt% CNT (vezi figura 4.7 (c)). Se pot observa doar aglomerații mici ale CNT (vezi figura 4.7 (c)). Astfel, nanotuburile de carbon pot fi eficient infiltrate în rețelele 3-D poroase de ZnO (porozitatea de ~ 93%) cu dimensiuni la scară de cm³ [97]. În urma infiltrării cu CNT a rețelelor de ZnO nu s-a observat modificări esențiale în porozitate. De exemplu, în cazul probelor cu concentrația de 4,0 wt% CNT, porozitatea este de 92,7%. Astfel, modificarea porozității cu infiltrarea CNT este neglijabilă, ceea ce este foarte important pentru aplicațiile senzoriale de detectare a moleculelor de gaze și pentru compararea datelor.

În figura 4.7 (d) este prezentat răspunsul dinamic a rețelelor hibride ZnO-CNT față de 100 ppm de NH₃ la temperatura camerei (0,0, 0,8, 2,0 și 4,0 wt%, notate în continuare ca ZnO, ZnO-CNT0.8, ZnO-CNT2.0 și ZnO-CNT4.0). În comparație cu răspunsul rețelelor de ZnO a fost observată o creștere în răspuns cu aproape un ordin, și anume de la 37,5 (0,973 %/ppm) până la 330 (0,996 %/ppm), pentru probele cu CNT de 2,0 wt%. Creșterea în continuare a concentrației de CNT până la 4,0 wt% a rezultat în scăderea răspunsului până la ~111 (0,990 %/ppm), ceea ce este totuși mai mare decât răspunsul pentru probele de ZnO fără nanotuburi de carbon.

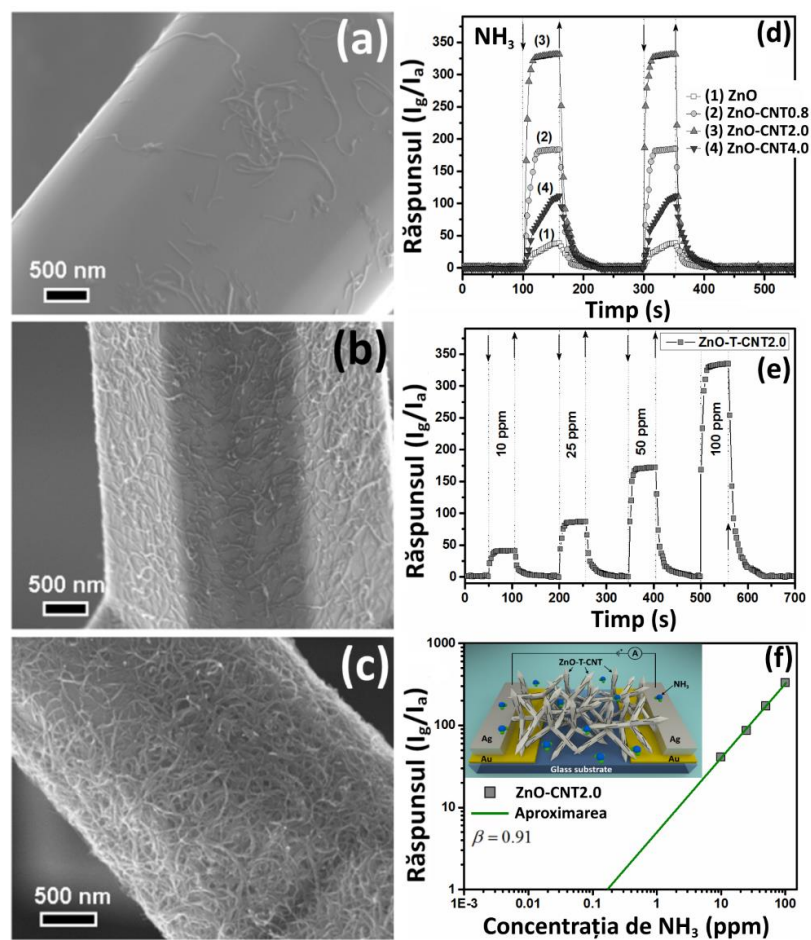


Fig. 4.7. Imaginile SEM ale rețelelor 3-D hibride de ZnO-CNT: (a) 0,8 wt%; (b) 2,0 wt%; (c) 4,0 wt% [196]. (d) Răspunsul dinamic față de NH₃ (100 ppm) pentru rețelele cu diferite concentrații de CNT: 0,0; 0,8; 2,0; 4,0 wt %. (e) Răspunsul dinamic și (f) dependența răspunsului la gaz față de diferite concentrații ale NH₃ pentru rețelele 3-D de ZnO-CNT2.0 (2,0 wt% CNTs) (în inserție este prezentată structura senzor în baza ZnO-CNT).

Descreșterea în răspuns, în cazul structurilor 3-D cu concentrația de 4,0 wt% a CNT, poate fi explicată în baza unui număr mai mare de CNT, care încep a diminua mecanismul de sesizare prin formarea căilor de conducție directă a curentului electric și eliminarea mecanismului de sesizare în baza modulării barierelor de potențial (șuntarea barierelor de potențial între tetrapozii de ZnO [91]). Răspunsul față de gaze al rețelelor de CNT este prezentat în figura A2.8 (a,b) [97]. În cazul dat a fost observat un răspuns de tip-*p* la NH₃ și H₂, caracteristic pentru nanomaterialele pe baza carbonului [194]. De asemenea, rețelele au fost măsurate și la 1000 ppm de vapori de etanol, 10 000 ppm de H₂, 10 000 ppm de CH₄, 10 000 ppm de CO₂ și 1000 ppm de vapori de acetonă, iar rezultatele sunt prezentate în figura A2.8 (c). Pentru gazele date nu a fost observat nici un răspuns mai mare de 3, demonstrându-se o selectivitate bună la NH₃ la temperatura

camerei. Factorii de selectivitate calculați pentru ZnO-CNTs cu 2,0 wt% CNTs sunt precum urmează: $S_{\text{NH}_3}/S_{\text{etanol}} \sim 200$, $S_{\text{NH}_3}/S_{\text{H}_2} \sim 290$, $S_{\text{NH}_3}/S_{\text{CH}_4} \sim 300$, $S_{\text{NH}_3}/S_{\text{CO}_2} \sim 300$ și $S_{\text{NH}_3}/S_{\text{acetona}} \sim 180$. Senzorii pe baza structurilor de ZnO-CNT2.0 au fost mășurați la diferite concentrații de NH_3 (vezi figura 4.7 (e)), și anume la 10, 25, 50 și 100 ppm. Răspunsul corespunzător este de 41, 86, 171 și 330. Răspunsul la gaz față de concentrația de NH_3 este prezentat în figura 4.7 (f) sub formă logaritmică. Limita de detecție pentru NH_3 a fost estimată din figura 4.7 (f), fiind de ~ 200 ppb. Ilustrarea schematică a structurii senzor este prezentată în insertia din figura 4.7 (f). În figura A2.8 (d) este prezentată stabilitatea în timp a senzorilor pe bază de ZnO și ZnO-CNT2.0, măsurată față de 100 ppm de NH_3 . Ambele rețele 3-D au demonstrat o stabilitate bună timp de 30 de zile, ceea ce este foarte important pentru aplicațiile practice.

Detectarea moleculelor de amoniac de către ZnO la temperatura camerei poate fi explicată prin: (i) energie mică de ionizare (10,18 eV) și diametrul cinetic mic (0,36 nm) al moleculelor de NH_3 , în comparație cu alți vapori [197], precum și datorită abilității înalte de donare a electronilor de conducție; (ii) contribuția cationilor de NH_4^+ , care pot conduce la o creștere considerabilă a conductibilității electrice [198]. Luând în considerare că mecanismul fizico-chimic de detectare a gazelor de către nanotuburile de carbon încă se studiază în literatură de specialitate, se poate presupune că mărirea în răspuns la NH_3 , în cazul probelor cercetate de ZnO-CNT se bazează pe conductibilitatea electrică înaltă a nanotuburilor de carbon, care sporește transferul de electroni. Ca rezultat, adsorbția/desorbția moleculelor de oxigen și oxidarea moleculelor de NH_3 se accelerează, astfel se îmbunătățește performanța senzor ale rețelelor 3-D hibride [194]. La introducerea moleculelor de NH_3 , acestea se vor oxida și vor elibera electroni către ZnO după cum urmează [199]:



Ca rezultat, regiunea epuizată de electroni se îngustează, ceea ce va duce la scăderea barierelor de potențial (qV_{s2}) la originea de interconectare a brațelor tetrapodului și creșterea curentului electric prin rețeaua 3-D (vezi figura 4.8 (a,b)). În acest caz, răspunsul la gaz depinde, în mare parte, de modularea barierilor de potențial $q\Delta V_s = qV_{s1} - qV_{s2}$ [15]. Prin adăugarea CNT pe suprafața ZnO, se va forma un contact Ohmic între n -ZnO cu lucrul de ieșire al electronilor mai mare (5,1 – 5,4 eV [200]) și CNT cu lucrul de ieșire a electronilor mai mic (4,7 – 4,9 eV [201]). Aceasta va permite un transfer liber al electronilor din ZnO către CNT și vice-versa, în dependență de tipul moleculelor de gaz oxidate la suprafață [202]. Considerând că CNT pot adsorbi eficient moleculele de NH_3 la temperatura camerei (acestea fiind molecule reducătoare

care donează electroni în urma oxidării), electronii se vor transfera liber la ZnO și vor mări concentrația electronilor liberi (N_0).

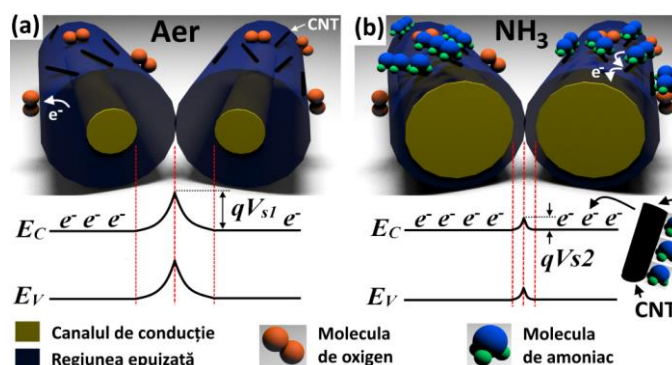


Fig. 4.8. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a brațelor de CNT/ZnO în secțiunea transversală, cu prezentarea diagramei benzilor energetice: (a) expunerea CNT/ZnO în aer; (b) introducerea moleculelor de NH₃.

Deoarece barierele de potențial între tetrapozi sunt dependente de N_0 , electronii adiționali vor contribui la descreșterea înălțimii barierelor de potențial între tetrapozi, $q\Delta V_s$ (vezi figurile 4.8 și A2.9 (a,b)) [9, 111]:

$$V_{s1} = \frac{2\pi Q_s^2}{\varepsilon N_D} \quad (4.10)$$

unde Q_s este densitatea sarcinilor de suprafață și ε este constanta dielectrică a ZnO. Valoarea răspunsului este puternic dependent de $q\Delta V_s$ conform ecuației (3.4) (vezi figura 4.8) [111].

Astfel, prin adăugarea concentrației mai mari de CNT, va apărea un efect mai pronunțat asupra modulării barierelor de potențial, ceea ce a fost observat din datele experimentale, prin mărirea concentrației de CNT de la 0,8 până la 2,0 wt% [196]. Totuși, în cazul unei concentrații mai mari CNT (4,0 wt%) se vor forma mai multe căi conductoare, care vor șunta efectul modulării barierelor de potențial prin rețelele de ZnO (vezi figura A2.9 (e,f)) [196]. În figura A2.10 sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune ale structurilor senzor, fabricate în baza rețelelor 3-D hibride de ZnO-CNT, având diferite concentrații de CNT. Se poate observa că în cazul probelor de ZnO-CNT4.0, curentul este mult mai mare în comparație cu alte rețele 3-D care au o concentrație mică de CNT, ceea ce susține afirmația formării a căilor conductoare pe bază de CNT pe suprafață [91, 194]. De asemenea, o concentrație relativ mare a CNT pe suprafața ZnO va duce la descreșterea concentrației de oxigen, adsorbite pe oxid [91, 194].

Pentru a generaliza toate rezultatele obținute în capitolul 4, a fost creată imaginea din figura 4.9, care demonstrează imaginile SEM și selectivitățile tuturor rețelelor 3-D hibride, descrise în acest capitol. Astfel, pentru prima dată s-a demonstrat că rețelele 3-D hibride de

ZnO-Fe₂O₃ și ZnO-CuO sunt selective la vaporii de etanol, rețelele hibride ZnO-ZnAl₂O₄ sunt selective la gazul de CH₄, rețelele de ZnO-Zn₂SnO₄ la gazul de CO, rețelele de ZnO-Bi₂O₃ la gazul de H₂ și rețelele de ZnO-CNT la NH₃. Rezultatele obținute demonstrează clar că cercetările din teză oferă posibilități noi/largi de a modifica/controla sensibilitatea rețelilor de tetrapozi de ZnO într-o cale rațională în baza formării heterojoncțiunilor, structurilor de tip miez-înveliș cu oxizi metalici sau compuși ternari cu proprietăți catalitice excelente la anumite gaze. Materialele sensibile de tipul dat pot fi în viitor asamblate pe un singur chip în calitate de nas-electronic pentru a monitoriza în timp real calitatea aerului în încăperi, în industrie sau în mediul ambiant.

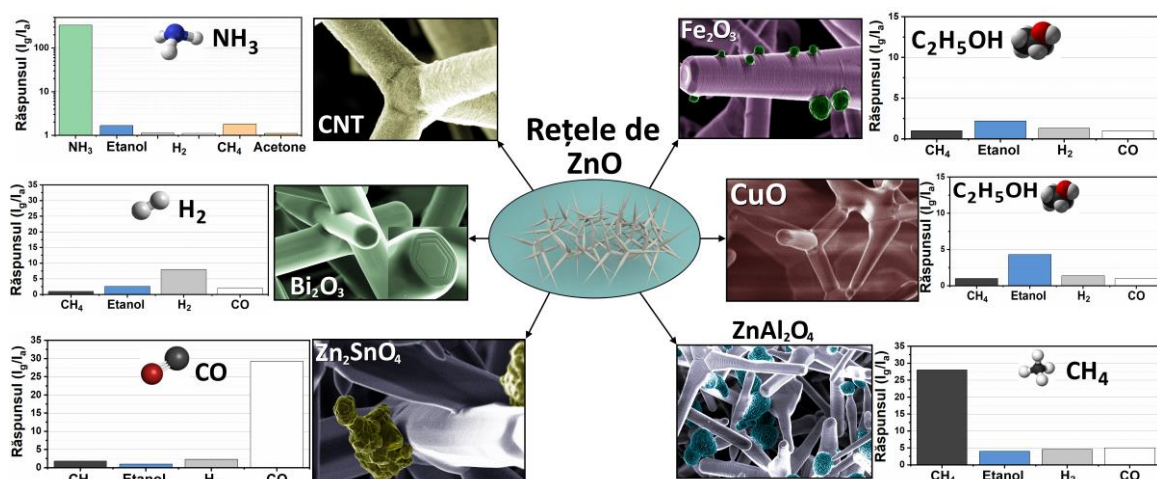


Fig. 4.9. Prezentarea generală a rețelilor 3-D hibride pe bază de tetrapozilor de ZnO, cu ilustrarea imaginilor SEM și a selectivității la gaze.

4.5. Concluzii la capitolul 4

În baza datelor experimentale prezentate în capitolul 4, se pot face următoarele concluzii:

1. Au fost cercetate proprietățile morfologice, structurale, chimice și vibraționale ale rețelilor 3-D hibride de ZnO-Me_xO_y și ZnO-Zn_xMe_yO_z sub diferite configurații, în particular heterojoncțiuni de tip *n-n* (ZnO-Fe₂O₃, ZnO-Zn₂SnO₃, ZnO-ZnAl₂O₄) sau *n-p* (ZnO-CuO), dar și structuri de tip miez-înveliș (ZnO-Bi₂O₃).

2. În baza rețelilor 3-D hibride de ZnO-Bi₂O₃ (20:1) cu structura de tip miez-înveliș (Bi₂O₃/ZnO) s-a obținut un răspuns de tip-*p* selectiv la gazul de H₂ (*S*_{H₂} ~ 0,875%/ppm), temperatura de operare fiind de 400 °C. Mecanismul fizico-chimic a fost propus și discutat, în baza formării homojoncțiunilor între straturile de Bi₂O₃ pe suprafața cărora se crează regiunea îmbogățită de goluri. Selectivitatea a fost atribuită proprietății structurilor de Bi₂O₃ de a detecta în mod selectiv gazul de hidrogen. Simulările DFT au demonstrat că molecula de hidrogen disociază și formează o moleculă de apă pe suprafața Bi₂O₃:ZnO (0 0 0 1). În cazul dat, energia de legătură la interacțiunea cu moleculele de hidrogen este cea mai mică, fiind de 173,8 kJ/mol,

iar nivelul Fermi este modificat cu $-0,512$ eV de la valoarea de $-1,757$ eV, din cauza transferului semnificativ de sarcină, ceea ce deasemenea poate lămuri selectivitatea înaltă la gazul de hidrogen.

3. În baza rețelelor 3-D hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (30:1) măsurările la gaz au demonstrat o selectivitate excelentă față de gazul de CO ($S_{CO} \sim 0,965$ %/ppm) la temperatura de operare de 275 °C. Calculele DFT au demonstrat că în cazul interacțiunii suprafeței Zn₂SnO₄:ZnO (0 0 0 1) cu molecula de CO are loc un transfer de sarcină mai mare ($0,09 e^-$), în comparație cu molecula de H₂ ($0,05 e^-$) ceea ce ar putea explica selectivitatea mai înaltă a rețelelor de ZnO-Zn₂SnO₄ la gazul de CO. De asemenea, s-a demonstrat o energie eliberată de $-97,2$ kJ/mol la interacțiunea cu moleculele de CO, în timp ce la interacțiunea cu moleculele de H₂, energia este de 101,2 kJ/mol.

4. În baza rețelelor 3-D hibride de ZnO-Fe₂O₃ (20:1) și ZnO-CuO (20:1) s-a obținut o sensibilitate mai joasă, dar mai selectivă la vaporii de etanol. În cazul ZnO-Fe₂O₃, răspunsul este de $S_{etanol} \sim 0,43$ %/ppm, la temperatura de operare de 250 °C, iar pentru ZnO-CuO răspunsul este de $S_{etanol} \sim 0,791$ %/ppm, la temperatura de operare de 350 °C. Modificarea selectivității a fost atribuită proprietăților catalitice excelente a oxizilor de fier și de cupru de a oxida moleculele de etanol. Calculele DFT au demonstrat că cea mai mică energie de legătură în cazul suprafeței Fe₂O₃/ZnO (0 0 0 1) și CuO:ZnO (0 0 0 1) s-a calculat la interacțiunea cu moleculele de C₂H₅OH, ceea ce de asemenea poate explica selectivitatea înaltă la vapori de etanol.

5. În baza rețelelor 3-D hibride de ZnO-ZnAl₂O₄ (10:1) s-a demonstrat posibilitatea de modificare a selectivității la gazul de CH₄, obținând un răspuns de $S_{CH_4} \sim 0,964$ %/ppm, la temperatura de operare de 250 °C. Răspunsul înalt a fost atribuit formării heterojuncțiunilor de ZnO/ZnAl₂O₄, iar modificarea selectivității a fost atribuită proprietăților catalitice a ZnAl₂O₄ de a oxida complet gazul de CH₄ la temperaturi relativ înalte.

6. Prin atașarea nanotuburilor de carbon (2,0 wt% CNT) pe suprafața rețelelor de ZnO s-a obținut o detecție ultrasenzitivă și ultra-selectivă al NH₃ la temperatura camerei ($S_{NH_3} \sim 0,996$ %/ppm). Mecanismul fizico-chimic a fost propus și discutat în detalii în baza diagramelor energetice. Îmbunătățirea proprietăților senzoriale a fost explicată utilizând proprietățile excelente ale nanotuburilor de carbon de a adsorbi moleculele de NH₃ la temperatura camerei, iar sarcinile electrice eliberate se transmit la rețelele de ZnO pentru a modula mai eficient barierele de potențial. Astfel s-a demonstrat posibilitatea de a combina în mod simplu și eficient porozitatea ultra-înaltă și proprietățile de anti-aglomerare a rețelelor de ZnO cu proprietățile senzoriale excelente ale CNT pentru detectarea NH₃.

5. PROPRIETĂȚILE SENZORIALE ALE STRUCTURILOR HIBRIDE INDIVIDUALE DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ȘI CNT/ZnO

Nano- și microstructurile individuale ale oxizilor metalici au demonstrat proprietăți electrice și structurale unice datorită dimensiunelor reduse, morfologiei bine definite și a unei densități reduse de dislocații în interior [29, 31, 34, 203]. Aceasta favorizează mecanismele directe de transducere chimică la suprafețele nano- și microstructurilor individuale prin expunerea la moleculele de gaze și analiții biologici, făcându-le materiale sensibile promițătoare pentru o nouă generație de senzori chimici [204]. Astfel, capitolul dat are ca scop cercetarea proprietăților senzoriale ale dispozitivelor în baza structurilor hibride individuale, și anume de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ și CNT/ZnO , fabricate precum este descris în [capitolul 2](#) și [subcapitolul 4.3](#).

5.1. Influența morfologiei nanostructurilor individuale asupra proprietăților senzoriale

Morfologia nano- și microstructurilor oxizilor metalici joacă un rol decisiv în determinarea performanței dispozitivelor [14, 16]. Până în prezent, au fost integrate în dispozitive senzori diferite structuri 1-D, 2-D și 3-D individuale ale oxizilor metalici, precum nanofirele [205, 206], nanopanglicile [29], nanofoile [207], nanotetrapozii [104] etc. Totuși, foarte puține lucrări au fost consacrate comparării proprietăților senzoriale ale acestor structuri, fabricate prin același procedeu tehnologic, cu scopul de a determina cea mai optimă morfologie pentru a obține cea mai bună performanță [52, 92, 207], ceea ce prezintă scopul subcapitolului dat. Rezultatele prezentate au fost publicate în lucrările proprii, care au tangență cu subiectul tezei [170, 207-209].

Sinteza rețelelor de nano- și microstructuri autoasamblate pe baza ZnO cu o porozitate ultra-înaltă a fost efectuată cu ajutorul oxidării termice în sobă a microparticulelor de Zn , conform metodei elaborate de către echipa profesorului Adelung de la Universitatea din Kiel, care au fost prezentate în lucrarea [207]. Schema instalației este prezentată în [figura A3.1](#) și constă dintr-o sobă conectată la un sistem de gaze (aer și N_2) în care se plasează o creuzetă din ceramică cu praful de Zn . Proprietățile morfologice sunt prezentate în [figura A3.2](#), demonstrându-se posibilitatea sintezei în același proces a rețelelor de structuri ZnO cu patru morfologii diferite, și anume: (i) tetrapozi cu creșterea nanofoilor pe brațe; (ii) tetrapozi cu o concentrație mai mică de nanofoi, dar cu o concentrație mare de nanofire; (iii) tetrapozi relativ mari; (iv) tetrapozi care au capătul brațelor de tip nanofir relativ lung. Structurile individuale cu diferite morfologii (nanofir cu diametrul de 30 nm, microfoaie și tetrapod cu diametrul brațelor

de doar 40 - 80 nm) au fost integrate în dispozitive nanosenzor cu scopul de a cerceta influența morfologiei asupra proprietăților senzoriale. Strategia propusă oferă posibilitatea de a înțelege importanța suprafeței cristalului care este expusă la gaz, care constă în faptul că exclude influența joncțiunilor asupra proprietăților senzoriale ale nano- și microstructurilor oxizilor metalici ca în cazul rețelelor. Rezultatele obținute deschid noi oportunități pentru studiile experimentale, dar și fundamentale asupra influenței morfologiei ZnO în cazul aplicațiilor senzor și nanosenzor.

Cu scopul de a cerceta influența diametrului structurilor individuale asupra răspunsului la gaz, nanofirele și microfirele individuale de ZnO cu diferite diametre (de la 30 nm până la 700 nm) au fost integrate în dispozitive nanosenzor. Răspunsul la temperatura camerei față de 2500 ppm de NH₃, în dependență de diametrul nanofirelor, este prezentat în [figura 5.1 \(a\)](#). Cu scopul de a exclude efectul de auto-încălzire în nanofire, tensiunea aplicată în toate cazurile este de 0,1 V. Odată cu descreșterea diametrului nanofirului de ZnO se poate observa o creștere evidentă a răspunsului, conform [figurii 5.1 \(a\)](#). Pentru micro- și nanofirele cu diametrul de 300 nm și mai groase răspunsul este mai mic de 1,2, demonstrând un timp de răspuns mare (> 60 s) și un timp de recuperare enorm de lung (timp de câteva ore). Răspunsul dinamic al nanosenzorilor față de 2500 ppm de NH₃ pentru structurile individuale de ZnO cu diametrele de 300, 400, 500 și 700 nm, sunt prezentate în [figura A4.1](#). Imaginile SEM ale dispozitivelor nanosenzor fabricate sunt prezentate în inserția din [figura A4.1](#). Prin descreșterea în continuare a diametrelor nanofirelor la 200, 150, 120, 100, 80, 60 și 30 nm, răspunsul la gaz se mărește la 1,3, 2,1, 4,1, 9, 24, 43 și 170 (vezi [figura 5.1 \(a\)](#)). Imaginea SEM a dispozitivului în baza nanofirului cu diametrul de 30 nm este prezentată în [figura 5.1 \(b\)](#). Astfel, prin descreșterea diametrului nanofirului de la 100 nm la 30 nm, răspunsul crește de aproximativ 20 de ori, demonstrându-se importanța diametrului nanofirului individual în determinarea parametrilor nanosenzorului. Timpii de răspuns ai nanosenzorului calculați față de diametrul nanofirului sunt prezentați în inserția din [figura 5.1 \(a\)](#), demonstrând o creștere în rapiditate datorită descreșterii diametrului. În general, răspunsul mai mare al nanostructurilor individuale de oxizi metalici cu diametrul mai mic a fost demonstrat teoretic și experimental de mai mulți autori și grupuri științifice [[51](#), [100](#), [135](#)], și poate fi explicat în baza influenței mai mari a fenomenelor de suprafață asupra transportului electric prin canalul de conducție al nanofirului [[51](#), [100](#), [135](#)]. În cazul nanofirului cu diametrul de 30 – 60 nm, grosimea regiunii epuizate de electroni la expunerea în aer ($L_{aer} \approx 30$ nm la 300 K) va fi comparabilă cu raza nanofirului ($r = 15 - 30$ nm). Astfel, nanofirul este teoretic epuizat pe deplin la temperatura camerei (adică apare condiția când $L_{aer} \approx r$), iar modularea canalului de conducție, în cazul dat, este maximală [[2](#), [51](#), [210](#)].

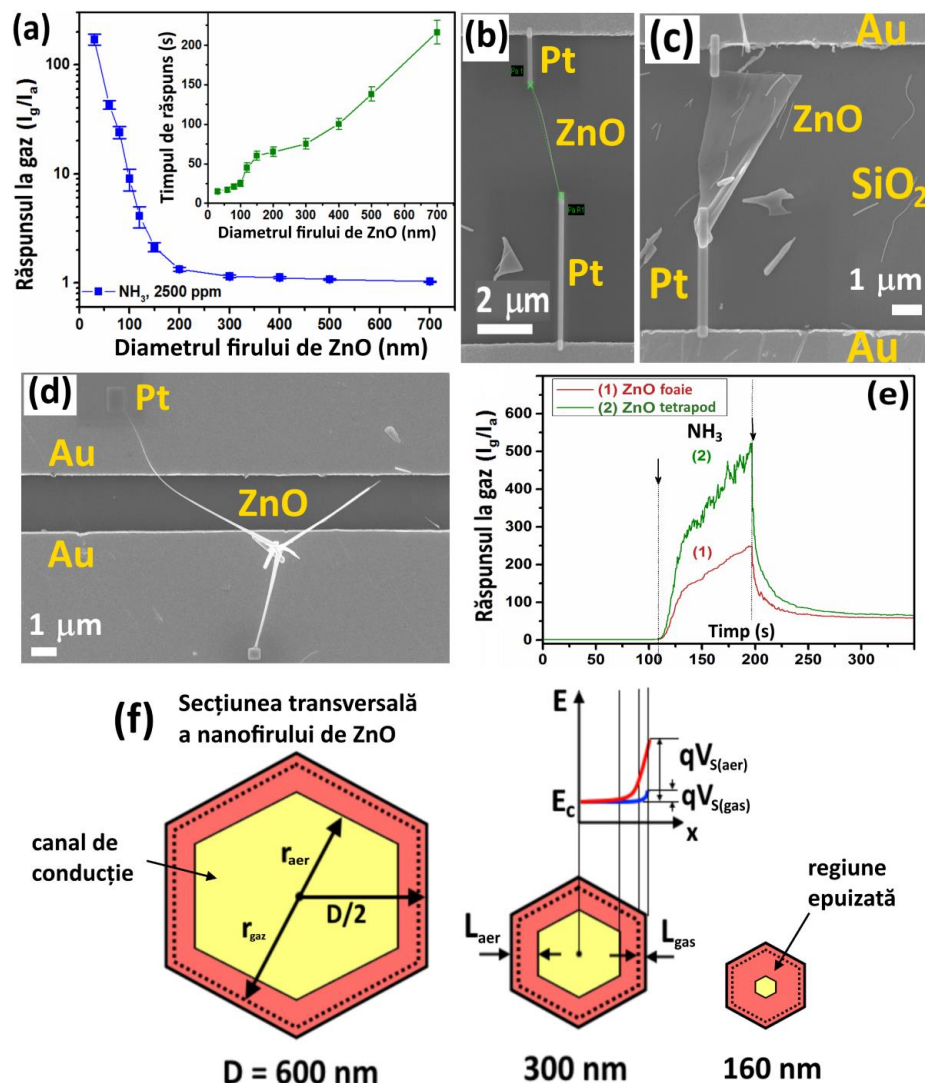


Fig. 5.1. (a) Răspunsul la gaz față de 2500 ppm de NH_3 al nanofirelor de ZnO cu diferite diametre (în insertie este prezentată dependența timpului de răspuns față de diametrul nanofirului). (b) Imaginea SEM a dispozitivului fabricat în baza unui nanofir cu diametrul de 30 nm. Imaginile SEM ale dispozitivelor fabricate pe baza structurilor individuale de: (c) nanofoaie de ZnO și (d) tetrapod de ZnO [207]. (e) Răspunsul dinamic la 2500 ppm de NH_3 la temperatura camerei pentru nanofoaia din (c) și tetrapodul de ZnO individual din (d). (f) Reprezentarea schematică a mecanismului de detectare a gazelor, în dependență de diametrul nanofirului.

Influența morfologiei asupra proprietăților senzoriale la gaze este un alt factor important propus cercetării. Studiile precedente au demonstrat importanța suprafețelor cristalelor expuse la gaz asupra proprietăților senzoriale ale nano- și microstructurilor de oxizi metalici [49, 52, 54]. În cazul ZnO, planele cristaline (0 0 0 1) care se termină cu atomii de Zn au demonstrat cea mai mare abilitate de chemosorbție [52]. În cazul nanofirelor de ZnO, suprafețele dominante sunt

planele non-polare $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ cu o capacitate joasă de chemosorbție [52]. Astfel, o serie de lucrări au demonstrat că nanodiscurile sau nanofulgii de ZnO cu planele cristaline dominante de $(0\ 0\ 0\ 1)$ au un răspuns mai mare în comparație cu nanofirele [52, 92, 211]. Kuang ș. a. au demonstrat următoarea ordine de capacitate a chemosorbției planelor cristaline în cazul ZnO: $(0\ 0\ 0\ 1) > \{1\ 0\ \bar{1}\ 0\} > \{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ [211]. Unele calcule teoretice DFT au demonstrat o energie de adsorbție mai mică a moleculelor de etanol pe planele cristaline $(0\ 0\ 0\ 1)$ modificate cu O^- [53], precum și o energie mai redusă atunci în cazul în care moleculele de O_2 se adsorb prioritar pe planele cristaline $(0\ 0\ 0\ 1)$, în comparație cu planele $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ sau $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ [212]. Investigațiile lui Lin ș. a. [213] și Ozawa ș. a. [214] au demonstrat că moleculele de NH_3 se adsorb pe planele cristaline de $(0\ 0\ 0\ 1)$ ale ZnO prin hibridizarea orbitală între $3a_1$ al NH_3 și $4sp$ al Zn, în timp ce pe planele $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ ale ZnO moleculele de NH_3 se adsorb molecular prin orbitalul $3a_1$ N-localizat [213, 214]. În cazul dat, planele $(0\ 0\ 0\ 1)$ terminate cu Zn sunt mai reactive pentru adsorbția NH_3 [214]. Astfel, nanofoile sau nanoplăcile individuale de ZnO pot fi teoretic mai sensibile decât nanofirele, iar pentru a verifica ipoteza dată au fost fabricate și dispozitive în baza nanofoilor și nanotetrapozilor de ZnO (vezi figura 5.1 (c,d)).

În cazul dat, influența porozității și a joncțiunilor prezente anterior în cazul rețelelor de micro- și nanostructuri de oxizi metalici este exclusă, iar influența suprafețelor cristaline este mai pronunțată. Nanofoile de ZnO au zeci de nanometri în grosime și o suprafață de $\sim 200\ \mu m^2$, în cazul cercetat (vezi figura 5.1 (c)). În cazul tetrapodului, un braț cu diametrul de 80 nm este conectat la un contact electric, iar alt braț cu diametrul de 40 nm este conectat la al doilea contact (vezi figura 5.1 (d)). Celelalte două brațe nu sunt conectate (vezi figura 5.1 (d)). Răspunsul dinamic al nanofoii și tetrapodului de ZnO față de NH_3 este prezentat în figura 5.1 (e), unde se poate observa răspunsul mai mare al nanofoii de ZnO ($S \approx 250$), în comparație cu nanofirul ZnO, ceea ce poate fi explicat în baza unui raport mai mare de suprafețe cristaline $(0\ 0\ 0\ 1)$ [212]. Totuși, în cazul tetrapodului de ZnO, raportul mai mare de plane $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ conduce la un răspuns mai mare ($S \approx 510$), în comparație cu nanofoile de ZnO (de aproape două ori). Aceasta poate fi explicat și în baza diametrului mic al brațelor (30 – 80 nm), dar și prezenței joncțiunilor în baza tetrapodului [101]. Astfel, se poate menționa că prezența joncțiunilor joacă un rol critic pentru mărirea sensibilității tetrapozilor la gaze. Proprietățile senzoriale față de radiația UV ale structurilor individuale de ZnO cu diferite morfologii sunt prezentate în figura A4.2. Rezultatele au demonstrat aceeași tendință ca în cazul răspunsului la gaz.

Mărirea performanței senzor cu micșorarea diametrului nanostructurilor individuale poate fi explicată reieșind din figura 5.1 (f). Luând în considerare factorii geometrici ai nanofirului și asumând indeva că nanofirul are forma unui cilindru se poate scrie [9, 215, 216]:

$$S = \frac{I_{gaz}}{I_{aer}} = \frac{R_{aer}}{R_{gaz}} = \frac{G_{gaz}}{G_{aer}} \approx \left(\frac{r_{gaz}}{r_{aer}} \right)^2 \approx \left(\frac{D - 2L_{gaz}}{D - 2L_{aer}} \right)^2 \approx \left(\frac{D - 2\lambda_D \left(\frac{qV_{S(gaz)}}{kT} \right)^{1/2}}{D - 2\lambda_D \left(\frac{qV_{S(aer)}}{kT} \right)^{1/2}} \right)^2 \quad (5.1)$$

unde G_{gaz} și G_{aer} , R_{gaz} și R_{aer} , r_{gaz} și r_{aer} , L_{gaz} și L_{aer} , $V_{S(gaz)}$ și $V_{S(aer)}$ este conductibilitatea electrică, rezistența electrică, raza canalului de conducție, lățimea regiunii epuizate de electroni și înălțimea barierei de potential a nanofirului de ZnO la introducerea gazului și la expunerea în aer, respectiv, iar D este diametrul nanofirului și λ_D este lungimea Debye. Luând în considerare că $L_{gaz} \ll D$, ecuația (5.1) se poate simplifica în modul următor:

$$S = \frac{I_{gaz}}{I_{aer}} \approx \left(\frac{D/2}{r_{aer}} \right)^2 \approx \left(\frac{D}{D - 2L_{aer}} \right)^2 \approx \left(\frac{D}{D - 2\lambda_D \left(\frac{qV_{S(aer)}}{k_B T} \right)^{1/2}} \right)^2 \quad (5.2)$$

Astfel, odată cu micșorarea diametrului nanofirului până la 30 nm se poate obține o mărire considerabilă a răspunsului, ceea ce a fost confirmat experimental în subcapitolul dat.

5.2. Proprietățile senzoriale ale structurilor individuale hibride de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO

Până în prezent a fost depus un efort considerabil de către comunitatea științifică pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale nano- și microstructurilor individuale de oxizi metalici, precum sensibilitatea, selectivitatea și fiabilitatea [29, 107, 204]. În contextul dat, formarea materialelor hibride pe bază de structuri 3-D de ZnO și a altor oxizi metalici prezintă un interes sporit prin posibilitatea combinării proprietăților acestora și obținerii unor caracteristici unice [29, 107, 204]. Astfel, obiectivul trasat în subcapitolului dat prezintă cercetarea proprietăților senzoriale ale structurilor individuale hibride de Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO, pentru a identifica compozițiile optime pentru obținerea unei selectivități înalte la așa gaze și vapori precum hidrogen, etanol și amoniac. Rezultatele prezentate au fost publicate în lucrările proprii, care au tangență la subiectul tezei [41, 96, 99, 113, 135, 196, 217].

În continuare sunt cercetate proprietățile senzoriale pentru dispozitivele în baza: (i) tetrapodului individual de ZnO:Fe, numit în continuare dispozitivul T1 (vezi figura 5.2 (a)); (ii) a doi tetrapozi interconectați de ZnO:Fe (dispozitivul T2, vezi figura 5.2 (b,c)); (iii) tetrapodului individual de ZnO:Fe funcționalizat cu micro- și nanoparticule de Fe₂O₃ (dispozitivul T3, vezi figura 5.2 (c)). Scopul principal îl prezintă identificarea celor mai bune proprietăți senzoriale la radiația UV și la gaze pentru fiecare caz. În cazul dispozitivului T1, diametrul brațului tetrapodului la capăt este de ≈ 800 nm, iar la bază de ≈ 1.2 μ m. Lungimea brațelor fiind de ≈ 4 μ m (vezi figura 5.2 (a)). Caracteristicile curent-tensiune măsurate ale dispozitivelor sunt prezentate în figura A4.3, demonstrând o dependență non-liniară.

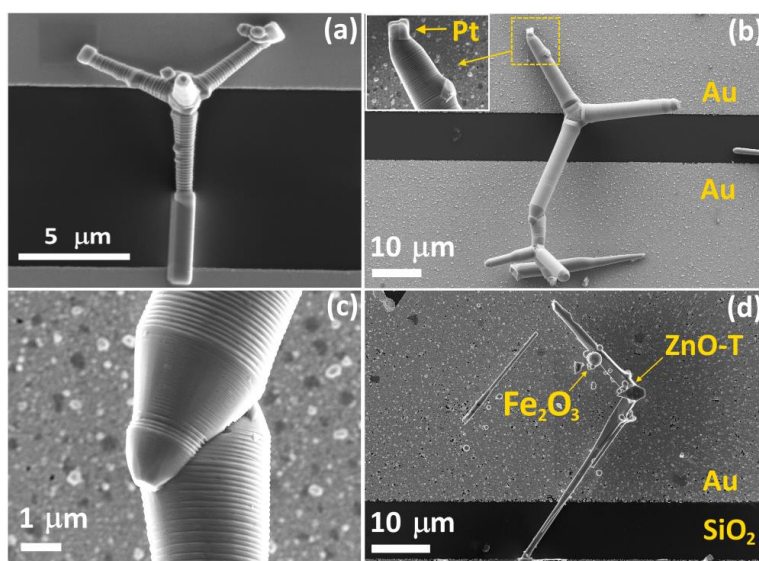


Fig. 5.2. (a) Imaginea SEM a dispozitivului T1 în baza tetrapodului de ZnO:Fe. Imaginea SEM a dispozitivului T2: (b) vederea generală a tetrapozilor interconectați (în inserție este prezentată imaginea SEM a contactului de Pt cu ZnO); (c) interconectarea între tetrapozi la dispozitivul T2. (d) Imaginea SEM a dispozitivului T3 în baza tetrapodului de ZnO dopat cu Fe și funcționalizat cu nano- și microparticule de Fe₂O₃ [135].

Dispozitivele au fost expuse la radiația UV la diferite tensiuni aplicate. Răspunsul dinamic față de radiația UV la diferite tensiuni aplicate pentru dispozitivele T1, T2 și T3 este prezentat în figura A4.4, iar răspunsul calculat este prezentat în figura 5.3 (a), demonstrându-se o descreștere în valoarea acestuia cu mărirea tensiunii, precum și o valoare mai mare în comparație cu cea obținută de la tetrapodul individual de ZnO prezentat anterior [104]. Astfel, s-a obținut o creștere a răspunsului față de radiația UV prin doparea cu Fe [111], ceea ce poate fi atribuit inducerii defectelor care măresc rata de adsorbție a moleculelor de oxigen pe suprafața ZnO [19, 66].

O altă cauză poate fi mărirea raportului suprafață-volum al ZnO, dopate cu Fe, datorită morfologiei stratificate. Descreșterea răspunsului prin mărirea tensiunii (vezi figura 5.3 (a)) a fost observată pentru rețelele de ZnO [23] și pentru nanofirul individual de ZnO dopat cu Ag [41]. La tensiunea de 1 V, dispozitivul T1 a demonstrat un răspuns de 18, în timp ce la tensiunea de 25 V răspunsul a scăzut la ≈ 2 .

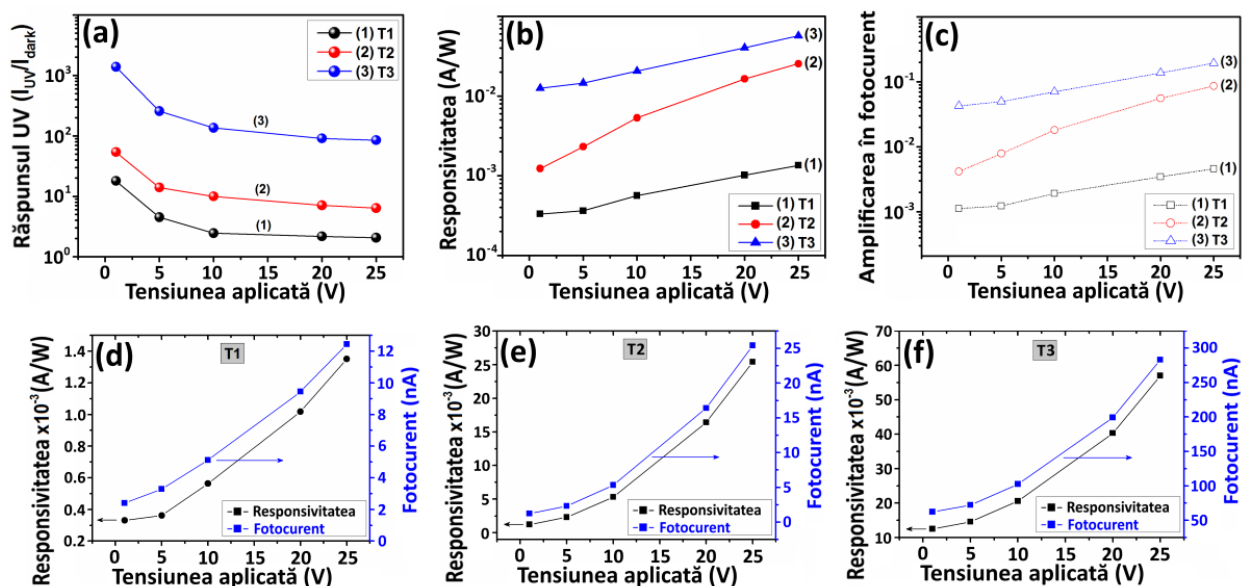


Fig. 5.3. (a) Răspunsul față de radiația UV în dependență de tensiunea electrică aplicată pentru dispozitivele fabricate. Dependențele față de tensiunea electrică aplicată a: (b) responsivității (R , A/W) și (c) factorului de amplificare (G). Dependența valorii R și a fotocurentului față de tensiunea electrică aplicată a dispozitivului: (d) T1; (e) T2; și (f) T3.

În cazul dispozitivului T2, contactul din Pt a fost depus la capătul celui mai mare tetrapod (vezi inserția din figura 5.2 (b)), iar al doilea contact a fost format la capătul celui mai mic tetrapod. Diametrul brațelor de la bază la capăt se modifică nesemnificativ pentru ambii tetrapozi (vezi figura 5.2 (b)). Diametrul brațului tetrapodului mai mare este de $\approx 3,5 \mu\text{m}$, în timp ce pentru cel mai mic este de $\approx 2,7 \mu\text{m}$, iar lungimea lor este de $\approx 24,8 \mu\text{m}$ și $10,5 \mu\text{m}$. Tetrapozii sunt bine interconectați între cele două brațe datorită procesului de creștere și tratamentului termic (vezi figura 5.2 (c)). Chiar dacă diametrul tetrapodului din dispozitivul T2 este mai mare, acest dispozitiv a demonstrat un răspuns față de iradierea UV mai mare în comparație cu dispozitivul T1 (vezi figura 5.3 (a)). De asemenea, nu a fost observat efectul de fotoconducție persistentă, ca în cazul dispozitivului T1 [218].

În cazul dispozitivului T3, lungimea brațelor este de $\approx 33 \mu\text{m}$ și $19 \mu\text{m}$, iar diametrul lor este de $\approx 1,2 \mu\text{m}$ la capăt și $\approx 2,3 \mu\text{m}$ la bază. Astfel, parametrii geometrici sunt mai mari decât în cazul dispozitivului T1 și mai mici în cazul dispozitivului T2. Dispozitivul T3 a demonstrat o

tendință similară a scăderii răspunsului, cu mărirea tensiunii electrice aplicate, dar totuși răspunsul este de aproximativ 80 de ori mai mare decât pentru T1 și de 25 de ori mai mare decât pentru T2. Astfel, dispozitivul T3 a demonstrat o îmbunătățire excepțională a răspunsului la radiația UV, prin funcționalizarea cu nano- și microparticule de Fe₂O₃. Spre exemplu, la tensiunea electrică aplicată de 1 V, răspunsul dispozitivului D3 este de ≈ 1400 .

Unii din cei mai importanți parametri ai fotodetectorilor sunt responsivitatea (R) și factorul de amplificare fotoconductiv intern (G), care au fost calculate conform relației:

$$R = \frac{I_F}{P_{opt}} = \eta \left(\frac{q\lambda}{hc} \right) G \quad (5.3)$$

unde I_F este valoarea fotocurentului generat la iluminare ($I_{UV} - I_{intuneric}$); P_{opt} este energia optică în W a sursei de iradiere; η este eficiența cuantică internă; q este sarcina elementară; h este constanta lui Planck; c este viteza luminii.

Valorile calculate pentru R și G față de tensiunea electrică aplicată pentru toate dispozitivele este prezentată în [figura 5.3 \(b-f\)](#), luându-se în calcul că $\eta = 1$ pentru simplitate. Valorile mici ale $G < 1$ pentru toate valorile tensiunii aplicate indică asupra absenței amplificării fotocurentului. Deoarece G este dependent de timpul de viață a sarcinilor fotogenerate și a timpului de tranzit al sarcinilor electrice, aceste valori mici pot fi atribuite dimensiunilor relativ mari ale tetrapozilor și distanței relativ mari între contacte [\[38\]](#).

Pentru dispozitivele cercetate au fost măsurate și proprietățile senzoriale la gaze. Tensiunea aplicată este de 1 V, cu scopul de a minimiza efectul de auto-încălzire. Astfel, curentul electric la expunerea în aer este de ordinul a nA (0,1–5 nA) (vezi [figura A4.3](#)). Cu toate că auto-încălzirea devine un factor critic în cazul materialelor sensibile la scară nanometrică, în cazul dat, diametrul tetrapozilor este de 800 nm – 3,5 μ m, ceea ce se include în scara nanometrică, iar efectul de auto-încălzire poate fi neglijat [\[34\]](#).

În [figura 5.4 \(a\)](#) este prezentat răspunsul la temperatura camerei al dispozitivelor T1, T2 și T3 la trei gaze de tip reducător (C₂H₅OH, H₂ și CH₄) cu o concentrație de 100 ppm la umiditatea relativă RH de 30% și 70%. Nu a fost observat un răspuns detectabil la gazul de CO și astfel nu a fost inclus în grafic. Descreșterea răspunsului odată cu mărirea valorii RH este tipică pentru nano- și microstructurile de oxizi metalici datorită adsorbției moleculelor de apă [\[7, 9, 12\]](#). Toate dispozitivele au demonstrat o selectivitate excelentă la vaporii de etanol. Răspunsul la etanol (S_{etanol}) pentru dispozitivele T1, T2 și T3 este de 9, 16.5 și 51 (0,888 %/ppm, 0,939 %/ppm și 0,98 %/ppm), respectiv (pentru 100 ppm). Astfel, ca și în cazul iluminării cu radiația UV, dispozitivul T3 a demonstrat cele mai bune proprietăți senzoriale cu o selectivitate excelentă la vaporii de etanol. De exemplu, factorul de selectivitate pentru dispozitivele T1, T2 și T3 față de

gazul de H_2 ($S_{\text{etanol}}/S_{H_2}$) este ≈ 7 , $\approx 7,8$ și ≈ 20 , respectiv, demonstrând o îmbunătățire considerabilă în selectivitate prin funcționalizarea cu nano- și microparticule de Fe_2O_3 . Pentru structurile ZnO:Fe, factorul de selectivitate este practic similar, ceea ce indică că formarea joncțiunii între tetrapozi nu are nici un impact asupra selectivității, ci doar mărește sensibilitatea prin formarea barierei de potențial (vezi figura 5.4 (a)).

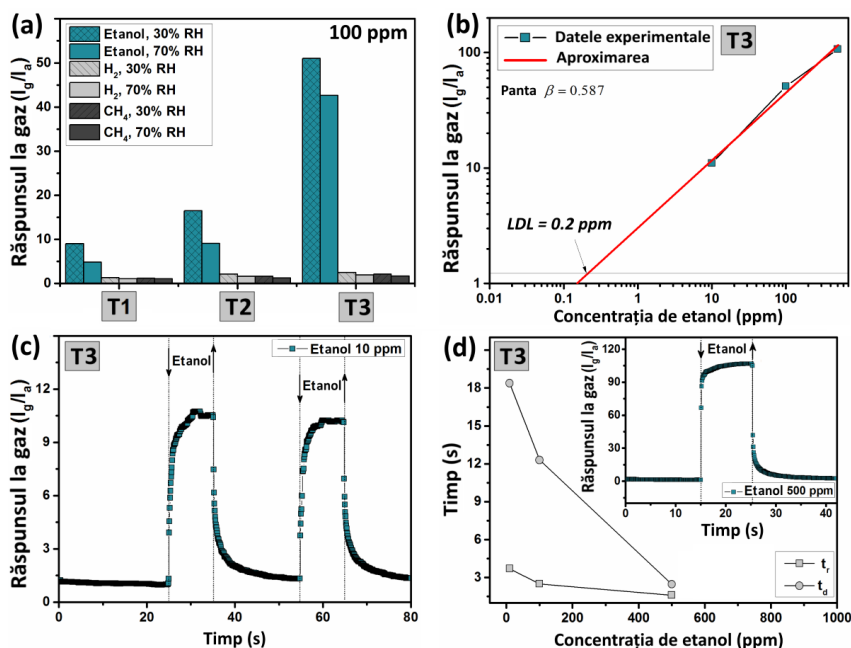


Fig. 5.4. (a) Răspunsul la temperatura camerei al dispozitivelor T1, T2 și T3 la diferite gaze reducătoare la umiditatea relativă RH de 30% și 70%. (b) Răspunsul față de concentrația vaporilor de etanol pentru dispozitivul T3. Răspunsul dinamic față de vaporii de etanol la temperatura camerei și RH = 30% pentru: (c) dispozitivul T3 – concentrația de 10 ppm; (d) timpii de răspuns și de recuperare față de concentrația de vapori de etanol (în inserție este prezentat răspunsul pentru dispozitivul T3 la 500 ppm de vapori de etanol).

În figura 5.4 (b) este prezentat răspunsul dispozitivului T3 față de vaporii de etanol în dependență de concentrația de etanol (p_{etanol}), demonstrându-se o dependență tipică la putere față de concentrație $S_{\text{etanol}} \propto p_{\text{etanol}}^{\beta}$, unde $\beta = 0,587$ este panta dependenței prezentată în formă logaritmică ($\log S_{\text{etanol}}$ vs. $\log p_{\text{etanol}}$) [12]. Limita de detecție pentru dispozitivul T3 a fost determinată a fi $\approx 0,2$ ppm (vezi figura 5.4 (b)). Răspunsul dinamic al dispozitivului T3 față de vaporii de etanol cu concentrația de 10 ppm și 500 ppm este prezentat în figura 5.4 (c) și în inserția din figura 5.4 (d). Timpii de răspuns și de recuperare pentru diferite concentrații de etanol la RH 30% sunt prezentați în figura 5.4 (d), demonstrând o descreștere în valori prin mărirea concentrației de vapori. Răspunsurile dinamice ale dispozitivelor T1 și T2 sunt

prezentate în [figura A4.5](#). Dispozitivele date au demonstrat un răspuns mai lent în comparație cu T3 (vezi [tabelul A4.1](#)), demonstrând astfel importanța funcționalizării structurilor individuale cu nano- și microparticule de Fe_2O_3 , pentru îmbunătățirea semnificativă a proprietăților senzoriale.

Proprietățile senzoriale îmbunătățite față de radiația UV și față de gaze a dispozitivului T2 în comparație cu T1, adică a 2 tetrapozi interconectați în comparație cu unul singur, poate fi explicat și în baza formării unei bariere adăugătoare de potențial între cei doi tetrapozi (qV_{s1}) (vezi [figura 5.5 \(a,b\)](#)), care domină proprietățile senzoriale prin contribuția sa [219]. La expunerea în aer, pe suprafața ZnO se vor adsorbi moleculele de oxigen [41, 104, 220], formând o regiune epuizată de electroni (vezi [figura 5.5 \(a\)](#)) [41, 104, 220]. În ambele cazuri, la iluminarea cu radiația UV sau la introducerea vaporilor de etanol, înălțimea barierei de potențial va scădea din cauza electronilor eliberați în urma procesului de fotogenerare a sarcinilor electrice sau al oxidării moleculelor de etanol (qV_{s2}) (vezi [figura 5.5 \(b\)](#)). Astfel, bariera de potențial formată între cei doi tetrapozi va rezulta într-o modulare mai eficientă a rezistenței sensorului [218, 221], în timp ce în cazul unui singur tetrapod modificarea rezistenței va avea loc doar în baza modulării grosimii regiunii epuizate de electroni (vezi [figura 5.5 \(a\)](#)) [104]. În cazul dispozitivului T2, la iluminarea cu radiația UV are loc descreșterea barierei de potențial formată între tetrapozii de ZnO:Fe datorită perechilor electron-gol fotogenerate ($h\nu \rightarrow e^- + h^+$) și fotodesorbției ulterioare a moleculelor de oxigen ($O_2^-(\text{ads}) + h^+ \rightarrow O_2(\text{g})$) (vezi [figura 5.5 \(a,b\)](#)) [30, 41, 104, 111, 220]. Rapiditatea îmbunătățită poate fi atribuită diminuării influenței efectelor de suprafață (adsorbției/fotodesorbției moleculelor de oxigen), care sunt procese relativ lente [30, 111, 219], dar conduc la majorarea rolului barierei de potențial al cărei modulare este relativ mai rapidă la iluminarea cu radiație UV [218, 219, 221]. În cazul dispozitivului T2 la introducerea moleculelor de etanol va avea loc descreșterea barierei de potențial formată între tetrapozii de ZnO:Fe, datorită eliberării electronilor (vezi [figura 5.5 \(a,b\)](#) și [ecuația \(4.4\)](#)) [66, 111].

Proprietățile senzoriale îmbunătățite ale dispozitivului T3 are o origine diferită în comparație cu dispozitivul T2. În cazul dat, prezența structurilor de Fe_2O_3 pe suprafața ZnO:Fe joacă un rol decisiv [222-224]. Se consideră că proprietățile senzoriale față de radiația UV au fost îmbunătățite datorită formării heterojoncțiunilor de tipul II între ZnO și Fe_2O_3 [134, 225], ceea ce este foarte eficient pentru separarea sarcinilor fotogenerate și pentru minimizarea efectului fotoconducției persistente [226]. Răspunsul și recuperarea ultra-rapidă față de gaz al dispozitivului T3 se poate explica în baza efectului catalitic al nano- și microparticulelor de Fe_2O_3 , care facilitează rapiditatea reacțiilor și proceselor de suprafață [66]. Kim ș. a. [156] au demonstrat posibilitatea reducerii timpilor de răspuns și de recuperare la vaporii de etanol ai

sferelor de SnO_2 funcționalizate cu NiO , care aveau rolul de catalizator al reacțiilor de suprafață. Fe_2O_3 este pe larg folosit în calitate de catalizator pentru accelerarea reacțiilor de dehidrogenare și a celor în circuit deschis al hidrocarburilor, ceea ce este benefic și pentru aplicații în senzorii de gaze [66]. Aceste fenomene pot contribui la explicarea creșterii răspunsului față de vaporii de etanol, precum și a selectivității [222-224]. Yu ș. a. au demonstrat că răspunsul față de vaporii de etanol ai senzorilor pe baza de ZnO poate fi mărit cu ajutorul dopării cu Fe , ceea ce a condus la formarea nanoparticulelor de Fe_2O_3 la suprafață și a vacanțelor de oxigen [66]. Tang ș. a. [222], de asemenea, au demonstrat că nanoparticulele de Fe_2O_3 pot declanșa adsorbția moleculelor de gaz pe suprafața oxidului, ceea ce accelerează procesul de oxidare.

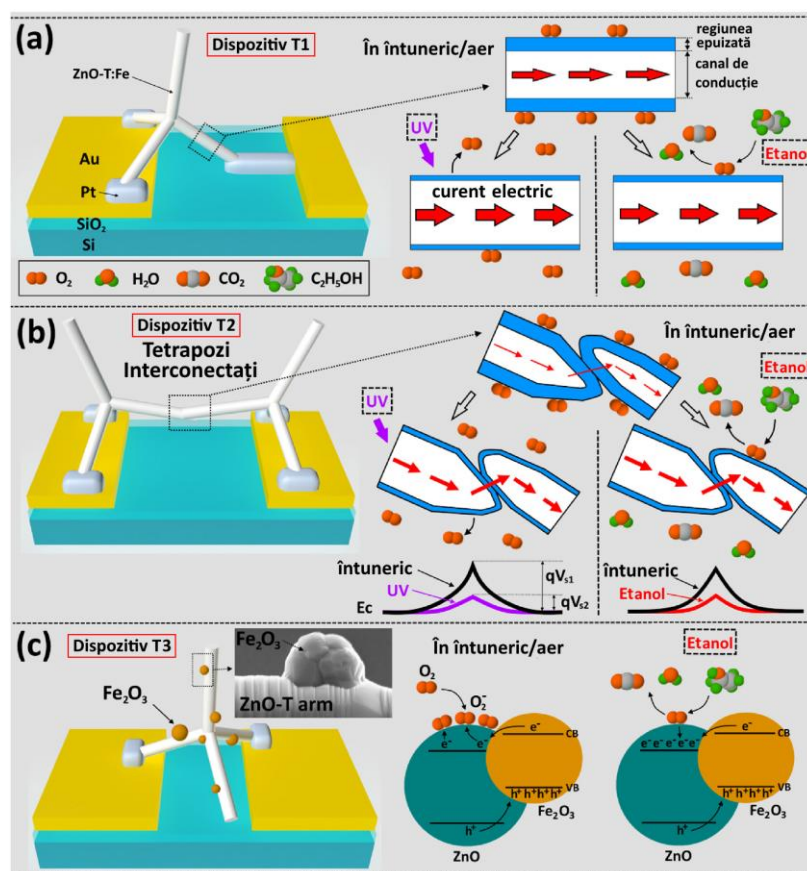


Fig. 5.5. Mecanismul de sesizare propus față de radiația UV și vaporii de etanol ai dispozitivului: (a) T1; (b) T2; și (c) T3, respectiv.

De asemenea, datorită lucrului diferit de ieșire al electronilor între Fe_2O_3 și ZnO [134, 225] se va genera un flux de electroni de la Fe_2O_3 la ZnO , cauzând o concentrație mai mare a electronilor în ZnO , și, ca rezultat, a unei adsorbții a mai multor molecule de oxigen din aer prin ionizare, respectiv a unui răspuns mai mare (vezi figura 5.5 (c)) [26, 66].

Funcționalizarea rețelelor 3-D de ZnO cu microparticule de ZnAl_2O_4 (raport în greutate de 20:1) a demonstrat o creștere în răspuns de 5 ori față de H_2 (vezi figura 4.4). Totuși, diametrul

microparticulelor policristaline de ZnAl_2O_4 este de ordinul micrometrilor (până la 10 μm), ceea ce rezultă într-un număr mic de heterojoncțiuni prin rețea. Astfel, îmbunătățiri esențiale în proprietățile senzoriale ale rețelelor hibride ZnO este greu de obținut prin metoda mixării fizice. Problema dată a fost rezolvată prin funcționalizarea suprafeței ZnO cu cristale de ZnAl_2O_4 , la nivel nanometric (nanocristale). Este cunoscut faptul că materialele cu dimensiuni nanometrice au o activitate catalitică mai accentuată decât cele la nivel macroscopic și microscopic [227]. Imaginile SEM ale rețelelor 3-D hibride sunt prezentate în [figura A4.6](#), iar prezența fazei cristaline de ZnAl_2O_4 a fost demonstrată cu ajutorul XRD și micro-Raman (vezi [figura A4.7](#)).

În [figura 5.6 \(a-d\)](#) sunt prezentate imaginile SEM ale dispozitivelor fabricate și cercetate în teză. În [figura 5.6 \(a\)](#) este prezentată imaginea SEM a microfirului de ZnO:Al, iar în [figura 5.6 \(b\)](#) este prezentată imaginea SEM a microfirului de ZnO funcționalizat cu nanoparticule de ZnAl_2O_4 ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$). Ambele structuri au diametrul de ~ 400 nm. În cazul microfirului de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ se poate observa o distribuție uniformă a nanocristalelor de ZnAl_2O_4 pe suprafața microfirului de ZnO, iar diametrul nanocristalelor de ZnAl_2O_4 variază între 10 nm și 50 nm (vezi [figura 5.6 \(b\)](#)). După cum a fost demonstrat, diametrul structurilor individuale joacă un rol important [100], astfel aceste două tipuri de microfibre au practic același diametru, pentru a putea fi investigat în mare parte anume efectul funcționalizării suprafeței cu nanocristale de ZnAl_2O_4 . În [figura 5.6 \(c,d\)](#) sunt prezentate imaginile SEM ale tetrapozilor de ZnO de diferite diametre și care sunt funcționalizate cu nanocristale de ZnAl_2O_4 . În cazul tetrapodului din [figura 5.6 \(c\)](#), diametrul brațului este de $\sim 1,6$ μm la bază și de ~ 800 nm la capăt, iar lungimea acestuia este de ~ 7 μm . Acest dispozitiv va fi notat prin $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (D1). Tetrapodul din [figura 5.6 \(d\)](#) este de dimensiune mai mică. Diametrul brațului este de ~ 600 nm la bază și de ~ 400 nm la capăt (ceea ce este comparabil cu diametrul microfiredelor cercetate din [figura 5.6 \(a,b\)](#)). Lungimea brațelor este de $\sim 1,2$ μm . Acest dispozitiv va fi notat prin $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (D2). Acești doi tetrapozi individuali vor fi utilizați în continuare pentru cercetarea efectelor dimensiunilor asupra răspunsului față de gaz.

În [figura 5.6 \(e\)](#) este prezentat răspunsul microfiredelor față de gaze (hidrogen și metan) și față de vaporii de compuși organici volatili (etanol, acetonă și amoniac), cu concentrația de 800 ppm, în dependență de temperatura de operare. După cum se poate observa, pentru gazele de metan, etanol, acetonă și amoniac nu a fost detectat un răspuns, demonstrându-se selectivitatea înaltă la gazul de H_2 . La temperaturile de 25, 50 și 100 $^\circ\text{C}$, răspunsul față de gazul de H_2 (800 ppm) este de 1,1, 1,8 și 7,1 pentru microfirul de ZnO:Al și 2,5, 4,7 și 8,5 pentru microfirul de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (vezi [figura 5.6 \(e\)](#)).

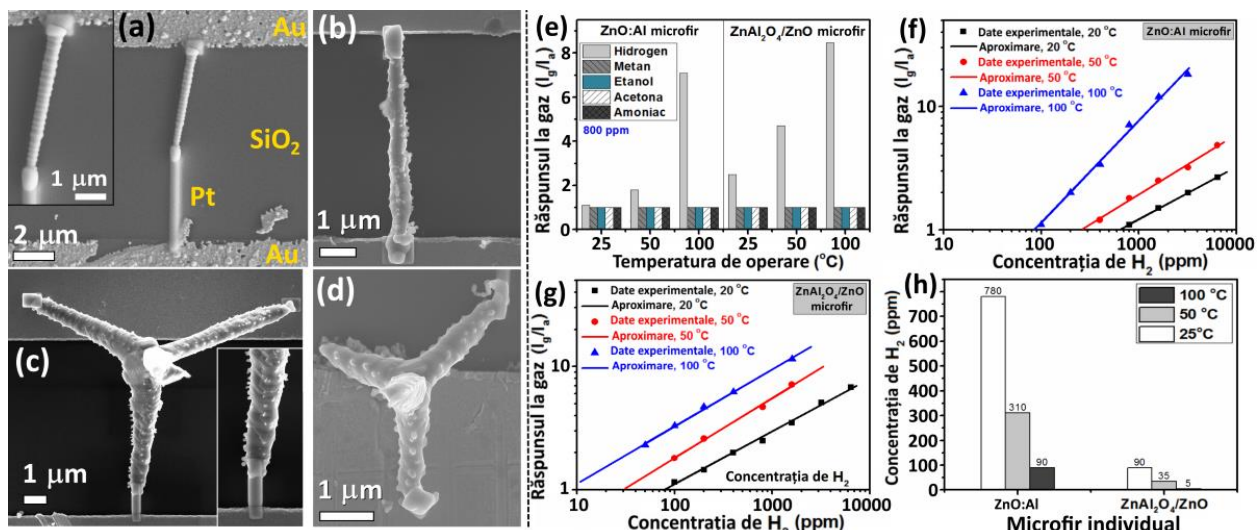


Fig. 5.6. Imaginile SEM ale structurilor individuale integrate în dispozitive: (a) ZnO:Al microfir; (b) ZnAl₂O₄/ZnO microfir; (c) ZnAl₂O₄/ZnO (D1) – tetrapod relativ mai mare; (d) ZnAl₂O₄/ZnO (D2) – tetrapod relativ mai mic [113]. (e) Răspunsul la gaz al ZnO:Al și ZnAl₂O₄/ZnO MWs la 800 ppm de diferite gaze și vapori față de temperatura de operare. Răspunsul la gaz față de concentrația de H₂ la diferite temperaturi de operare pentru: (f) ZnO:Al microfir, și (g) ZnAl₂O₄/ZnO microfir. (h) Limitele de detecție ale dispozitivelor fabricate față de H₂ în dependență de temperatura de operare.

În continuare, dispozitivele fabricate în baza microfiredelor individuale de ZnO:Al și ZnAl₂O₄/ZnO au fost expuse la diferite concentrații de H₂ (de la 100 ppm la până la 6400 ppm), pentru diferite temperaturi de operare. Rezultatele sunt prezentate în figura 5.6 (f,g), pentru microfiredel de ZnO:Al și ZnAl₂O₄/ZnO, respectiv. Ambele structuri au demonstrat o dependență la putere față de concentrația de gaz [12]. La temperatura camerei, doar microfirul de ZnAl₂O₄/ZnO a demonstrat un răspuns de 1,15 la 100 ppm de H₂, în timp ce microfirul de ZnO:Al a demonstrat un răspuns începând cu concentrația de 800 ppm (răspuns de 1,1). Prin creșterea temperaturii de operare la 50 °C, concentrația minimă detectabilă a scăzut la 400 ppm (răspuns de 1,2) și doar prin mărirea temperaturii de operare la 100 °C a fost posibil de detectat 100 ppm de H₂ utilizându-se dispozitivul pe baza microfirului de ZnO:Al (răspuns de 1,1). În general, la temperatura camerei și la 50 °C, microfirul de ZnAl₂O₄/ZnO a demonstrat un răspuns mai mare la gazul de H₂, în comparație cu cel de ZnO:Al. Pentru a evalua în continuare performanța dispozitivelor elaborate, a fost estimată limita de detecție din figura 5.6 (f,g). Rezultatele sunt prezentate în figura 5.6 (h). Dispozitivul pe baza microfirului de ZnAl₂O₄/ZnO demonstrează un potențial mai bun de a detecta concentrații relativ mici de H₂.

În figura A4.8 (a-f) sunt prezentate răspunsurile dinamice ale microfiredorilor individuale de ZnO:Al și ZnAl₂O₄/ZnO la diferite concentrații de H₂ și diferite temperaturi de operare. În general, microfiredorul de ZnAl₂O₄/ZnO demonstrează timpi de răspuns și de recuperare mai mici în comparație cu microfiredorul de ZnO:Al. De exemplu, la introducerea a 800 ppm de H₂ la temperatura camerei, timpii de răspuns și de recuperare pentru microfiredorul de ZnAl₂O₄/ZnO sunt de 120 s și 160 s, iar pentru microfiredorul de ZnO:Al sunt de 200 s și peste 500 s.

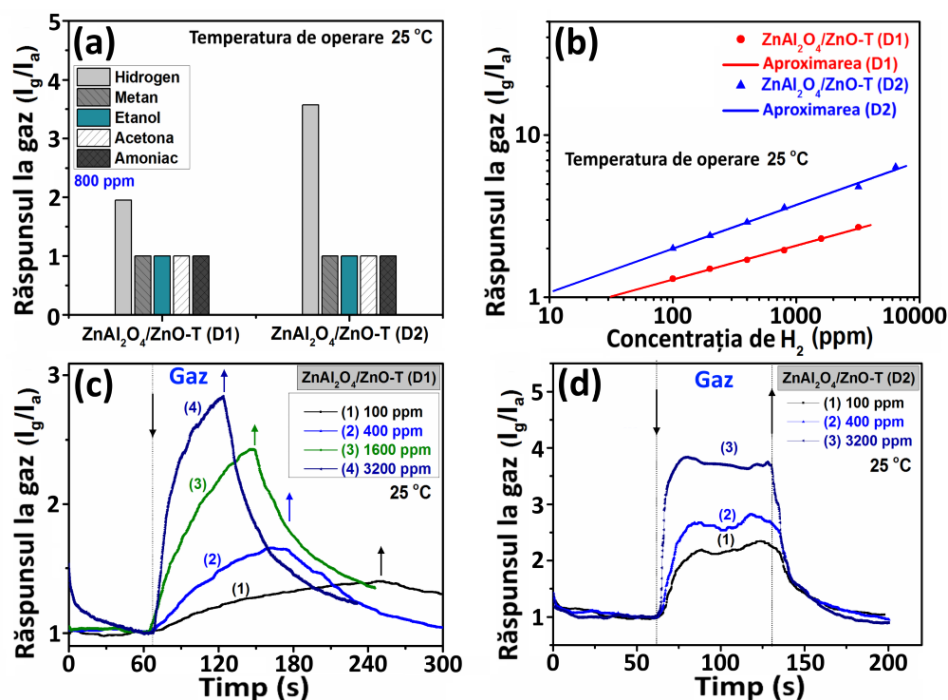


Fig. 5.7. (a) Răspunsul dispozitivelor ZnAl₂O₄/ZnO (D1) și ZnAl₂O₄/ZnO (D2) față de gaze și vapori cu concentrația de 800 ppm la 25 °C. (b) Răspunsul față de concentrația de H₂ la diferite temperaturi de operare a ZnAl₂O₄/ZnO (D1) și ZnAl₂O₄/ZnO (D2). Răspunsul dinamic față de diferite concentrații de H₂ la 25 °C al: (c) ZnAl₂O₄/ZnO (D1); (d) ZnAl₂O₄/ZnO (D2).

În scopul cercetării influenței dimensiunilor tetrapozilor individuali asupra proprietăților senzoriale la gaze, pentru dispozitivele deja menționate D1 (tetrapod relativ mare, $D \sim 800$ nm) și D2 (tetrapod relativ mic, $D \sim 400$ nm) au fost măsurate proprietățile senzoriale. Similar cazului microfiredorilor, tetrapozii funcționalizați cu ZnAl₂O₄ au demonstrat o selectivitate excelentă la gazul de H₂ (vezi figura 5.7 (a)). Răspunsurile față de concentrația gazului de H₂ pentru ambele dispozitive sunt prezentate în figura 5.7 (b). La temperatura camerei, răspunsul față de 100 ppm de H₂ este de ~ 1,3 și ~ 2 pentru ZnAl₂O₄/ZnO (D1) și ZnAl₂O₄/ZnO (D2), ceea ce este mai mare decât răspunsul de 1,15 detectat pentru microfiredorul de ZnAl₂O₄/ZnO.

Limitele de detecție la temperatura camerei sunt de 35 și 10 ppm pentru D1 și D2. Luând în considerare că diametrul brațului tetrapodului D1 este mai mare (~ 800 nm) comparativ cu diametrul microfibrilor (~ 400 nm), iar diametrul brațului tetrapodului D2 este aproape similar (~ 400 nm), rezultatele date demonstrează că folosirea tetrapozilor individuali este mai favorabilă pentru aplicațiile sensor din cauza sensibilității mai înalte, în comparație cu microfibrul de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. **Figura 5.7 (c,d)** demonstrează răspunsul dinamic al dispozitivelor D1 și D2 la diferite concentrații de H_2 la 25 °C. După cum se poate observa, D2 posedă timpii de răspuns și de recuperare mai rapizi, în special la temperatura camerei. De exemplu, la temperatura camerei timpii de răspuns și de recuperare pentru aplicarea a 800 ppm de H_2 , în cazul dispozitivului D2, sunt de ~ 23 s și ~ 36 s, iar pentru microfibrul de ZnO:Al , este de 200 s și > 500 s.

5.3. Nanosenzori selectivi de NH_3 în baza structurilor individuale de CNT/ZnO

Nanotuburile de carbon (CNT) sunt pe larg cercetate din cauza că prezintă proprietăți electrice, termice și mecanice excepționale [195, 196, 217]. Senzorii de gaze în baza nanotuburilor de carbon sunt foarte sensibili la temperatura camerei față de o serie de gaze, precum NH_3 și NO_2 [195, 196, 217]. Astfel, combinarea proprietăților senzoriale excelente ale nanotuburilor de carbon cu sensibilitatea și porozitatea înaltă a rețelelor de tetrapozi de ZnO prezintă un interes sporit pentru obținerea unor materiale hibride cu proprietăți superioare. Acesta este, de fapt, scopul principal urmărit în subcapitolului dat. Rezultatele prezentate au fost publicate în lucrările proprii, care au tangență la subiectul tezei [196, 209, 228].

Toate dispozitivele cercetate au fost fabricate în baza structurilor de ZnO-CNT cu 2,0 wt% CNT, având diferite diametre și lungimi ale brațelor și au fost notate ca dispozitivul #1, #2, #3, #4 și #5. Imaginile SEM ale structurilor hibride pe baza CNT integrate în dispozitive, sunt prezentate în **figura 5.8 (a-e)**. Caracteristicile curent-tensiune (în intervalul de la -1 V până la +1 V) sunt prezentate în **figura A4.9**, în timp ce rezultatele măsurărilor la gaze în condițiile temperaturii camerei sunt prezentate în **figura 5.8 (f)**. În cazul celui mai mare tetrapod de ZnO-CNT (#1) cu lungimea brațului de $\approx 57 \mu\text{m}$ și diametrul de $\approx 4 \mu\text{m}$ nu a fost obținut un răspuns detectabil. În cazul dispozitivului #2 cu lungimea brațelor $\approx 12 \mu\text{m}$ și diametrul de $\approx 1,8 \mu\text{m}$, răspunsul la NH_3 , H_2 și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ este de ~ 1,32, ~ 1,06 și ~ 1,02 (vezi **figura 5.8 (f)**). Prin descreșterea în continuare a diametrului brațelor la $\approx 1,5$, 1,0 și 0,35 μm (pentru dispozitivele #3, #4 și #5), răspunsul la NH_3 crește la 2,1, 2,65 și 6,4 (vezi **figura 5.8 (f)**). Răspunsul față de alte gaze, precum CH_4 , CO_2 și acetonă, nu a fost observat pentru structurile de tipul dat.

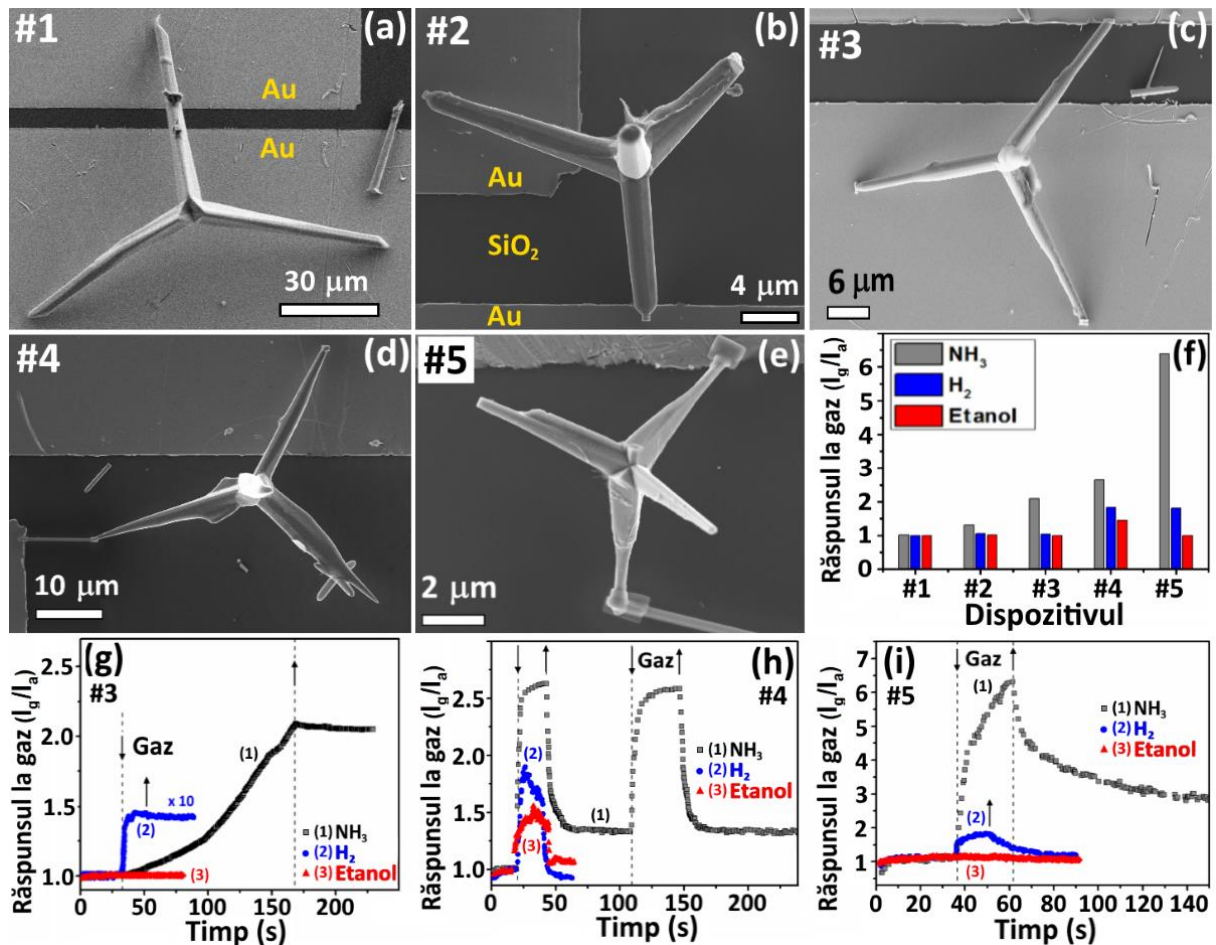


Fig. 5.8. Imaginile SEM ale dispozitivelor fabricate în baza tetrapozilor individuali de diferite dimensiuni și funcționați cu nanotuburi de carbon (CNT/ZnO): (a) #1 - lungimea brațului (L) de 57 μm și diametrul (D) de 4 μm ; (b) #2 - L = 12 μm și D = 1,8 μm ; (c) #3 - L = 22 μm și D = 1,5 μm ; (d) #4 - L = 20 μm și D = 1 μm ; (e) #5 - L = 27 μm și D = 0,5 μm [196]. (f) Răspunsul față de gaz la temperatura camerei ale dispozitivelor fabricate (#1-5) (concentrația pentru NH₃ - 100 ppm, H₂ - 10 000 ppm și C₂H₅OH - 1 000 ppm).

Răspunsul dinamic la temperatura camerei ale dispozitivelor: (g) #3; (h) #4; (i) #5 (concentrația gazelor este similară celor din (f)).

Structurile individuale de ZnO, prezentate anterior, au demonstrat o selectivitate la gazul de H₂ [104]. În cazul cercetat în lucrare se observă că odată cu funcționalizarea suprafeței cu CNT se poate modifica selectivitatea la NH₃ [116, 229, 230]. După cum a fost menționat anterior, CNT adsorb eficient moleculele de NH₃ la temperatura camerei și donează electroni către ZnO, ceea ce conduce la mărirea canalului de conducție, și respectiv la un răspuns mai mare [202]. Astfel, prin adăugarea CNT pe suprafața ZnO se poate obține o modificare eficientă în selectivitate de la H₂ la NH₃.

Răspunsul dinamic la temperatura camerei ale dispozitivelor #3, #4 și #5 sunt prezentate în figura 5.8 (g-i). Timpii de răspuns și de recuperare pentru toate dispozitivele sunt prezentați în tabelul A4.2. În toate cazurile s-a observat o recuperare lentă a semnalului în urma evacuării NH_3 , în special în cazul nanosenzorilor cu grosimea brațelor mai mare. Totuși, se poate observa că rapiditatea crește prin descreșterea diametrului. Totuși, monitorizarea nivelului de NH_3 în aer nu necesită senzori ultra-rapizi [231]. Astfel, nanosenzorii elaborați sunt acceptabili pentru astfel de aplicații practice.

5.4. Nanosenzori în baza nanostructurilor individuale de ZnO și CNT/ZnO cu joncțiune de tip Schottky

În dispozitivele electronice convenționale și senzorii de gaze, de obicei, se evită formarea contactelor de tip Schottky între materialele semiconductoare și metale cu scopul de a mări contribuția care rezultă din interacțiunea materialului sensibil cu moleculele de gaz sau analiții biologici [33]. Totuși, în cazul dispozitivelor în baza structurilor individuale s-a demonstrat o eficiența mult mai mare a modulării curentului electric care curge prin canalul de conducție în urma formării unui contact de tip Schottky [33]. Astfel, scopul principal urmărit în subcapitolul dat îl prezintă investigarea în premieră a proprietăților senzoriale ale dispozitivelor în baza nanostructurilor individuale de ZnO și CNT/ZnO cu joncțiune de tip Schottky. Rezultatele prezentate au fost publicate în lucrările proprii, care au tangență cu subiectul tezei [96, 217].

Un tetrapod individual preluat din rețelele 3-D de ZnO a fost integrat într-un dispozitiv senzor. Imaginea SEM a dispozitivului este prezentată în figura 5.9 (a), iar caracteristica curent-tensiune măsurată în aer este prezentată în figura 5.9 (b), demonstrându-se proprietăți de rectificare. În figura A4.10 este prezentat răspunsul dinamic față de radiația UV la diferite tensiuni electrice aplicate (-10 V , -1 V , $+1\text{ V}$ și $+10\text{ V}$). Parametrii calculați (răspunsul și constantele de timp) sunt prezentate în tabelul A.4.3. Cel mai mare răspuns a fost obținut la aplicarea unei tensiuni de -10 V . La fel ca și în cazul iluminării cu radiația UV, la măsurarea răspunsului față de gazul de H_2 a fost obținut cel mai mare răspuns la tensiunea de -10 V , adică un răspuns de $I_g/I_a \approx 300$ (vezi figura 5.9 (c)). La tensiunea aplicată de $+10\text{ V}$, răspunsul la gaz este semnificativ mai mic ($I_g/I_a \approx 25$) (vezi figura 5.9 (d)). Timpii de răspuns și de recuperare pentru ambele tensiuni electrice aplicate sunt prezentate în tabelul A4.4. După cum se poate observa, timpul de recuperare este mai mic la polarizarea inversă a dispozitivului în baza tetrapodului de ZnO.

În figura A4.11 este prezentat procesul de integrare a ZnO din dispersia de rețele 3-D de ZnO-Zn₂SnO₄ transferate pe substratul de SiO₂/Si. În timp ce un braț (notat cu cifra 1,

figura 5.9 (a)) este plasat pe electrodul de Au/Cr și contactat cu Pt, regiunea ZnO de la al doilea contact (notat cu cifra 2, figura 5.9 (a)) este amplasat în aer, fără contact direct la electrodul de Au/Cr, doar cu Pt. Lucrul de ieșire al electronilor pentru Pt este 6,1 eV și este mai mare decât pentru ZnO, astfel este probabilă formarea barierei Schottky la contactul 2 [232-234].

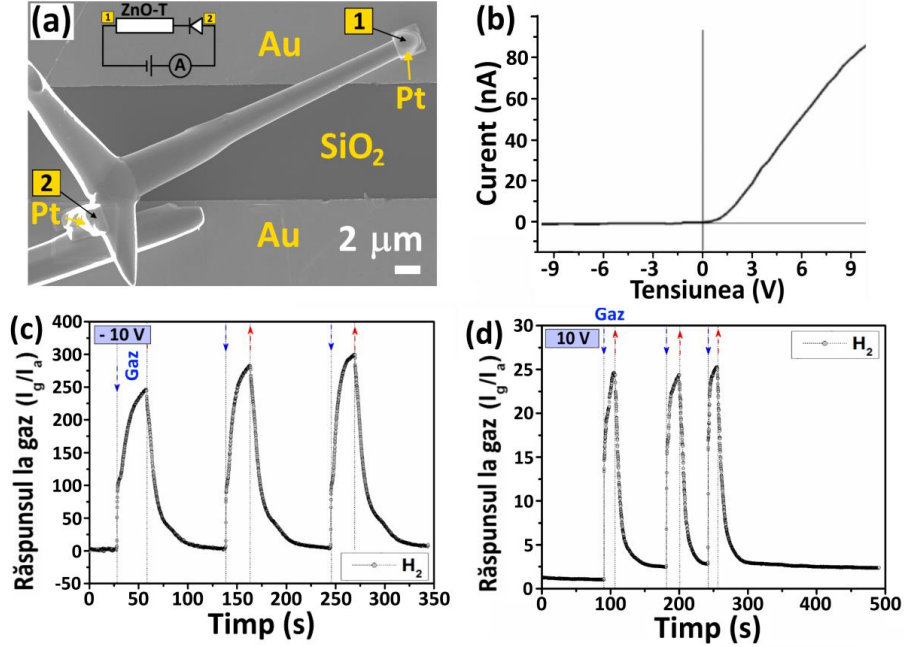


Fig. 5.9. (a) Imaginea SEM a tetrapodului individual de ZnO integrat într-un dispozitiv (în inserție este prezentată schema electrică echivalentă a dispozitivului [96]).

(b) Caracteristica curent-tensiune (I - V) a dispozitivului cu joncțiune de tip Schottky, măsurată la expunerea în aer. Răspunsul dinamic față de H_2 , la aplicarea tensiunii de: (c) - 10 V; și (d) +10 V.

Înălțimea barierei Schottky (ϕ_{BS}) este determinată de [33, 235, 236]:

$$\phi_{BS} = V_{bi} + (E_C - E_F) \quad (5.4)$$

unde E_C și E_F prezintă banda de conducție și nivelul Fermi; V_{bi} prezintă potențialul creat la interfața Pt/ZnO, care este dependent de sarcinile de suprafață după cum urmează [235]:

$$V_{bi} = \frac{Q_s^2}{2qN_{SC}\epsilon_{ZnO}A^2} \quad (5.5)$$

unde ϵ_{ZnO} este permitivitatea ZnO; N_{SC} este concentrația sarcinilor în regiunea epuizată; Q_s este densitatea sarcinilor de suprafață; A este aria contactului Schottky. Lățimea regiunii epuizate, formată la bariera Schottky (L_{BS}), este dependentă de V_{bi} și de tensiunea aplicată V [33]:

$$L_{BS} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{ZnO}}{qN_0} \left(V_{bi} - V - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad (5.6)$$

Astfel, adsorbția oxigenului la aria barierei Schottky va conduce la creșterea valorii ϕ_{BS} [237]. La polarizarea inversă, L_{BS} poate fi mai mare decât în cazul formării contactului Ohmic [33]. Prin urmare, curentul prin structura individuală cu un contact Schottky este dependentă în mare parte de L_{BS} și ϕ_{BS} . Alt factor important este fotodesorbția oxigenului care conduce la descreșterea valorii barierei Schottky ($\phi_{BS(UV)}$) și, ca rezultat, la descreșterea valorii $L_{BS(UV)}$ (figura 5.10 (a,b)). Modificarea înălțimii barierei Schottky ($\Delta\phi_{BS}$) la iluminarea cu radiație UV este dată de [236]:

$$\Delta\phi_{BS} = \phi_{BS} - \phi_{BS(UV)} = \frac{Q_s \cdot L_{BS}}{2\varepsilon_{ZnO}} \quad (5.7)$$

unde $\phi_{BS(UV)}$ este înălțimea barierei Schottky la iluminarea cu radiația UV. Wei ș. a. [237] au demonstrat că creșterea ϕ_{BS} prin adsorbția oxigenului la aria barierei Schottky poate conduce la o modificare în curent de aproape un ordin. Katz ș. a. au propus următoarea dependență al responsivității față de curent și $\Delta\phi_{BS}$ [236]:

$$R = \frac{\left[\exp\left(\frac{\Delta\phi_{BS}}{k_B T}\right) - 1 \right] \cdot I_{intuneric} - I_\lambda}{W} \quad (5.8)$$

unde W este intensitatea luminii; $I_{intuneric}$ este curentul electric la întuneric în regimul de emisie termionică [238]; I_λ este fotocurentul dependent de tensiunea electrică aplicată [236].

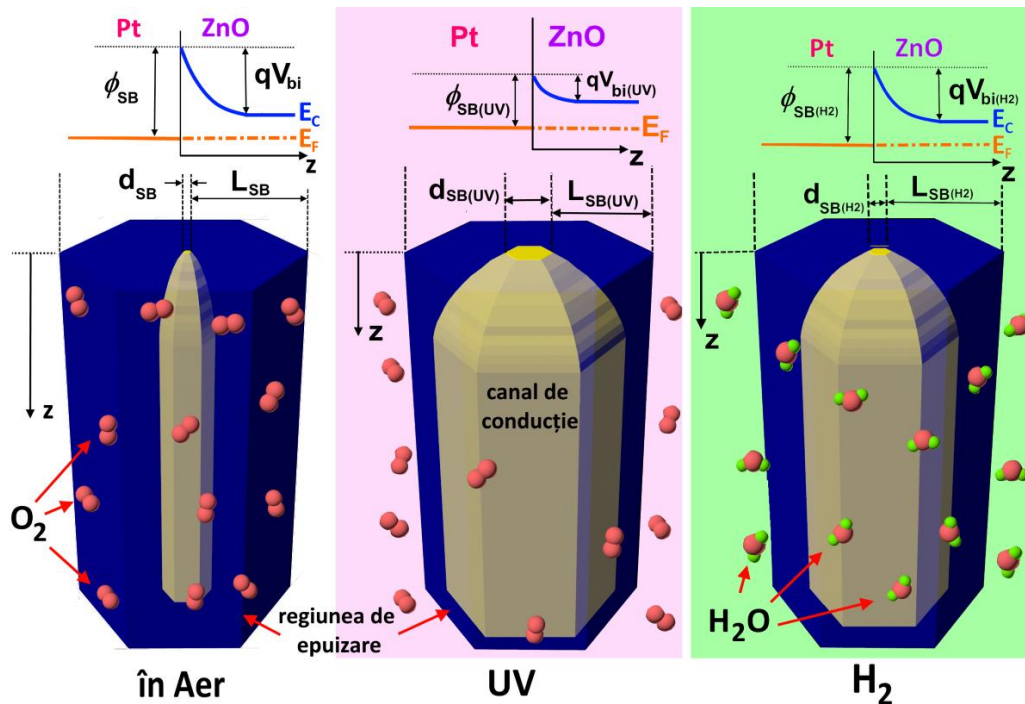


Fig. 5.10. Mecanismul de sesizare a radiației UV și al gazului de H₂ pentru structurile individuale, având o joncțiune de tip Schottky, cu prezentarea benzilor energetice (partea de sus): (a) la expunerea în aer; (b) la iluminarea cu UV; (c) la introducerea moleculelor de H₂.

Astfel, se poate observa că fotocurentul dispozitivului cu o joncțiune de tip Schottky la iluminare este dependent de curentul perechilor electron-gol fotogenerate și de valoarea înălțimii barierei Schottky ($\Delta\phi_{BS}$), care rezultă din adsorbția/fotodesorbția moleculelor de oxigen.

În cazul detectării gazelor, variația ϕ_{BS} și L_{BS} , datorită desorbției moleculelor de oxigen în urma oxidării H_2 , prezintă mecanismul de bază responsabil pentru răspunsul înalt al dispozitivului (vezi figura 5.10 (c)). Ecuația (5.9) prezintă aproximarea modificării barierei Schottky la introducerea moleculelor de H_2 , utilizându-se teoria de emisie-difuzie [237, 239]:

$$\ln\left[I_a / I_g\right] \sim \Delta A^{**} / A^{**} - \Delta\phi_{BS} / k_B T \quad (5.9)$$

unde A^{**} este constanta “practică” a lui Richardson.

Alt factor care poate descrește valoarea ϕ_{BS} este adsorbția catalitică al atomilor de hidrogen, care sunt disociați la suprafața contactului de Pt [232, 234]. La difuzia acestora prin stratul de Pt, la interfața Pt/ZnO se formează un strat de dipoli [233], care, de asemenea, descrește valoarea înălțimii [232, 233].

În figura 5.11 (a-c) este prezentată imaginea SEM a dispozitivului fabricat în baza structurii individuale de ZnO-CNT. Din inserția din figura 5.11 (c) se poate observa că CNT de pe suprafața ZnO nu au fost eliminate în urma procesului de integrare în dispozitiv. Diametrul brațului D este de ≈ 450 nm la capăt și de ~ 3 μ m la bază, în timp ce lungimea brațelor este de 25 μ m. În figura 5.11 (d) sunt prezentate caracteristicile curent-tensiune (I - V) ale dispozitivului, măsurate la diferite temperaturi de operare (20 °C – 150 °C), demonstrându-se o dependență de temperatură tipică pentru semiconductori [108] și o caracteristică de redresare tipică. În figura A4.12 (a) sunt prezentate aceleași date la scară semi-logaritmică. Deoarece interfața Au/ZnO formează o barieră Schottky [240], caracteristica de redresare poate fi rezultatul asimetriei contactelor formate între ZnO și electrozii de Au/Cr [108]. După cum se observă din imaginile SEM, două brațe ale tetrapodului sunt plasate direct pe electrodul de Au/Cr și sunt contactate cu Pt (vezi figura 5.11 (a)). Al treilea braț este plasat pe substratul de SiO_2/Si și este contactat cu Pt la celălalt electrod de Au/Cr, rezultând într-o barieră mai mare în comparație cu celălalt contact [108]. Astfel, în urma formării contactelor asimetrice rezultă apariția efectului de redresare. Ilustrarea schematică a dispozitivului fabricat este prezentată în inserția din figura 5.11 (d).

În figura A4.12 (b) sunt prezentate caracteristicile I - V măsurate la temperatura camerei după 5 ore de fabricare a dispozitivului și după 10 zile de la prima măsurare (dispozitivul a fost menținut în aer), demonstrându-se o stabilitate excelentă fără devieri ale parametrilor electrici, precum și menținerea caracteristicii de redresare. Înălțimea barierei Schottky (Φ_{Bn}) și factorul de

idealitate (n), în dependență de temperatură, au fost calculate din curbele I - V , folosindu-se modelul de emisie termionică pentru dioda Schottky ne-ideală [33, 239, 241]:

$$I_D = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left[\frac{qV}{nk_B T}\right] - 1 \right] \quad (5.10)$$

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \quad (5.11)$$

unde I_D este curentul electric la polarizarea directă; A^* este constanta teoretică Richardson ($\approx 32 \text{ A}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-2}$ pentru ZnO [242]); m^* este masa efectivă a unui electron. Aria contactului Schottky (A) a fost calculată utilizându-se relația:

$$A = \pi \cdot (D/2) \cdot l \quad (5.12)$$

unde l este lungimea contactului fabricat.

Rezultatele sunt prezentate în figura 5.11 (e), demonstrându-se o dependență puternică față de temperatură, ceea ce indică că transportul electronilor este dirijat de emisia termionică [243]. Pentru o diodă Schottky ideală, factorul de idealitate este egal cu unu [108, 232]. În cazul cercetat, valoarea factorului n la temperatura camerei este egală cu 6,9, ceea ce este mult mai mare decât o unitate și descrește până la 3, prin mărirea temperaturii de operare a dispozitivului, în baza tetrapodului individual de CNT/ZnO la 120 °C. Valori similare ale factorului de neidealitate au fost raportate și de Newton ș.a. în cazul unui dispozitiv de tip dioda Schottky în baza unui tetrapod individual de ZnO și a unui contact de Pt, și anume de $n = 11$ [244]. Ryu ș. a. a raportat o valoare de $n \sim 3.5$ pentru dioda Schottky pe bază de un nanofir de ZnO [245]. Factorul de neidealitate relativ mai mare de 1 în cazul dispozitivului din cadrul tezei poate fi lămurit prin faptul că suprafața mirostructurii individuale nu a fost pasivată, formându-se astfel la suprafață regiunea epuizată de electroni, datorită influenței majore a rezistenței înalte a structurii, care este conectată în serie cu dispozitivul [243, 245], precum și datorită defectelor formate în timpul depunerii Pt în sistemul FIB/SEM [246]. De exemplu, Ryu ș. a. au demonstrat descreșterea factorului de idealitate și a raportului curentului electric la polarizarea directă și inversă prin pasivarea suprafeței nanofirului de ZnO [245]. În cazul nostru, o metodă de tipul dat nu poate fi folosită deoarece nu se vor mai adsorbi speciile gazoase pe suprafața structurii și vom inhiba efectul senzor. Totuși, mărirea valorii n în rezultatul creșterii temperaturii de la 120 °C la 150 °C (vezi figura 5.11 (e)) poate fi explicată în baza majorării curenților de tunelare [234, 247].

În baza ecuațiilor (5.10) și (5.11) se pot face concluzii că la polarizarea directă a dispozitivului în baza tetrapodului individual de CNT/ZnO cu joncțiune de tip Schottky, curentul

electric care trece prin ZnO este foarte sensibil la fenomenele de suprafață, datorită modificării Φ_{Bn} , în urma adsorbției moleculelor de gaz la contactul Schottky [33, 239, 248].

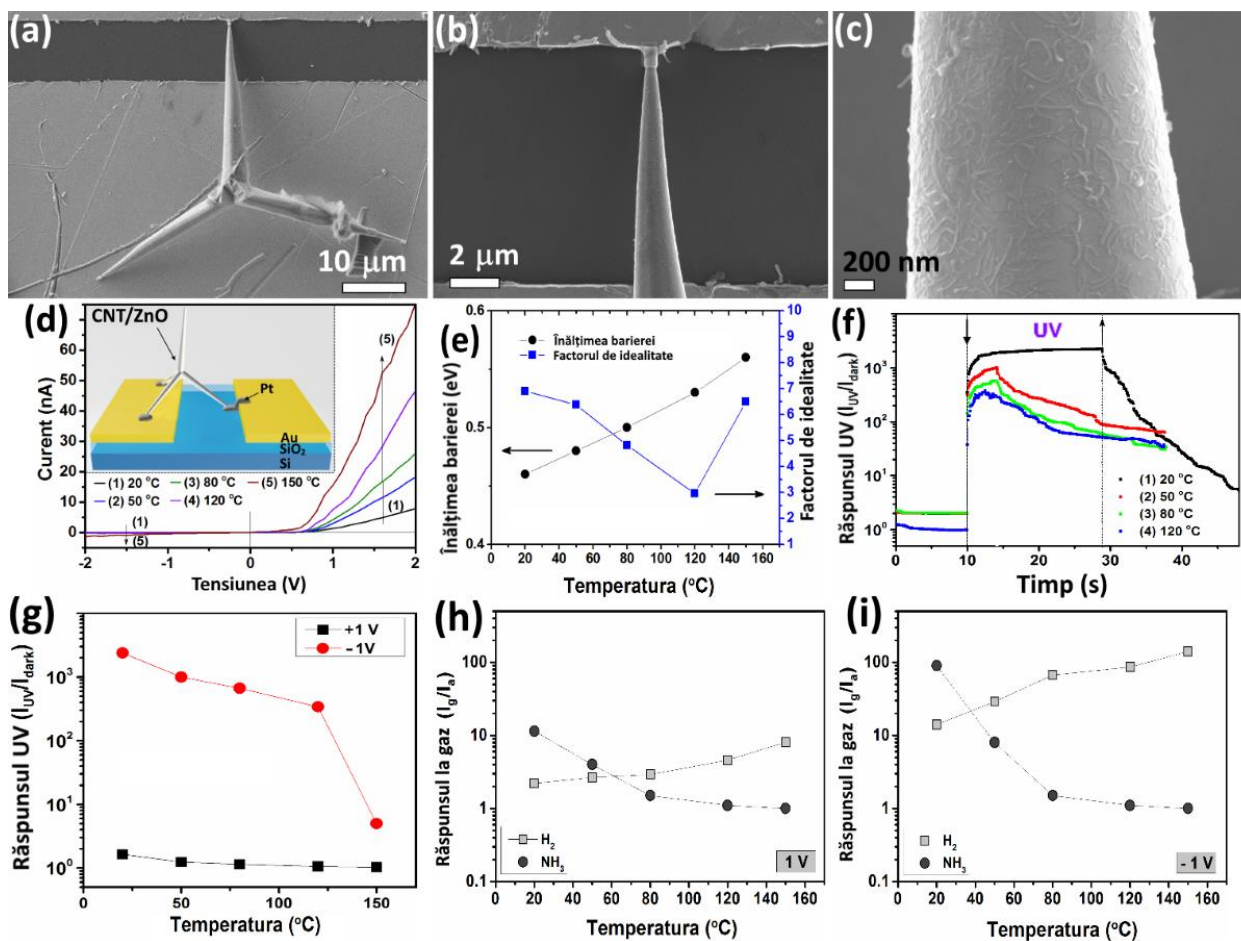


Fig. 5.11. Imaginea SEM a dispozitivului fabricat în baza tetrapodului de ZnO-CNT individual: (a) vederea generală a unui tetrapod CNT/ZnO pe cip; (b) vederea unui braț al tetrapodului; (c) vederea mărită a brațului pentru a demonstra prezența CNT pe ZnO [217]. (d) Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivului în intervalul temperaturilor de la 20 °C până la 150 °C (în inserție este prezentată ilustrarea schematică a dispozitivului). (e) Dependența înălțimii barierei de potențial și a factorului de idealitate față de temperatură. (f) Răspunsul dinamic față de UV la polarizarea inversă (– 1 V) și la diferite temperaturi. (g) Răspunsul față de UV calculat la polarizarea directă (+ 1 V) și inversă (– 1 V), în dependență de temperatura de operare. Răspunsul față de 100 ppm H₂ și NH₃, în dependență de temperatura de operare la: (h) – 1 V; (i) + 1 V.

La polarizarea inversă, curentul care trece prin barieră (curentul de saturație I_0) poate fi exprimat utilizându-se teoria de difuzie-emisie-termionică (cu condiția $V \gg 3k_B T/q$) [33, 239, 248]:

$$I_0 = AA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{Bn}}{k_B T}\right) \times \exp\left(\frac{\sqrt[4]{q^7 N_D (V + V_{bi} - k_B T / q) / 8\pi^2 \epsilon_s^3}}{k_B T}\right) \quad (5.13)$$

$$I_0 \approx AA^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q(\Phi_{Bn} - \sqrt{q\xi_m / 4\pi\epsilon_s})}{k_B T}\right) \quad (5.14)$$

$$\xi_m = \gamma_a \sqrt{\frac{2qN_0}{\epsilon_{ZnO}} \left(|V| + V_{bi} - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad (5.15)$$

$$V_{bi} = \Phi_{Bn} - (E_C - E_F) \quad (5.16)$$

unde ξ_m este câmpul electric localizat la interfața Pt/ZnO și γ_a este factorul de amplificare al acestui câmp.

Din reprezentarea grafică Richardson a curentului de saturație ($\ln(I_0/T^2) = f(1/T)$) s-a obținut valoarea $A^{**} \approx 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ (vezi figura A4.12 (c)), care este mai mică decât cea teoretică [241]. Devierea valorii A^{**} este, de obicei, explicată în baza neomogenității barierei Schottky [247]. În baza ecuațiilor (5.13-5.16), lățimea regiunii epuizate la contactul Schottky (L_{BS}) se poate deduce precum a fost prezentat în Ec. (5.7) [33]. Astfel, curentul care trece prin contactul Schottky este foarte sensibil față de Φ_{Bn} și ξ_m și anume față de adsorbția/desorbția moleculelor de gaz care pot modifica N_D , astfel ca rezultat se modifică curentul electric prin dispozitiv [234].

În figurile 5.11 (f) și A4.12 (d) este prezentat răspunsul dinamic față de radiația UV la polarizarea directă (+ 1 V) și inversă (- 1 V), fiind prezentată și influența temperaturii de operare. Răspunsul calculat față de radiația UV este prezentat în figura 5.11 (g). Ca rezultat, se pot face următoarele afirmații: (i) la toate temperaturile de operare, răspunsul față de UV este dependent de polarizarea electrică a dispozitivului (~ 2400 pentru - 1 V și ~ 1,6 pentru + 1 V); (ii) răspunsul față de UV descrește considerabil de la ~ 2400 până la ~ 5 și de la ~ 1,6 până la ~ 1,03 prin creșterea temperaturii de operare de la 20 °C până la 150 °C, pentru polarizarea inversă și directă. Un astfel de răspuns înalt la polarizarea inversă (~ 2400 la 25 °C), poate fi atribuit proprietăților excelente ale joncțiunii Schottky polarizate invers, și anume în acest caz apare o tendință de suprimare a recombinării sarcinilor electrice datorită prezenței câmpului electric localizat [38, 234, 235]. De asemenea, proprietățile senzoriale excelente ale interfeței CNT/ZnO ajută la separarea sarcinilor fotogenerate ($e^- - h^+$), ceea ce contribuie la creșterea timpului de viață al sarcinilor (τ) [249, 250]. Descreșterea răspunsului față de UV prin mărirea temperaturii de operare poate fi explicat în baza măririi curentului de întuneric odată cu

majorarea curenților de tunelare [234] și cu creșterea probabilității de recombinare a sarcinilor fotogenerate [39]. Deoarece dispozitivul fabricat poate lucra eficient la polarizarea inversă până la temperatura de ~ 120 °C și cu o putere de consum mică, acest dispozitiv poate fi folositor pentru aplicațiile de combustie și explorare spațială [251].

În continuare va fi analizat mecanismul de detectare a radiației UV de către dispozitivul în baza unui tetrapod de ZnO–CNT cu joncțiune de tip Schottky. În cazul înălțimii barierei Schottky, adsorbția moleculelor de $O_{2(ad)}^-$ și $OH_{(ad)}^-$ va conduce la creșterea valorii Φ_{Bn} ($\Phi_{Bn} + \Delta$) [237]. La contactul de Pt, moleculele de O_2 se disociază în specii atomice (O) [252]. La iluminarea cu radiație UV se vor fotogenera perechile electron-gol [$h\nu \rightarrow e^- + h^+$] [38]. În timp ce golurile migrează la suprafață pentru a fotodesorbe speciile de oxigen ionizate $O_{(ad)}^-$ de la aria contactului Schottky prin procesele de recombinare [$h^+ + O_{(ad)}^- \rightarrow O_{(g)}$], electronii fotogenerați rămân în canalul de conducție și contribuie la majorarea fotocurentului [38, 235]. Ca rezultat, concentrația de sarcină pozitivă de la suprafața ZnO (Q_s) se reduce, iar valoarea înălțimii barierei Schottky descrește. Modificarea valorii înălțimii barierei Schottky ($\Delta\Phi_{Bn}$) la iluminarea cu radiația UV poate fi reprezentată după cum urmează [236]:

$$\Delta\Phi_{Bn} = \Phi_{Bn} + \Delta - \Phi_{Bn(UV)} = \frac{Q_s \cdot W}{2\varepsilon_{ZnO}} \quad (5.17)$$

De asemenea, din ecuația (5.13) se poate observa că odată cu creșterea valorii N_0 (datorită fotogenerării electronilor) se poate lărgi valoarea câmpului electric localizat și, prin urmare, se va mări curentul de saturație. De asemenea, trebuie de luat în considerare că prezența CNT pe suprafața ZnO conduce la o extracție eficientă a electronilor fotogenerați, ceea ce mărește timpul de viață al sarcinilor fotogenerate [249, 250].

În continuare, au fost efectuate măsurările senzoriale la gaze în intervalul temperaturilor de la 20 până la 150 °C la polarizarea inversă (-1 V) și directă ($+1$ V). Rezultatele măsurărilor la 10 000 ppm de H_2 și 2500 ppm de NH_3 sunt prezentate în figura 5.11 (h,i). În cazul măsurărilor la alte gaze și compuși organici volatili nu a fost obținut un răspuns detectabil (2-propanol, butanol, izopropanol, acetonă și etanol cu concentrația de 100 - 2500 ppm, vezi figura 5.12 (a)). După cum se poate observa în figura 5.11 (h,i), răspunsul la gaz este mai mare în cazul polarizării inverse, la fel ca și în cazul măsurărilor la UV, ceea ce poate fi atribuit proprietăților similare ale contactului Schottky deja discutate și anume prezenței câmpului electric localizat (ξ_m) la interfața Pt/ZnO (vezi ecuațiile (5.13-5.16)) [234, 239]. Astfel, în cazul polarizării inverse la temperatura camerei, răspunsul față de NH_3 și H_2 este de ~ 90 și ~ 14 . Prin mărirea

temperaturii la 50 °C, răspunsul față de NH₃ descrește considerabil până la ~ 8 (aproximativ cu un ordin), în timp ce răspunsul față de H₂ crește până la 29 (aproximativ de 2 ori). Prin creșterea în continuare a temperaturii până la 150 °C, răspunsul față de H₂ crește până la ~ 140, iar răspunsul față de NH₃ descrește până la aproximativ 1,5. Aceeași tendință a fost observată și la polarizarea directă (vezi figura 5.11 (i)), însă cu valori mult mai mici ale răspunsului. La temperatura camerei, răspunsul față de NH₃ și H₂ este de ~ 11,4 și ~ 2,2. Prin creșterea temperaturii de operare la 50 °C, răspunsul față de NH₃ descrește până la ~ 4, iar răspunsul față de H₂ crește până la 2,65. La 150 °C, răspunsul față de NH₃ este mai mic de 1,5, ca și în cazul polarizării inverse, în timp ce răspunsul față de H₂ crește considerabil până la ~ 8 (vezi figura 5.11 (i)). Raportul răspunsului la NH₃ față de H₂, în dependență de temperatura de operare și de polarizare, este prezentat în figura 5.12 (b).

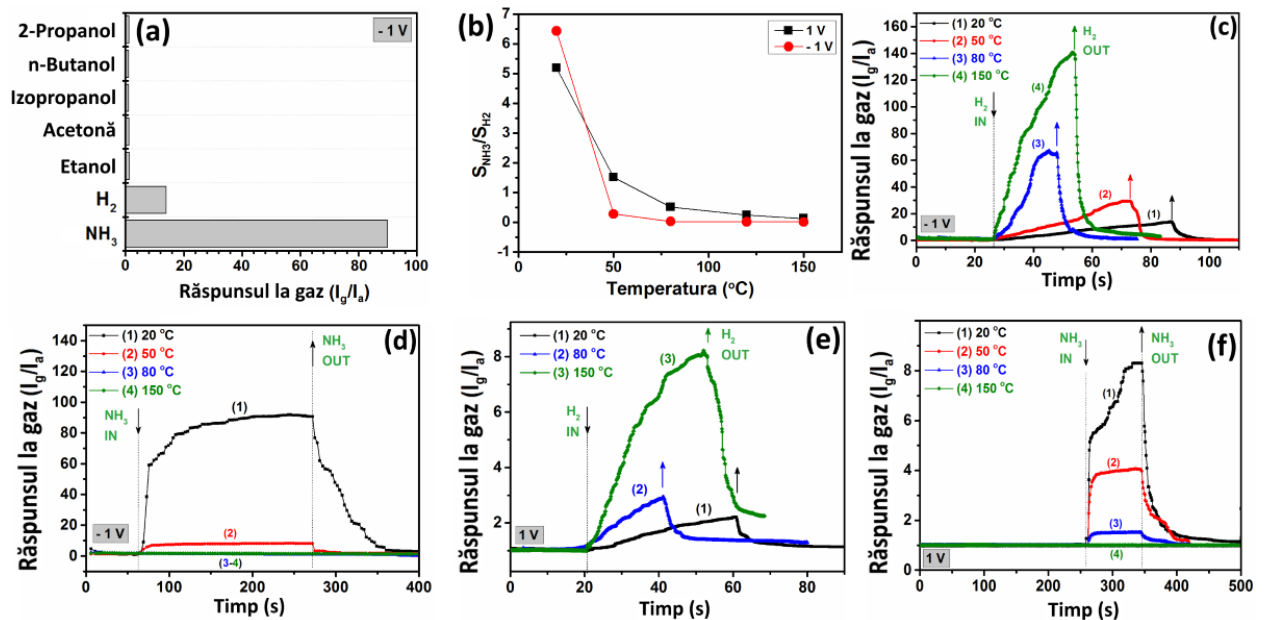
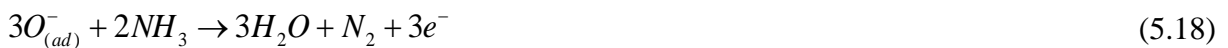


Fig. 5.12. (a) Răspunsul la gaze și la vapori organici volatili cu concentrația de 2500 ppm la polarizarea inversă (-1 V) a dispozitivului, în baza unui tetrapod de ZnO-CNT cu joncțiune de tip Schottky. (b) Raportul răspunsului la NH₃ (S_{NH_3}) și la H₂ (S_{H_2}) în dependență de tipul de polarizare a dispozitivului. Răspunsul dinamic la polarizarea inversă (-1 V) și diferite temperaturi de operare față de: (c) 2500 ppm de H₂; (d) 2500 ppm de NH₃. Răspunsul dinamic la polarizarea directă (+1 V) și diferite temperaturi de operare față de: (e) 2500 ppm de H₂; (f) 2500 ppm de NH₃.

Răspunsul dinamic față de H₂ și NH₃ la polarizarea inversă (-1 V) și polarizarea directă (+1 V) este prezentat în figura 5.12 (c,d). Datele privind timpii de răspuns și de recuperare sunt generalizate în figura A4.12 (e), pentru polarizarea directă, și în figura A4.12 (f), pentru

polarizarea inversă. Valorile mai mici ale timpilor de răspuns și de recuperare, în cazul răspunsului la H₂, în comparație cu răspunsul față de NH₃, poate fi explicat în baza proprietăților catalitice excelente ale contactului din Pt pentru a disocia moleculele de hidrogen și oxigen [253, 254]. În cazul răspunsului față de NH₃, se presupune că interacțiunea moleculelor de NH₃ cu CNT joacă un rol principal, iar procesele date au o natură relativ lentă [116, 202, 253, 255].

Este bine cunoscut faptul că nanotuburile de carbon, precum și structurile individuale ale oxizilor metalici demonstrează proprietăți senzoriale excelente la temperatura camerei [116, 202, 253, 255]. În acest context, adăugarea pe suprafața oxizilor metalici a nanomaterialelor în baza carbonului este o metodă eficientă de a îmbunătăți semnificativ proprietățile senzoriale ale materialului sensibil de bază [202]. Prezența CNT cu o conductibilitate înaltă (capabili să adsorbă moleculele de NH₃ la temperatura camerei) pe suprafața ZnO, duce la apariția a mai multor stări active pentru adsorbția moleculelor de gaz, iar transferul de sarcină poate fi mărit [202]. În cazul dat, rezultatele obținute se vor explica în baza modulării înălțimii barierei Schottky și a transferului de sarcină în urma adsorbției moleculelor de NH₃ pe suprafața CNT. Modificarea curentului la introducerea moleculelor de gaz poate fi atribuită proceselor de adsorbție/desorbție în regiunea contactului Schottky, care conduce la modificarea înălțimii barierei Schottky ($\Delta\Phi_{Bn}$). După cum a fost menționat, la expunerea în aer, speciile de $O_{2(ad)}^-$ se adsorb la contactul Schottky și conduc la creșterea înălțimii barierei ($\Phi_{Bn} + \Delta$) (vezi figura 5.13 (a)) [237]. La introducerea NH₃ și H₂, valoarea înălțimii barierei Schottky va descrește datorită interacțiunii moleculelor de gaz de test cu speciile adsorbite de O^- [104, 256]:



Modificarea în înălțimea barierei Schottky poate fi estimată din următoarea expresie [237, 257]:

$$\Delta\Phi_{Bn} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{0(a)}}{I_{0(g)}} \right) \quad (5.19)$$

unde $I_{0(a)}$ și $I_{0(g)}$ este curentul electric de saturație la expunerea în aer și la introducerea gazului.

Rezultatele estimate în dependență de temperatură sunt prezentate în figura A4.13 (a). Se poate observa că în cazul sesizării H₂, modificarea înălțimii barierei Schottky se mărește prin creșterea temperaturii de operare, ceea ce este în concordanță cu alte rezultate [237]. Aceasta poate fi atribuit creșterii cantității moleculelor de oxigen adsorbite. În cazul sesizării NH₃,

modificarea în înălțime a barierei Schottky la temperatura camerei este mai mare decât în cazul sesizării H_2 și descrește prin creșterea temperaturii de operare.

Răspunsul mai mare față de NH_3 la temperatura camerei poate fi explicat în baza adsorbției eficiente a moleculelor de NH_3 la regiunea contactului Schottky și pe suprafața CNT cu transferul ulterior al electronilor la ZnO. Aceasta conduce la mărirea considerabilă a câmpului electric localizat datorită creșterii concentrației de N_0 și a descreșterii înălțimii barierei Schottky ($\Phi_{Bn} + \Delta - \Delta'$) (vezi figura 5.13 (b)).

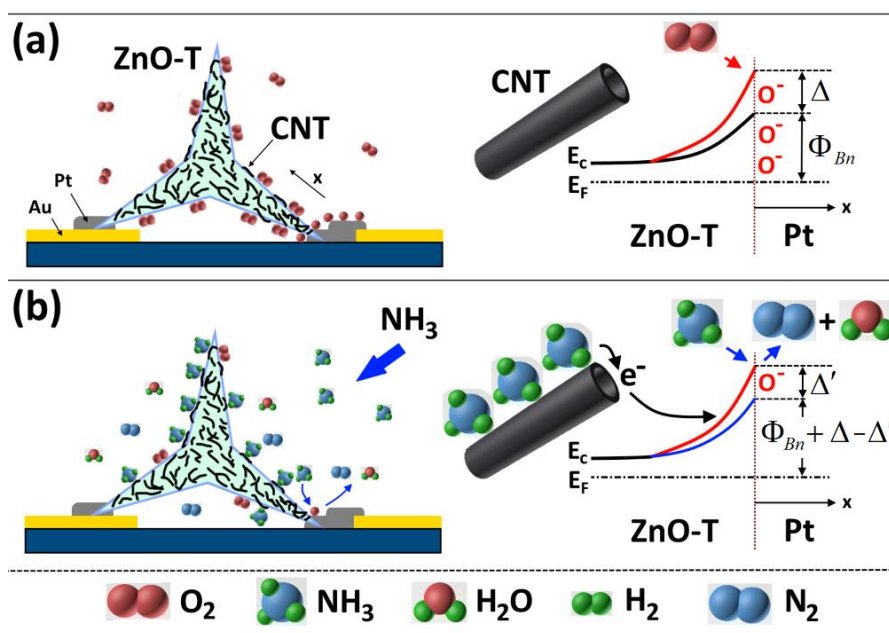


Fig. 5.13. Mecanismul de detectare al gazului pentru dispozitivul în baza structurii individuale de ZnO-CNT cu joncțiune de tip Schottky: (a) la expunerea în aer; (b) la introducerea moleculelor de NH_3 .

La expunerea în gazul de H_2 , modificarea înălțimii barierei Schottky este cauzată doar de adsorbția și disocierea moleculelor de hidrogen în regiunea contactului Schottky, precum și a stratului de dipol format datorită difuziei atomilor de hidrogen la interfața dintre contactul de Pt și ZnO ($\Phi_{Bn} + \Delta - \Delta''$) (vezi figura A4.13 (c)) [232]. Astfel, în cazul sesizării NH_3 , electronii adiționali donați de la CNT pare a avea un rol decisiv pentru o modulare cât mai mare a valorii înălțimii barierei Schottky, în comparație cu introducerea moleculelor de H_2 ($\Delta' > \Delta''$ la temperatura camerei). Cu scopul de a explica descreșterea răspunsului la NH_3 prin creșterea temperaturii de operare, s-au efectuat măsurări la NH_3 și H_2 față de temperatura de operare a rețelelor de CNT, care au fost folosite pentru funcționalizarea ZnO. Structurile senzor au fost fabricate după cum a fost menționat anterior [116]. Răspunsul la 2500 ppm de NH_3 și H_2 față de

temperatura de operare este prezentat în figura A4.13 (b), demonstrându-se un răspuns tipic nanomaterialelor de carbon de tip-*p* [116], precum și o descreștere a răspunsului față de mărirea temperaturii, în timp ce răspunsul la H₂ este foarte mic. Aceste date sunt în bună concordanță cu mecanismul propus și cu datele experimentale obținute. Astfel, se presupune că prin creșterea temperaturii de operare, numărul de electroni donați de la CNT la ZnO prin adsorbția NH₃ se reduce considerabil, ceea ce ar duce la descreșterea răspunsului dispozitivului.

În tabelul A4.5 sunt prezentate performanțele raportate ale senzorilor de gaze pe baza structurilor individuale de oxizi metalici (ZnO:Fe, Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO), pentru a fi comparate cu rezultatele obținute în lucrarea dată. După cum se poate observa, rezultatele obținute în teză sunt superioare majorității datelor deja raportate, cu toate că diametrul structurilor individuale este mult mai mare comparativ cu cel al structurilor raportate. Aceasta demonstrează eficiența înaltă a funcționalizării suprafeței nano- și microstructurilor de ZnO cu Fe₂O₃, cu ZnAl₂O₄ și cu nanotuburi de carbon (CNT) pentru obținerea nanosenzorilor de înaltă performanță.

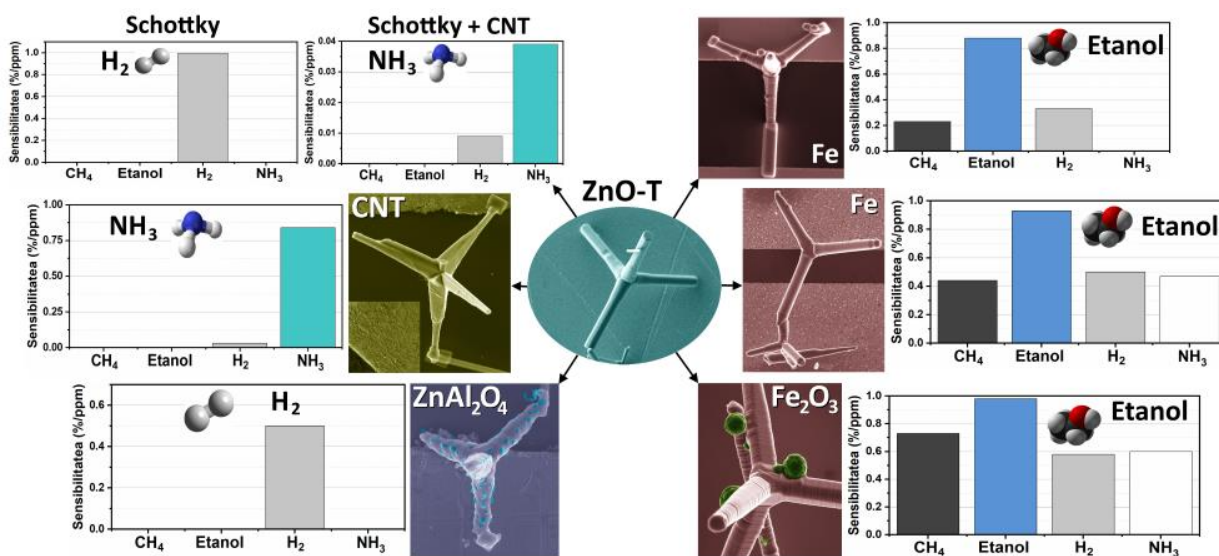


Fig. 5.14. Prezentarea generală a structurilor individuale în baza tetrapozilor de ZnO hibridi (Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO), cu ilustrarea imaginilor SEM respective și selectivitatea acestora față de gaze. Figura dată demonstrează flexibilitatea înaltă pentru modificare materialului de bază cu scopul de a obține funcționalități noi și o performanță ultra-înaltă pentru dispozitivele fabricate pe bază de structuri hibride individuale.

Pentru a generaliza toate rezultatele obținute în capitolul 5, a fost creată imaginea din figura 5.14. Figura dată demonstrează imaginile SEM și selectivitatea tuturor dispozitivelor fabricate, cercetate în capitolul 5 și raportate în articolele care au tangență cu tema tezei [96,

113, 135, 196, 217]. Astfel se poate observa că tetrapozii individuali de ZnO:Fe și Fe₂O₃/ZnO sunt înalt selectivi la vaporii de etanol din cauza proprietăților catalitice excepționale de a dehidrogena moleculele de etanol. În cazul tetrapozilor individuali de ZnAl₂O₄/ZnO s-a observat o selectivitate înaltă la hidrogen gazos, iar în cazul tetrapozilor individuali de CNT/ZnO s-a observat o selectivitate înaltă la NH₃. În cazul dispozitivelor cu joncțiune de tip Schottky s-a observat o majorare esențială a proprietăților senzoriale din cauza sensibilității înalte a barierilor Schottky la efectele de suprafață (adsorbție/desorbție). Rezultatele obținute demonstrează că integrarea structurilor hibride individuale în dispozitive poate rezulta în funcționalități noi și o performanță ultra-înaltă cu posibilitatea operării la temperatura camerei.

5.5. Concluzii la Capitolul 5

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

1. Nanofirele individuale de ZnO de diferite diametre, de la 700 până la 30 nm, au fost integrate în nanosenzori, pentru a cerceta influența diametrului lor asupra răspunsului față de NH₃. Rezultatele au demonstrat o dependență semnificativă a răspunsului la temperatura camerei față de 2500 ppm de NH₃ în dependență de diametru. Astfel, s-a observat o creștere a răspunsului de la 1,2 până la 170 prin micșorarea diametrului nanofirului individual de la 700 la 30 nm. Mecanismul de sesizare fizico-chimic corespunzător a fost propus pe bază de modulare a canalului de conducție pentru diferite diametre relative ale structurilor oxizilor metalici;

2. Pentru prima dată au fost fabricate dispozitive sensor în baza unui singur tetrapod de ZnO:Fe, a doi tetrapozi interconectați de ZnO:Fe și a unui tetrapod individual de Fe₂O₃/ZnO:Fe. Astfel, s-a demonstrat influența esențială a barierelor de potențial pentru fabricarea dispozitivelor de înaltă performanță, precum și importanța atașării nanoparticulelor de Fe₂O₃ pe suprafața structurilor individuale pentru îmbunătățirea esențială a proprietăților senzoriale în baza efectelor catalitice de dehidrogenare a moleculelor de etanol. Toate dispozitivele au demonstrat o selectivitate excelentă la vaporii de etanol, iar mecanismele fizico-chimice corespunzătoare au fost propuse și discutate în detalii pentru a explica datele experimentale obținute.

3. În premieră au fost integrate microstructuri individuale hibride în baza ZnO, de diferite morfologii și nanoparticule de ZnAl₂O₄. Proprietățile senzoriale față de temperatura de operare au fost cercetate în detalii. Toate structurile au demonstrat o selectivitate excelentă la hidrogenul gazos, în intervalul temperaturilor de la 20 până la 150 °C. Astfel, au fost supuse cercetării influența diametrului și al dimensiunilor structurilor, demonstrându-se îmbunătățirea

proprietăților senzoriale odată cu micșorarea dimensiunii datorită unei influențe mai mari a fenomenelor de suprafață asupra transportului de sarcină prin canalul de conducție. De asemenea, în urma creșterii temperaturii de operare s-a observat mărirea răspunsului la hidrogen din cauza măririi coeficientului ratei reacțiilor de suprafață.

4. În baza tetrapozilor individuali de CNT/ZnO au fost fabricați nanosenzori ultra-senzitivi și rapizi de NH₃, operabili la temperatura camerei. În cazul structurii hibride de CNT/ZnO, cu diametrul brațului de 0,35 μm, s-a obținut un răspuns de $I_{\text{gas}}/I_{\text{air}} \approx 6,4$ la NH₃ cu concentrația de 100 ppm și cu un timp de răspuns de 20 s. Rezultatele cercetărilor demonstrează importanța sintezei materialelor hibride cu proprietăți unice pe bază de structuri de oxizi metalici și nanomateriale de carbon, în scopul aplicării pentru detectarea selectivă și înalt senzitivă a amoniacului. Strategia elaborată poate fi extinsă pentru alte materiale cu proprietăți senzoriale promițătoare și reprezintă un pas esențial în domeniul materialelor hibride noi pentru aplicații practice de înaltă performanță la aplicarea în automotive, monitorizarea mediului, industria chimică, medicală și diagnostica medicală.

5. În premieră, a fost fabricat un dispozitiv în baza unui tetrapod individual de CNT/ZnO cu joncțiune de tip Schottky. În dependență de temperatură, dispozitivul a demonstrat o caracteristică de redresare tipică cu o barieră Schottky mică de 0,46–0,56 V și un factor de idealitate de 6,9–2,96 în intervalul temperaturilor de la 20 până la 150 °C. Măsurările senzoriale la radiația UV au demonstrat posibilitatea de detectare până la o temperatură de 120 °C, fiind extrem de atractiv pentru aplicațiile de combustie și de explorare a spațiului. Răspunsul razelor UV la temperatura camerei este mai mare în cazul polarizării inverse datorită câmpului electric localizat format ($I_{\text{UV}}/I_{\text{intuneric}} \approx 2400$).

6. Măsurările la gaze, în cazul dispozitivului cu joncțiune Schottky, au demonstrat o modificare în selectivitate față de NH₃ datorită funcționalizării cu nanotuburi de carbon, iar prin mărirea temperaturii de la 50 și până la 150 °C s-a observat o modificare în selectivitate față de gazul de H₂. Astfel, la temperatura camerei răspunsul la NH₃ (2500 ppm) este de aproximativ 90, în timp ce răspunsul la H₂ este de doar 14. La 150 °C, răspunsul la NH₃ a scăzut considerabil, în timp ce răspunsul la H₂ a crescut esențial la 140. O astfel de modificare în selectivitate doar prin schimbarea temperaturii de operare este foarte importantă din punct de vedere industrial, deoarece același material poate fi folosit pentru detectarea a două tipuri de gaze diferite, printr-o simplă modificare a temperaturii de operare.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problemele propuse spre cercetare prezintă identificarea materialelor sensibile și selective la gazele reducătoare (H_2 , C_2H_5OH , CH_4 și NH_3) în baza peliculelor columnare de ZnO și rețelelor tetrapozilor de ZnO, precum și elucidarea mecanismelor fizico-chimice de sesizare a gazelor și a radiației UV. În baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii generale:

1. Doparea cu Fe a peliculelor columnare de ZnO obținute prin metoda SCS și funcționalizarea ulterioară cu nanoparticule de AgO/Ag rezultă în îmbunătățirea considerabilă a proprietăților senzoriale față de vaporii de etanol, obținând o limită de detecție de $\sim 0,35$ ppm [111, 127].
2. Demonstrarea posibilității modificării selectivității peliculelor columnare de ZnO de la vaporii de etanol la hidrogen gazos prin doparea cu Pd și funcționalizarea ulterioară a ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ [84, 137, 158].
3. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și Bi₂O₃ (20:1) ca structuri de tip miez (ZnO)-înveliș (Bi₂O₃) au demonstrat un răspuns de tip-*p* selectiv la gazul de H₂ ($S_{H_2} \sim 7\%$ /ppm) la temperatura de operare de 400 °C. Mecanismul fizico-chimic a fost elaborat, discutat și ilustrat, și se bazează pe formarea homojoncțiunilor între straturile de Bi₂O₃, pe suprafața cărora se creează regiunea îmbogățită de goluri. Selectivitatea a fost atribuită proprietăților structurilor de Bi₂O₃ de a detecta în mod selectiv hidrogenul gazos [96, 171]. Simulările DFT au demonstrat că energia de legătură la interacțiunea cu moleculele de hidrogen este cea mai mică în comparație cu alte gaze de test, fiind de 173,8 kJ/mol, iar nivelul Fermi este modificat cu $-0,512$ eV de la valoarea de $-1,757$ eV, din cauza transferului semnificativ de sarcină, ceea ce deasemenea poate lămuri selectivitatea înaltă la gazul de hidrogen.
4. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și microparticulelor de Zn₂SnO₄ (30:1) ca heterojoncțiuni multiple au demonstrat o modificare în selectivitate la gazul de CO ($S_{CO} \sim 28,3$ %/ppm) la temperatura de operare de 275 °C. Calculele DFT au demonstrat că în cazul interacțiunii suprafeței Zn₂SnO₄:ZnO (0 0 0 1) cu molecula de CO are loc un transfer de sarcină mai mare ($0,09 e^-$), în comparație cu molecula de H₂ ($0,05 e^-$) ceea ce ar putea explica selectivitatea mai înaltă a rețelelor de ZnO-Zn₂SnO₄ la gazul de CO. De asemenea, s-a demonstrat o energie eliberată de $-97,2$ kJ/mol la interacțiunea cu moleculele de CO, în timp ce la interacțiunea cu moleculele de H₂, energia este de 101,2 kJ/mol [96].
5. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și a nano- și microparticulelor de Fe₂O₃ (20:1) și CuO (20:1) a demonstrat modificarea selectivității la vaporii de etanol. În cazul ZnO-Fe₂O₃ răspunsul fiind de $S_{etanol} \sim 1,2$ %/ppm la temperatura de operare de 250 °C, iar pentru

ZnO-CuO răspunsul fiind de $S_{\text{etanol}} \sim 3,3 \text{ \%/ppm}$ la temperatura de operare de $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Modificarea selectivității este atribuită proprietăților catalitice excelente ale oxizilor de fier și cupru de a oxida moleculele de etanol [134].

6. Formarea rețelelor hibride ultra-poroase în baza ZnO și a microparticulelor de ZnAl_2O_4 (10:1) a demonstrat posibilitatea de modificare a selectivității la gazul de CH_4 , obținând un răspuns de $S_{\text{CH}_4} \sim 27 \text{ \%/ppm}$ la temperatura de operare de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Răspunsul înalt este atribuit formării heterojoncțiunilor de $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, iar modificarea selectivității - atribuită proprietăților catalitice a ZnAl_2O_4 de a oxida complet gazul de CH_4 la temperaturi relativ înalte [134].

7. Formarea rețelelor hibride poroase în baza ZnO și nanotuburi de carbon (2,0 wt% CNT) a demonstrat modificarea selectivității de la H_2 la NH_3 la temperatura camerei ($S_{\text{NH}_3} \sim 329 \text{ \%/ppm}$). Mecanismul fizico-chimic este discutat în baza diagramelor energetice. Îmbunătățirea proprietăților senzoriale este explicată prin proprietățile excelente ale nanotuburilor de carbon de adsorbție a moleculelor de NH_3 la temperatura camerei, precum și transferul sarcinilor electrice la rețelele de ZnO eliberate pentru a modula mai eficient barierele de potențial [196].

8. Confecționarea pentru prima dată a dispozitivelor nano- și micro-senzor în baza unui singur sau doi tetrapozi interconectați de ZnO:Fe, precum și în baza unui tetrapod individual de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO:Fe}$. S-a demonstrat influența esențială a joncțiunilor pentru fabricarea dispozitivelor de performanță mai înaltă, precum și importanța funcționalizării cu Fe_2O_3 a structurilor individuale pentru îmbunătățirea esențială a proprietăților senzor în baza efectelor catalitice [135].

9. Integrarea pentru prima dată în dispozitive senzoriale a microstructurilor individuale de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ cu diferite morfologii. Aceste structuri au demonstrat o selectivitate excelentă la hidrogenul gazos în intervalul temperaturilor relativ mici de la 20 la $150 \text{ }^\circ\text{C}$. A fost cercetată influența diametrului și dimensiunilor structurilor, demonstrând îmbunătățirea proprietăților senzoriale odată cu micșorarea dimensiunii acestora. De asemenea, s-a observat creșterea răspunsului cu temperatura de operare [113].

10. Confecționarea nano- și micro-senzorilor ultra-senzitivi și rapizi față de NH_3 în baza tetrapozilor individuali de CNT/ZnO, operabili la temperatura camerei. În baza structurii hibride de ZnO-CNT cu diametrul brațului de $0,35 \text{ }\mu\text{m}$ a fost obținut un răspuns de $I_g/I_a \approx 6,4$ față de NH_3 cu concentrația de 100 ppm , și un timp de răspuns de 20 s [196].

11. Confecționarea în premieră a senzorului în baza unui tetrapod individual de CNT/ZnO/Pt cu joncțiune de tip Schottky. Măsurările performanțelor senzoriale la UV au demonstrat

posibilitatea de detectare până la temperaturi de 120 °C. S-a demonstrat eficiența polarizării inverse pentru a obține performanțe ultra-înalte, precum și un răspuns foarte înalt față de UV ($I_{UV}/I_{int} \approx 2400$). Măsurările la gaze au demonstrat o modificare în selectivitate la NH_3 datorită funcționalizării cu nanotuburi de carbon CNT, iar prin mărirea temperaturii de la 50 până la 150 °C s-a realizat modificarea selectivității față de H_2 gaz. Astfel, la temperatura camerei răspunsul la NH_3 (2500 ppm) este aproximativ 90, comparativ cu răspunsul față de H_2 de doar 14. La 150 °C, răspunsul la NH_3 scade considerabil în timp ce răspunsul față de H_2 a crescut esențial la 140 [217].

În urma analizei rezultatelor obținute în lucrare, pot fi formulate următoarele **recomandări**:

1. Funcționalizarea peliculelor columnare de ZnO:Fe (0,24 at%) cu nanoparticule de AgO/Ag cu diametrul de 2 – 10 nm și o densitate de $\sim 0,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, pentru a obține o sensibilitate înaltă de 4,92 %/ppm și o selectivitate înaltă față de vaporii de etanol la temperatura de operare de 300 °C.
2. Funcționalizarea peliculelor columnare de ZnO:Pd (0,17 at%) cu nanoparticule de PdO/PdO₂ cu diametrul de 5 – 15 nm și o densitate de $\sim 1,7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, pentru a obține o selectivitate înaltă față de hidrogen gazos în regiunea temperaturii de operare de 25 – 200 °C și o sensibilitate de la 0,08 la 0,098 %/ppm.
3. Formarea rețelelor hibride 3-D pe bază de ZnO și Bi₂O₃, pentru a obține o selectivitate la gazul de H_2 la 400 °C; pe bază de ZnO și Zn₂SnO₄, pentru a obține o selectivitate la gazul de CO la temperatura de operare de 275 °C; pe bază de ZnO și Fe₂O₃ sau ZnO și CuO, pentru a obține o selectivitate la vaporii de etanol la temperatura de operare de 250 sau 350 °C; pe bază de ZnO și ZnAl₂O₄, pentru a obține o selectivitate la gazul de CH₄ la temperatura de operare de 250 °C; pe bază de ZnO și CNT, pentru a obține o selectivitate la NH_3 la temperatura camerei.
4. Formarea rețelelor hibride 3-D pe bază de ZnO și nano- și microparticulelor de Fe₂O₃ și ZnAl₂O₄, precum și pe bază de nanotuburi de carbon pentru integrarea ulterioară a structurilor hibride individuale în dispozitive, cu scopul de a obține nanosenzori de o înaltă performanță la temperatura camerei față de vaporii de etanol, hidrogen gazos și amoniac.
5. Formarea unui contact Schottky pentru nanosenzori pe baza structurilor individuale de ZnO și CNT/ZnO și operarea la polarizarea inversă, pentru a obține o înaltă performanță la detectarea gazelor de H_2 și NH_3 sau a radiației UV.

BIBLIOGRAFIE

1. TIGINYANU, I.M., LUPAN, O., URSAKI, V.V., CHOW, L., ENACHI, M. Nanostructures of Metal Oxides, In: P. BHATTACHARYA, R. FORNARI and H. KAMIMURA, eds. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2011, pp. 396-479. ISBN: 978-0-444-53143-8.
2. LUPAN, O. *Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive*: tz. de doct. habilitat în tehnică. Chișinău, 2011, 335 p.
3. Gas Sensors Market by Gas Type, Technology, End-Use Application, Geography - Global Forecast 2023. Accesibil la: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/gas-sensor-market-245141093.html> accesat la 23.04.2019.
4. ZHANG, J., LIU, X., NERI, G., PINNA, N. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. In: *Advanced Materials*. 2016, vol. 28, nr. 5, pp. 795-831. ISSN 0935-9648.
5. ROMAIN, A.C., NICOLAS, J. Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 146, nr. 2, pp. 502-506. ISSN 0925-4005.
6. HAYAT, H., GRIFFITHS, T., BRENNAN, D., LEWIS, R.P., BARCLAY, M., WEIRMAN, C., PHILIP, B., SEARLE, J.R. The State-of-the-Art of Sensors and Environmental Monitoring Technologies in Buildings. In: *Sensors*. 2019, vol. 19, nr. 17, pp. 3648. ISSN 1424-8220.
7. KIM, H.-R., HAENSCH, A., KIM, I.-D., BARSAN, N., WEIMAR, U., LEE, J.-H. The Role of NiO Doping in Reducing the Impact of Humidity on the Performance of SnO₂-Based Gas Sensors: Synthesis Strategies, and Phenomenological and Spectroscopic Studies. In: *Advanced Functional Materials*. 2011, vol. 21, nr. 23, pp. 4456-4463. ISSN 1616-301X.
8. LIU, J., WANG, X., PENG, Q., LI, Y. Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials. In: *Advanced Materials*. 2005, vol. 17, nr. 6, pp. 764-767. ISSN 0935-9648.
9. 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 0925-4005.
10. HÖLKEN, I., NEUBÜSER, G., POSTICA, V., BUMKE, L., LUPAN, O., BAUM, M., MISHRA, Y.K., KIENLE, L., ADELUNG, R. Sacrificial Template Synthesis and Properties of 3D Hollow-Silicon Nano- and Microstructures. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, vol. 8, nr. 31, pp. 20491-20498. ISSN 1944-8244.

11. YANG, D.-J., KAMIENCHICK, I., YOUN, D.Y., ROTHSCHILD, A., KIM, I.-D. Ultrasensitive and Highly Selective Gas Sensors Based on Electrospun SnO₂ Nanofibers Modified by Pd Loading. In: *Advanced Functional Materials*. 2010, vol. 20, nr. 24, pp. 4258-4264. ISSN 1616-301X.
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, nr. 17, 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*. 2015, vol. 10, nr. 3, pp. 260-266. ISSN 1862-6254.
14. LUPAN, O., POSTICA, V., ABABII, N., HOPPE, M., CRETU, V., TIGINYANU, I., SONTEA, V., PAUPOURÉ, 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.
15. MISHRA, Y.K., MODI, G., CRETU, V., POSTICA, V., LUPAN, O., REIMER, T., PAULOWICZ, I., HRKAC, V., BENECKE, W., KIENLE, L., ADELUNG, R. Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, nr. 26, pp. 14303-14316. ISSN 1944-8244.
16. WANG, Y., LI, X., WANG, N., QUAN, X., CHEN, Y. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. In: *Separation and Purification Technology*. 2008, vol. 62, nr. 3, pp. 727-732. ISSN 1383-5866.
17. XU, H., WANG, W., ZHU, W. Shape Evolution and Size-Controllable Synthesis of Cu₂O Octahedra and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Properties. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, vol. 110, nr. 28, pp. 13829-13834. ISSN 1520-6106.
18. 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 0925-4005.
19. YAMAZOE, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991, vol. 5, nr. 1, pp. 7-19. ISSN 0925-4005.
20. LAO, C.S., PARK, M.-C., KUANG, Q., DENG, Y., SOOD, A.K., POLLA, D.L., WANG, Z.L. Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-

- Functionalization. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2007, vol. 129, nr. 40, pp. 12096-12097. ISSN 0002-7863.
21. 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.
22. GÓMEZ-ROMERO, P., SANCHEZ, C. *Functional hybrid materials*. John Wiley & Sons; 2004, 411 p., ISBN 3-527-30484-3.
23. GEDAMU, D., PAULOWICZ, I., KAPS, S., LUPAN, O., WILLE, S., HAIDARSCHIN, G., MISHRA, Y.K., ADELUNG, R. Rapid Fabrication Technique for Interpenetrated ZnO Nanotetrapod Networks for Fast UV Sensors. In: *Advanced Materials*. 2013, vol. 26, nr. 10, pp. 1541-1550. ISSN 0935-9648.
24. MISHRA, Y.K., KAPS, S., SCHUCHARDT, A., PAULOWICZ, I., JIN, X., GEDAMU, D., WILLE, S., LUPAN, O., ADELUNG, R. Versatile Fabrication of Complex Shaped Metal Oxide Nano-Microstructures and Their Interconnected Networks for Multifunctional Applications. In: *KONA Powder and Particle Journal*. 2014, vol. 31, pp. 92-110. ISSN 2187-5537.
25. GRÖTTRUP, J., PAULOWICZ, I., SCHUCHARDT, A., KAIDAS, V., KAPS, S., LUPAN, O., ADELUNG, R., MISHRA, Y.K. Three-dimensional flexible ceramics based on interconnected network of highly porous pure and metal alloyed ZnO tetrapods. In: *Ceramics International*. 2016, vol. 42, nr. 7, pp. 8664-8676. ISSN 0272-8842.
26. LI, L.M., DU, Z.F., WANG, T.H. Enhanced sensing properties of defect-controlled ZnO nanotetrapods arising from aluminum doping. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 147, nr. 1, pp. 165-169. ISSN 0925-4005.
27. CALESTANI, D., MOSCA, R., ZANICHELLI, M., VILLANI, M., ZAPPETTINI, A. Aldehyde detection by ZnO tetrapod-based gas sensors. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, nr. 39, pp. 15532-15536. ISSN 0959-9428.
28. KATOCH, A., ABIDEEN, Z.U., KIM, H.W., KIM, S.S. Grain-Size-Tuned Highly H₂-Selective Chemiresistive Sensors Based on ZnO-SnO₂ Composite Nanofibers. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, vol. 8, nr. 4, pp. 2486-2494. ISSN 1944-8244.
29. KOLMAKOV, A., KLENOV, D.O., LILACH, Y., STEMMER, S., MOSKOVITS, M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. In: *Nano Letters*. 2005, vol. 5, nr. 4, pp. 667-673. ISSN 1530-6984.
30. LUPAN, O., CHAI, G., CHOW, L. Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod. In: *Microelectronic Engineering*. 2008, vol. 85, nr. 11, pp. 2220-2225. ISSN 0167-9317.

31. ZHENG, K.H., ZHAO, Y.C., DENG, K., LIU, Z., SUN, L.F., ZHANG, Z.X., SONG, L., YANG, H.F., GU, C.Z., XIE, S.S. Effectively enhanced oxygen sensitivity of individual ZnO tetrapod sensor by water preadsorption. In: *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 92, nr. 21, pp. 213116. ISSN 0003-6951.
32. ZHANG, Z., SUN, L., ZHAO, Y., LIU, Z., LIU, D., CAO, L., ZOU, B., ZHOU, W., GU, C., XIE, S. ZnO Tetrapods Designed as Multiterminal Sensors to Distinguish False Responses and Increase Sensitivity. In: *Nano Letters*. 2008, vol. 8, nr. 2, pp. 652-655. ISSN 1530-6984.
33. HU, Y., ZHOU, J., YE, P.-H., LI, Z., WEI, T.-Y., WANG, Z.L. Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts. In: *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, nr. 30, pp. 3327-3332. ISSN 0935-9648.
34. PRADES, J.D., JIMENEZ-DIAZ, R., HERNANDEZ-RAMIREZ, F., BARTH, S., CIRERA, A., ROMANO-RODRIGUEZ, A., MATHUR, S., MORANTE, J.R. Ultralow power consumption gas sensors based on self-heated individual nanowires. In: *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 93, nr. 12, pp. 123110. ISSN 0003-6951.
35. KUANG, Q., LAO, C.-S., LI, Z., LIU, Y.-Z., XIE, Z.-X., ZHENG, L.-S., WANG, Z.L. Enhancing the Photon- and Gas-Sensing Properties of a Single SnO₂ Nanowire Based Nanodevice by Nanoparticle Surface Functionalization. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, vol. 112, nr. 30, pp. 11539-11544. ISSN 1932-7447.
36. DAI, J., XU, C., XU, X., GUO, J., LI, J., ZHU, G., LIN, Y. Single ZnO Microrod Ultraviolet Photodetector with High Photocurrent Gain. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013, vol. 5, nr. 19, pp. 9344-9348. ISSN 1944-8244.
37. DEO, M., MUJAWAR, S., GAME, O., YENGANTIWAR, A., BANPURKAR, A., KULKARNI, S., JOG, J., OGALE, S. Strong photo-response in a flip-chip nanowire p-Cu₂O/n-ZnO junction. In: *Nanoscale*. 2011, vol. 3, nr. 11, pp. 4706-4712. ISSN 2040-3364.
38. SOCI, C., ZHANG, A., XIANG, B., DAYEH, S.A., APLIN, D.P.R., PARK, J., BAO, X.Y., LO, Y.H., WANG, D. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. In: *Nano Letters*. 2007, vol. 7, nr. 4, pp. 1003-1009. ISSN 1530-6984.
39. GUO, L., ZHANG, H., ZHAO, D., LI, B., ZHANG, Z., JIANG, M., SHEN, D. High responsivity ZnO nanowires based UV detector fabricated by the dielectrophoresis method. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 166-167, pp. 12-16. ISSN 0925-4005.
40. HATCH, S.M., BRISCOE, J., DUNN, S. A Self-Powered ZnO-Nanorod/CuSCN UV Photodetector Exhibiting Rapid Response. In: *Advanced Materials*. 2012, vol. 25, nr. 6, pp. 867-871. ISSN 0935-9648.

41. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., AHMADI, M., CUENYA, B.R., CHOW, L., TIGINYANU, I., VIANA, B., PAUPOURTE, T., ADELUNG, R. Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 223, pp. 893-903. ISSN 0925-4005.
42. CHOW, L., LUPAN, O., CHAI, G. FIB fabrication of ZnO nanotetrapod and cross-sensor. In: *physica status solidi (b)*. 2010, vol. 247, nr. 7, pp. 1628-1632. ISSN 0370-1972.
43. CHEY, C.O., LIU, X., ALNOOR, H., NUR, O., WILLANDER, M. Fast piezoresistive sensor and UV photodetector based on Mn-doped ZnO nanorods. In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2014, vol. 9, nr. 1, pp. 87-91. ISSN 1862-6254.
44. CHOW, L., LUPAN, O., CHAI, G., KHALLAF, H., ONO, L.K., ROLDAN CUENYA, B., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., SONTEA, V., SCHULTE, A. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2013, vol. 189, pp. 399-408. ISSN 0924-4247.
45. LI, Y., ZHAO, X., FAN, W. Structural, Electronic, and Optical Properties of Ag-Doped ZnO Nanowires: First Principles Study. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, nr. 9, pp. 3552-3557. ISSN 1932-7447.
46. LUPAN, O., GUÉRIN, V.M., TIGINYANU, I.M., URSAKI, V.V., CHOW, L., HEINRICH, H., PAUPOURTE, T. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010, vol. 211, nr. 1, pp. 65-73. ISSN 1010-6030.
47. DING, J., MCAVOY, T.J., CAVICCHI, R.E., SEMANCIK, S. Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, vol. 77, nr. 3, pp. 597-613. ISSN 0925-4005.
48. BÂRSAN, N., HÜBNER, M., WEIMAR, U. Conduction mechanisms in SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H₂ in different oxygen backgrounds. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 157, nr. 2, pp. 510-517. ISSN 0925-4005.
49. GURLO, A. Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies. In: *Nanoscale*. 2011, vol. 3, nr. 1, pp. 154-165. ISSN 2040-3364.
50. PARK, S., AN, S., KO, H., JIN, C., LEE, C. Synthesis of Nanograined ZnO Nanowires and Their Enhanced Gas Sensing Properties. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012, vol. 4, nr. 7, pp. 3650-3656. ISSN 1944-8244.

51. HERNANDEZ-RAMIREZ, F., PRADES, J.D., TARANCON, A., BARTH, S., CASALS, O., JIMENEZ-DIAZ, R., PELLICER, E., RODRIGUEZ, J., MORANTE, J.R., JULI, M.A., MATHUR, S., ROMANO-RODRIGUEZ, A. Insight into the Role of Oxygen Diffusion in the Sensing Mechanisms of SnO₂ Nanowires. In: *Advanced Functional Materials*. 2008, vol. 18, nr. 19, pp. 2990-2994. ISSN 1616-301X.
52. ALENEZI, M.R., ALSHAMMARI, A.S., JAYAWARDENA, K.D.G.I., BELIATIS, M.J., HENLEY, S.J., SILVA, S.R.P. Role of the Exposed Polar Facets in the Performance of Thermally and UV Activated ZnO Nanostructured Gas Sensors. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013, vol. 117, nr. 34, pp. 17850-17858. ISSN 1932-7447.
53. ALENEZI, M.R., HENLEY, S.J., EMERSON, N.G., SILVA, S.R.P. From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties. In: *Nanoscale*. 2014, vol. 6, nr. 1, pp. 235-247. ISSN 2040-3364.
54. GAO, X., ZHANG, T. An overview: Facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 277, pp. 604-633. ISSN 0925-4005.
55. ZHAO, Q., SHEN, Q., YANG, F., ZHAO, H., LIU, B., LIANG, Q., WEI, A., YANG, H., LIU, S. Direct growth of ZnO nanodisk networks with an exposed (0001) facet on Au comb-shaped interdigitating electrodes and the enhanced gas-sensing property of polar {0001} surfaces. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 195, pp. 71-79. ISSN 0925-4005.
56. ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y.I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M.A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.J., MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *Journal of Applied Physics*. 2005, vol. 98, nr. 4, pp. 041301. ISSN 0021-8979.
57. NIMBALKAR, A.R., PATIL, M.G. Synthesis of highly selective and sensitive Cu-doped ZnO thin film sensor for detection of H₂S gas. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017, vol. 71, pp. 332-341. ISSN 1369-8001.
58. 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, nr. 1, pp. 120-126. ISSN 0925-4005.
59. HASTIR, A., KOHLI, N., SINGH, R.C. Ag Doped ZnO Nanowires as Highly Sensitive Ethanol Gas Sensor. In: *Materials Today: Proceedings*. 2017, vol. 4, nr. 9, pp. 9476-9480. ISSN 2214-7853.
60. ÇORLU, T., KARADUMAN, I., GALIOGLU, S., AKATA, B., YLDRM, M.A., ATEŞ, A., ACAR, S. Low level NO gas sensing properties of Cu doped ZnO thin films prepared by SILAR method. In: *Materials Letters*. 2018, vol. 212, pp. 292-295. ISSN 0167-577X.

61. AL-HADEETHI, Y., UMAR, A., IBRAHIM, A.A., AL-HENITI, S.H., KUMAR, R., BASKOUTAS, S., RAFFAH, B.M. Synthesis, characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles. In: *Ceramics International*. 2017, vol. 43, nr. 9, pp. 6765-6770. ISSN 0272-8842.
62. BHATI, V.S., RANWA, S., FANETTI, M., VALANT, M., KUMAR, M. Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 255, pp. 588-597. ISSN 0925-4005.
63. SANKAR GANESH, R., DURGADEVI, E., NAVANEETHAN, M., PATIL, V.L., PONNUSAMY, S., MUTHAMIZHCHELVAN, C., KAWASAKI, S., PATIL, P.S., HAYAKAWA, Y. Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 721, pp. 182-190. ISSN 0925-8388.
64. PENG, Z., FU, X., ZANG, Y., FU, Z., WANG, C., QI, L., MIAO, H. Influence of Fe₂O₃ doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁ based varistor ceramic materials. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 508, nr. 2, pp. 494-499. ISSN 0925-8388.
65. KIM, H.-J., YOON, J.-W., CHOI, K.-I., JANG, H.W., UMAR, A., LEE, J.-H. Ultrasensitive and sensitive detection of xylene and toluene for monitoring indoor air pollution using Cr-doped NiO hierarchical nanostructures. In: *Nanoscale*. 2013, vol. 5, nr. 15, pp. 7066-7073. ISSN 2040-3364.
66. YU, A., QIAN, J., PAN, H., CUI, Y., XU, M., TU, L., CHAI, Q., ZHOU, X. Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: Preparation, characterization and gas sensing property. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, vol. 158, nr. 1, pp. 9-16. ISSN 0925-4005.
67. 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.
68. AHN, M.W., PARK, K.S., HEO, J.H., PARK, J.G., KIM, D.W., CHOI, K.J., LEE, J.H., HONG, S.H. Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. In: *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 93, nr. 26, pp. 263103. ISSN 0003-6951.
69. ZENG, H., DUAN, G., LI, Y., YANG, S., XU, X., CAI, W. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls. In: *Advanced Functional Materials*. 2010, vol. 20, nr. 4, pp. 561-572. ISSN 1616-301X.

70. CHANG, C.M., HON, M.H., LEU, I.C. Preparation of ZnO nanorod arrays with tailored defect-related characteristics and their effect on the ethanol gas sensing performance. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 151, nr. 1, pp. 15-20. ISSN 0925-4005.
71. WANG, Z.L., SONG, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. In: *Science*. 2006, vol. 312, nr. 5771, pp. 242. ISSN 1095-9203.
72. XIANG, Q., MENG, G., ZHANG, Y., XU, J., XU, P., PAN, Q., YU, W. Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 143, nr. 2, pp. 635-640. ISSN 0925-4005.
73. HASTIR, A., KOHLI, N., SINGH, R.C. Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb, Dy and Er) doped ZnO sensor. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017, vol. 105, nr. pp. 23-34. ISSN 0022-3697.
74. GE, C., XIE, C., HU, M., GUI, Y., BAI, Z., ZENG, D. Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles. In: *Materials Science and Engineering: B*. 2007, vol. 141, nr. 1, pp. 43-48. ISSN 0921-5107.
75. CAO, Y., PAN, W., ZONG, Y., JIA, D. Preparation and gas-sensing properties of pure and Nd-doped ZnO nanorods by low-heating solid-state chemical reaction. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 138, nr. 2, pp. 480-484. ISSN 0925-4005.
76. KICKELBICK, G. Hybrid Materials—Past, Present and Future. In: *Hybrid Materials*. 2014, vol. 1, nr. 1, 13 p. ISSN 2299-3940.
77. ALEMÁN, J.V., CHADWICK, A.V., HE, J., HESS, M., HORIE, K., JONES, R.G., KRATOCHVÍL, P., MEISEL, I., MITA, I., MOAD, G., PENCZEK, S., STEPTO, R.F.T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), *Pure and Applied Chemistry* 2007, p. 1801.
78. KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. In: *Hybrid Materials*. 2007, 48 p., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN 9783527610495.
79. DRISKO, G.L., SANCHEZ, C. Hybridization in Materials Science – Evolution, Current State, and Future Aspirations. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2012, vol. 2012, nr. 32, pp. 5097-5105. ISSN 1434-1948.
80. MA, P.-C., SIDDIQUI, N.A., MAROM, G., KIM, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, vol. 41, nr. 10, pp. 1345-1367. ISSN 1359-835X.

81. 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.
82. ARUNA, I., KRUIS, F.E., KUNDU, S., MUHLER, M., THEISSMANN, R., SPASOVA, M. CO ppb sensors based on monodispersed SnO_x:Pd mixed nanoparticle layers: Insight into dual conductance response. In: *Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 105, nr. 6, pp. 064312. ISSN 0021-8979.
83. CHANG, C.-M., HON, M.-H., LEU, I.-C. Outstanding H₂ Sensing Performance of Pd Nanoparticle-Decorated ZnO Nanorod Arrays and the Temperature-Dependent Sensing Mechanisms. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013, vol. 5, nr. 1, pp. 135-143. ISSN 1944-8244.
84. LUPAN, O., POSTICA, V., HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUPOURÉ, T., VIANA, B., MAJÉRUS, O., KIENLE, L., FAUPEL, F., ADELUNG, R. PdO/PdO₂ functionalized ZnO : Pd films for lower operating temperature H₂ gas sensing. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10, nr. 29, pp. 14107-14127. ISSN 2040-3364.
85. MIRZAEI, A., YOUSEFI, H.R., FALSAFI, F., BONYANI, M., LEE, J.-H., KIM, J.-H., KIM, H.W., KIM, S.S. An overview on how Pd on resistive-based nanomaterial gas sensors can enhance response toward hydrogen gas. In: *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019, vol. 44, nr. 36, pp. 20552-20571. ISSN 0360-3199.
86. 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, nr. 16, pp. 10413-10421. ISSN 1944-8244.
87. YOUNG TACK, L., JUN MIN, L., YEON JU, K., JIN HYOUN, J., WOORYOUNG, L. Hydrogen gas sensing properties of PdO thin films with nano-sized cracks. In: *Nanotechnology*. 2010, vol. 21, nr. 16, pp. 165503. ISSN 0957-4484.
88. JEWELL, L.L., DAVIS, B.H. Review of absorption and adsorption in the hydrogen–palladium system. In: *Applied Catalysis A: General*. 2006, vol. 310, pp. 1-15. ISSN 0926-860X.
89. 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, nr. 1, pp. 647-652. ISSN 1944-8244.

90. ANNATHURAI, S., CHIDAMBARAM, S., BASKARAN, B., PRASANNA VENKATESAN, G.K.D. Green Synthesis and Electrical Properties of p-CuO/n-ZnO Heterojunction Diodes. In: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019, vol. 29, nr. 2, pp. 535-540. ISSN 1574-1451.
91. VAN HIEU, N., THUY, L.T.B., CHIEN, N.D. Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, vol. 129, nr. 2, pp. 888-895. ISSN 0925-4005.
92. ALENEZI, M.R., HENLEY, S.J., EMERSON, N.G., SILVA, S.R.P. From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties. In: *Nanoscale*. 2014, vol. 6, nr. 1, pp. 235-247. ISSN 2040-3364.
93. KATOCH, A., KIM, J.-H., KWON, Y.J., KIM, H.W., KIM, S.S. Bifunctional Sensing Mechanism of SnO₂-ZnO Composite Nanofibers for Drastically Enhancing the Sensing Behavior in H₂ Gas. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, nr. 21, pp. 11351-11358. ISSN 1944-8244.
94. WANG, C., ZHOU, G., LI, J., YAN, B., DUAN, W. Hydrogen-induced metallization of zinc oxide (2-1-10) surface and nanowires: The effect of curvature. In: *Physical Review B*. 2008, vol. 77, nr. 24, pp. 245303. ISSN 2469-9969.
95. PRASAD, R.M., GURLO, A., RIEDEL, R., HÜBNER, M., BARSAN, N., WEIMAR, U. Microporous ceramic coated SnO₂ sensors for hydrogen and carbon monoxide sensing in harsh reducing conditions. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 149, nr. 1, pp. 105-109. ISSN 0925-4005.
96. 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.B., 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*. 2016, vol. 27, nr. 6, pp. 1604676. ISSN 1616-301X.
97. SCHÜTT, F., SIGNETTI, S., KRÜGER, H., RÖDER, S., SMAZNA, D., KAPS, S., GORB, S.N., MISHRA, Y.K., PUGNO, N.M., ADELUNG, R. Hierarchical self-entangled carbon nanotube tube networks. In: *Nature Communications*. 2017, vol. 8, nr. 1, pp. 1215. ISSN 2041-1723.
98. YANG, F., TAGGART, D.K., PENNER, R.M. Joule Heating a Palladium Nanowire Sensor for Accelerated Response and Recovery to Hydrogen Gas. In: *Small*. 2010, vol. 6, nr. 13, pp. 1422-1429. ISSN 1613-6810.

99. 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 Fe₂O₃-ZnO:Fe micro- and nanowire based devices. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 701, pp. 920-925. ISSN 0925-8388.
100. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., POLONSKYI, O., DUPPEL, V., KAIDAS, V., LAZARI, E., ABABII, N., FAUPEL, F., KIENLE, L., ADELUNG, R. Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe₂O₃ Nanowire. In: *Small*. 2017, vol. 13, nr. 16, pp. 1602868. ISSN 1613-6810.
101. HUH, J., KIM, G.-T., LEE, J.S., KIM, S. A direct measurement of the local resistances in a ZnO tetrapod by means of impedance spectroscopy: The role of the junction in the overall resistance. In: *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 93, nr. 4, pp. 042111. ISSN 0003-6951.
102. WANG, Z., QI, J., LU, S., LI, P., LI, X., ZHANG, Y. Enhancing sensitivity of force sensor based on a ZnO tetrapod by piezo-phototronic effect. In: *Applied Physics Letters*. 2013, vol. 103, nr. 14, pp. 143125. ISSN 0003-6951.
103. WANG, W., QI, J., QIN, Z., WANG, Q., SUN, X., ZHANG, Y. Transport Property Tuned by Gate Irradiation in ZnO Nanotetrapod Devices. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, vol. 116, nr. 23, pp. 12397-12400. ISSN 1932-7447.
104. LUPAN, O., CHOW, L., CHAI, G. A single ZnO tetrapod-based sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 141, nr. 2, pp. 511-517. ISSN 0925-4005.
105. HUANG, Y., DUAN, X., LIEBER, C.M. Nanowires for Integrated Multicolor Nanophotonics. In: *Small*. 2004, vol. 1, nr. 1, pp. 142-147. ISSN 1613-6810.
106. CHAI, G.Y., LUPAN, O., RUSU, E.V., STRATAN, G.I., URSAKI, V.V., SONTEA, V., KHALLAF, H., CHOW, L. Functionalized individual ZnO microwire for natural gas detection. In: *Sensors and Actuators A: Physical*. 2012, vol. 176, pp. 64-71. ISSN 0924-4247.
107. YAO, K., GONG, W.W., HU, Y.F., LIANG, X.L., CHEN, Q., PENG, L.M. Individual Bi₂S₃ Nanowire-Based Room-Temperature H₂ Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, vol. 112, nr. 23, pp. 8721-8724. ISSN 1932-7447.
108. LAO, C.S., LIU, J., GAO, P., ZHANG, L., DAVIDOVIC, D., TUMMALA, R., WANG, Z.L. ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes. In: *Nano Letters*. 2006, vol. 6, nr. 2, pp. 263-266. ISSN 1530-6984.
109. RAYCHAUDHURI, S., DAYEH, S.A., WANG, D., YU, E.T. Precise Semiconductor Nanowire Placement Through Dielectrophoresis. In: *Nano Letters*. 2009, vol. 9, nr. 6, pp. 2260-2266. ISSN 1530-6984.

110. SMITH, P.A., NORDQUIST, C.D., JACKSON, T.N., MAYER, T.S., MARTIN, B.R., MBINDYO, J., MALLOUK, T.E. Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires. In: *Applied Physics Letters*. 2000, vol. 77, nr. 9, pp. 1399-1401. ISSN 0003-6951.
111. 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.
112. LUPAN, O., PAUPOURTE, T., CHOW, L., VIANA, B., PELLÉ, F., ONO, L.K., ROLDAN CUENYA, B., HEINRICH, H. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. In: *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, nr. 6, pp. 1895-1907. ISSN 0169-4332.
113. HOPPE, M., LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. ZnAl₂O₄-Functionalized Zinc Oxide Microstructures for Highly Selective Hydrogen Gas Sensing Applications. In: *physica status solidi (a)*. 2018, vol. 215, nr. 7, pp. 1700772. ISSN 1862-6300.
114. ELLMER, K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001, vol. 34, nr. 21, pp. 3097-3108. ISSN 0022-3727.
115. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., POLONSKYI, O., ABABII, N., SCHÜTT, F., KAIDAS, 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.
116. LUPAN, O., POSTICA, V., MECKLENBURG, M., SCHULTE, K., MISHRA, Y.K., FIEDLER, B., ADELUNG, R. Low powered, tunable and ultra-light aerographite sensor for climate relevant gas monitoring. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2016, vol. 4, nr. 42, pp. 16723-16730. ISSN 2050-7488.
117. 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, nr. 5, pp. 055903. ISSN 0957-0233
118. LUO, S., SHEN, Y., WU, Z., CAO, M., GU, F., WANG, L. Enhanced ethanol sensing performance of mesoporous Sn-doped ZnO. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016, vol. 41, pp. 535-543. ISSN 1369-8001.
119. LUPAN, O., CHOW, L., SHISHIYANU, S., MONAICO, E., SHISHIYANU, T., ŞONTEA, V., ROLDAN CUENYA, B., NAITABDI, A., PARK, S., SCHULTE, A. Nanostructured zinc

- oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications. In: *Materials Research Bulletin*. 2009, vol. 44, nr. 1, pp. 63-69. ISSN 0025-5408.
120. 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, nr. 10, pp. 3338-3345. ISSN 0040-6090.
121. 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, nr. 8, pp. 1417-1422. ISSN 0927-0248.
122. KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., CHO, B.K. Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review. In: *Microchimica Acta*. 2016, vol. 183, nr. 3, pp. 1033-1054. ISSN 1436-5073.
123. HÜBNER, M., BÂRSAN, N., WEIMAR, U. Influences of Al, Pd and Pt additives on the conduction mechanism as well as the surface and bulk properties of SnO₂ based polycrystalline thick film gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 171-172, pp. 172-180. ISSN 0925-4005.
124. WANG, L., LOU, Z., WANG, R., FEI, T., ZHANG, T. Ring-like PdO–NiO with lamellar structure for gas sensor application. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, nr. 25, pp. 12453-12456. ISSN 0959-9428.
125. NIU, C.M., RIEGER, P.H., DWIGHT, K., WOLD, A. Preparation and properties of the system Cu_xPd_{1-x}O (0 ≤ x ≤ 0.175). In: *Journal of Solid State Chemistry*. 1990, vol. 86, nr. 2, pp. 175-179. ISSN 0022-4596.
126. MATAR, S.F., DEMAZEAU, G., MÖLLER, M.H., PÖTTGEN, R. Electronic structure and equation of state of PdO₂ from ab initio. In: *Chemical Physics Letters*. 2011, vol. 508, nr. 4, pp. 215-218. ISSN 0009-2614.
127. POSTICA, V., VAHL, A., STROBEL, J., SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., BAUM, M., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compounds sensing: Experiments and theory. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 23669-23682. ISSN 2050-7488.
128. KOROTCENKOV, G., CHO, B.K., GULINA, L.B., TOLSTOY, V.P. Gas sensor application of Ag nanoclusters synthesized by SILD method. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 166-167, pp. 402-410. ISSN 0925-4005.

129. PARK, K.-T., NOVIKOV, D.L., GUBANOV, V.A., FREEMAN, A.J. Electronic structure of noble-metal monoxides: PdO, PtO, and AgO. In: *Physical Review B*. 1994, vol. 49, nr. 7, pp. 4425-4431. ISSN 2469-9969.
130. HABERLAND, H., KARRAIS, M., MALL, M., THURNER, Y. Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1992, vol. 10, nr. 5, pp. 3266-3271. ISSN 0734-2101.
131. SOLAŘ, P., POLONSKYI, O., OLBRICHT, A., HINZ, A., SHELEMIN, A., KYLIÁN, O., CHOUKOUROV, A., FAUPEL, F., BIEDERMAN, H. Single-step generation of metal-plasma polymer multicore@shell nanoparticles from the gas phase. In: *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, nr. 1, pp. 8514. ISSN 2045-2322.
132. ALEXANDER, V., JULIAN, S., WIEBKE, R., OLEKSANDR, P., THOMAS, S., LORENZ, K., FRANZ, F. Single target sputter deposition of alloy nanoparticles with adjustable composition via a gas aggregation cluster source. In: *Nanotechnology*. 2017, vol. 28, nr. 17, pp. 175703. ISSN 0957-4484.
133. MISHRA, Y.K., KAPS, S., SCHUCHARDT, A., PAULOWICZ, I., JIN, X., GEDAMU, D., FREITAG, S., CLAUS, M., WILLE, S., KOVALEV, A., GORB, S.N., ADELUNG, R. Fabrication of Macroscopically Flexible and Highly Porous 3D Semiconductor Networks from Interpenetrating Nanostructures by a Simple Flame Transport Approach. In: *Particle & Particle Systems Characterization*. 2013, vol. 30, nr. 9, pp. 775-783. ISSN 0934-0866.
134. 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, nr. 4, pp. 4084-4099. ISSN 1944-8244.
135. LUPAN, O., POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R. Enhanced UV and ethanol vapour sensing of a single 3-D ZnO tetrapod alloyed with Fe₂O₃ nanoparticles. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017, vol. 245, pp. 448-461. ISSN 0925-4005.
136. POSTICA, V. Temperature dependent gas sensing properties of tin-doped zinc oxide films. In: *Journal of Engineering Science* 2018, vol. 2, nr. 1, pp. 38-44. ISSN 2587-3474.
137. POSTICA, V., LUPAN, O., ABABII, N., HOPPE, M., ADELUNG, R., CHOW, L., SONTEA, V., ASCHEHOUG, P., VIANA, V., PAUPOURÉ, T. Detectors based on Pd-doped and PdO-functionalized ZnO nanostructures, Oxide-based Materials and Devices IX, International Society for Optics and Photonics 2018, p. 105332T.

138. URSAKI, V.V., LUPAN, O.I., CHOW, L., TIGINYANU, I.M., ZALAMAI, V.V. Rapid thermal annealing induced change of the mechanism of multiphonon resonant Raman scattering from ZnO nanorods. In: *Solid State Communications*. 2007, vol. 143, nr. 8, pp. 437-441. ISSN 0038-1098.
139. LUPAN, O., CHOW, L., CHAI, G., HEINRICH, H. Fabrication and characterization of Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods. In: *Chemical Physics Letters*. 2008, vol. 465, nr. 4, pp. 249-253. ISSN 0009-2614.
140. WANG, C., CHEN, Z., HE, Y., LI, L., ZHANG, D. Structure, morphology and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system. In: *Applied Surface Science*. 2009, vol. 255, nr. 15, pp. 6881-6887. ISSN 0169-4332.
141. CHEN, Z.C., ZHUGE, L.J., WU, X.M., MENG, Y.D. Initial study on the structure and optical properties of $Zn_{1-x}Fe_xO$ films. In: *Thin Solid Films*. 2007, vol. 515, nr. 13, pp. 5462-5465. ISSN 0040-6090.
142. XU, L., LI, X. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. In: *Journal of Crystal Growth*. 2010, vol. 312, nr. 6, pp. 851-855. ISSN 0022-0248.
143. SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica*. 1976, vol. A32, pp. 751-767. ISSN 2056-9890.
144. ASSADI, M.H.N., ZHANG, Y., ZHENG, R.-K., RINGER, S.P., LI, S. Structural and electronic properties of Eu- and Pd-doped ZnO. In: *Nanoscale Research Letters*. 2011, vol. 6, nr. 1, pp. 357. ISSN 1556-276X.
145. SMITH, D.J., MCCARTNEY, M.R., BURSILL, L.A. The electron-beam-induced reduction of transition metal oxide surfaces to metallic lower oxides. In: *Ultramicroscopy*. 1987, vol. 23, nr. 3, pp. 299-303. ISSN 0304-3991.
146. ZEFERINO, R.S., FLORES, M.B., PAL, U. Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles. In: *Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 109, nr. 1, pp. 014308. ISSN 0021-8979.
147. 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, nr. 16, pp. 165202. ISSN 2469-9969.
148. LIU, D., LV, Y., ZHANG, M., LIU, Y., ZHU, Y., ZONG, R., ZHU, Y. Defect-related photoluminescence and photocatalytic properties of porous ZnO nanosheets. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, vol. 2, nr. 37, pp. 15377-15388. ISSN 2050-7488.

149. KARAMAT, S., RAWAT, R.S., LEE, P., TAN, T.L., RAMANUJAN, R.V. Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation. In: *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014, vol. 24, nr. 2, pp. 142-149. ISSN 1002-0071.
150. WATERHOUSE, G.I.N., BOWMAKER, G.A., METSON, J.B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001, vol. 3, nr. 17, pp. 3838-3845. ISSN 1463-9076.
151. MCBRIDE, J.R., HASS, K.C., WEBER, W.H. Resonance-Raman and lattice-dynamics studies of single-crystal PdO. In: *Physical Review B*. 1991, vol. 44, nr. 10, pp. 5016-5028. ISSN 2469-9969.
152. GAO, X.-Y., WANG, S.-Y., LI, J., ZHENG, Y.-X., ZHANG, R.-J., ZHOU, P., YANG, Y.-M., CHEN, L.-Y. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. In: *Thin Solid Films*. 2004, vol. 455-456, pp. 438-442. ISSN 0040-6090.
153. MOULDER, J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Physical electronics*. 1995, vol.15, pp. 230-232. ISSN 978-0-08-010888-9
154. KAMBLE, V.B., UMARJI, A.M. Gas sensing response analysis of p-type porous chromium oxide thin films. In: *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, vol. 1, nr. 48, pp. 8167-8176. ISSN 2050-7526.
155. 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 0925-4005.
156. KIM, H.-R., CHOI, K.-I., KIM, K.-M., KIM, I.-D., CAO, G., LEE, J.-H. Ultra-fast responding and recovering C₂H₅OH sensors using SnO₂ hollow spheres prepared and activated by Ni templates. In: *Chemical Communications*. 2010, vol. 46, nr. 28, pp. 5061-5063. ISSN 1359-7345.
157. 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, nr. 12, pp. 2154-2157. ISSN 1433-7851.
158. **POSTICA, V.**, HOPPE, M., ADELUNG, R., PAUORTE, Th., ABABII, N., TROFIM, V., SONTEA, V., LUPAN, O. Pd-doped ZnO nanostructured films for multifunctional applications.

- In: *Proceedings of International Conference on Microelectronics and Computer Science*, Chisinau, Moldova, October 19-21, 2017, p. 31 – 32. ISBN 978-9975-4264-8-0.
159. EVGHENI, S., SERGHEI, D., BRADLEY, B., JOSHUA, C., VICTOR, S., ANDREI, K. Evidence of the self-heating effect on surface reactivity and gas sensing of metal oxide nanowire chemiresistors. In: *Nanotechnology*. 2008, vol. 19, nr. 35, pp. 355502. ISSN 0957-4484.
160. SALEHI, A. A highly sensitive self heated SnO₂ carbon monoxide sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, vol. 96, nr. 1, pp. 88-93. ISSN 0925-4005.
161. MO, Y., OKAWA, Y., TAJIMA, M., NAKAI, T., YOSHIIKE, N., NATUKAWA, K. Micro-machined gas sensor array based on metal film micro-heater. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, vol. 79, nr. 2, pp. 175-181. ISSN 0925-4005.
162. 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: *Analyst*. 2016, vol. 141, nr. 10, pp. 2977-2989. ISSN 0003-2654.
163. 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, nr. 5, pp. 3039-3049. ISSN 1463-9076.
164. TSANG, S.C., BULPITT, C.D.A., MITCHELL, P.C.H., RAMIREZ-CUESTA, A.J. Some New Insights into the Sensing Mechanism of Palladium Promoted Tin (IV) Oxide Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, vol. 105, nr. 24, pp. 5737-5742. ISSN 1520-6106.
165. SENFTLE, T.P., VAN DUIN, A.C.T., JANIK, M.J. Role of Site Stability in Methane Activation on Pd_xCe_{1-x}O₈ Surfaces. In: *ACS Catalysis*. 2015, vol. 5, nr. 10, pp. 6187-6199. ISSN 1932-7447.
166. POSTICA, V., PAULOWICZ, I., LUPAN, O., SCHÜTT, F., WOLFF, N., COJOCARU, A., MISHRA, Y.K., KIENLE, L., ADELUNG, R. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires. In: *Vacuum*. 2019, vol. 166, pp. 393-398. ISSN 0042-207X.
167. POSTICA, V., VAHL, A., MAGARIU, N., TERASA, M.-I., HOPPE, M., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUपोर्टÉ, T., TIGINYANU, I., POLONSKYI, 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, nr. 3, pp. 41-51. ISSN 2587-3474.
168. WANG, Z.L. Nanostructures of zinc oxide. In: *Materials Today*. 2004, vol. 7, nr. 6, pp. 26-33. ISSN 1369-7021.

169. CALESTANI, D., ZHA, M., MOSCA, R., ZAPPETTINI, A., CAROTTA, M.C., DI NATALE, V., ZANOTTI, L. Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 144, nr. 2, pp. 472-478. ISSN 0925-4005.
170. GRÖTTRUP, J., POSTICA, V., SMAZNA, D., HOPPE, M., KAIDAS, 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.
171. POSTICA, V., LUPAN, O., GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R. Individual Bi₂O₃-Functionalized ZnO Microwire for Hydrogen Gas Detection. P. Petkov, D. Tsiulyanu, C. Popov, W. Kulisch (Eds.), *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2018, pp. 445-450.
172. CANNAS, C., GATTESCHI, D., MUSINU, A., PICCALUGA, G., SANGREGORIO, C. Structural and Magnetic Properties of Fe₂O₃ Nanoparticles Dispersed over a Silica Matrix. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998, vol. 102, nr. 40, pp. 7721-7726. ISSN 1520-6106.
173. JIN FAN, H., KNEZ, M., SCHOLZ, R., NIELSCH, K., PIPPEL, E., HESSE, D., ZACHARIAS, M., GÖSELE, U. Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. In: *Nature Materials*. 2006, vol. 5, nr. 8, pp. 627-631. ISSN 1476-4660.
174. FOUAD, O.A., GLASPELL, G., EL-SHALL, M.S. Growth and Characterization of ZnO, SnO₂ and ZnO/SnO₂ Nanostructures from the Vapor Phase. In: *Topics in Catalysis*. 2008, vol. 47, nr. 1, pp. 84-96. ISSN 1572-9028.
175. MALI, S.S., SU SHIM, C., KOOK HONG, C. Highly porous Zinc Stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers scaffold photoelectrodes for efficient methyl ammonium halide perovskite solar cells. In: *Scientific Reports*. 2015, vol. 5, nr. pp. 11424. ISSN 2045-2322.
176. CHRISTINA, P., BIN, Y., LEI, L., BO, L., ZHE, Z., TOM, W., HANDONG, S., TING, Y. Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn₂SnO₄ nanowires. In: *Nanotechnology*. 2010, vol. 21, nr. 46, pp. 465706. ISSN 0957-4484.
177. MARTIN, R.M., DAMEN, T.C. Breakdown of Selection Rules in Resonance Raman Scattering. In: *Physical Review Letters*. 1971, vol. 26, nr. 2, pp. 86-88. ISSN 0031-9007.
178. YE, J.D., TRIPATHY, S., REN, F.-F., SUN, X.W., LO, G.Q., TEO, K.L. Raman-active Fröhlich optical phonon mode in arsenic implanted ZnO. In: *Applied Physics Letters*. 2009, vol. 94, nr. 1, pp. 011913. ISSN 0003-6951.
179. STEELE, J.A., LEWIS, R.A. In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of β-Bi₂O₃ microislands. In: *Optical Materials Express*, 2014, vol. 4, nr. 10, pp. 2133-2142. ISSN 2159-3930.

180. SHEN, X., SHEN, J., YOU, S.J., YANG, L.X., TANG, L.Y., LI, Y.C., LIU, J., YANG, H., ZHU, K., LIU, Y.L., ZHOU, W.Y., JIN, C.Q., YU, R.C., XIE, S.S. Phase transition of Zn₂SnO₄ nanowires under high pressure. In: *Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 106, nr. 11, pp. 113523. ISSN 0021-8979.
181. CHANG, J.F., KUO, H.H., LEU, I.C., HON, M.H. The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002, vol. 84, nr. 2, pp. 258-264. ISSN 0925-4005.
182. SAKAI, G., MATSUNAGA, N., SHIMANOE, K., YAMAZOE, N. Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, vol. 80, nr. 2, pp. 125-131. ISSN 0925-4005.
183. CHOI, S.-W., KATOCH, A., SUN, G.-J., KIM, S.S. Synthesis and gas sensing performance of ZnO–SnO₂ nanofiber–nanowire stem-branch heterostructure. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 181, pp. 787-794. ISSN 0925-4005.
184. ZHOU, Q., CHEN, W., XU, L., PENG, S. Hydrothermal Synthesis of Various Hierarchical ZnO Nanostructures and Their Methane Sensing Properties. In: *Sensors*. 2013, vol. 13, nr. 5, pp. ISSN 1424-8220.
185. MATSUNAGA, N., SAKAI, G., SHIMANOE, K., YAMAZOE, N. Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002, vol. 83, nr. 1, pp. 216-221. ISSN 0925-4005.
186. MATSUNAGA, N., SAKAI, G., SHIMANOE, K., YAMAZOE, N. Formulation of gas diffusion dynamics for thin film semiconductor gas sensor based on simple reaction–diffusion equation. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, vol. 96, nr. 1, pp. 226-233. ISSN 0925-4005.
187. TIEMANN, M. Porous Metal Oxides as Gas Sensors. In: *Chemistry – A European Journal*. 2007, vol. 13, nr. 30, pp. 8376-8388. ISSN 0947-6539.
188. 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.
189. OKAL, J., ZAWADZKI, M. Catalytic combustion of methane over ruthenium supported on zinc aluminate spinel. In: *Applied Catalysis A: General*. 2013, vol. 453, pp. 349-357. ISSN 0926-860X.
190. SBERVEGLIERI, G., GROPELLI, S., NELLI, P., CAMANZI, A. Bismuth-doped tin oxide thin-film gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991, vol. 3, nr. 3, pp. 183-189. ISSN 0925-4005.

191. YU, J.H., CHOI, G.M. Selective CO Gas Detection of Zn₂SnO₄ Gas Sensor. In: *Journal of Electroceramics*. 2002, vol. 8, nr. 3, pp. 249-255. ISSN 1573-8663.
192. XINGLONG, G., RONG, L., GUOXIU, W., ZHIXIN, C., DAVID, W. Room-temperature solution synthesis of Bi₂O₃ nanowires for gas sensing application. In: *Nanotechnology*. 2009, vol. 20, nr. 49, pp. 495501. ISSN 0957-4484.
193. HAENG YU, J., MAN CHOI, G. Electrical and CO gas sensing properties of ZnO–SnO₂ composites. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998, vol. 52, nr. 3, pp. 251-256. ISSN 0925-4005.
194. ZAPOROTSKOVA, I.V., BOROZNINA, N.P., PARKHOMENKO, Y.N., KOZHITOV, L.V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. In: *Modern Electronic Materials*. 2016, vol. 2, nr. 4, pp. 95-105. ISSN 2452-1779.
195. LUPAN, O., SCHÜTT, F., POSTICA, V., SMAZNA, D., MISHRA, Y.K., ADELUNG, R. Sensing performances of pure and hybridized carbon nanotubes-ZnO nanowire networks: A detailed study. In: *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, nr. 1, pp. 14715. ISSN 2045-2322.
196. SCHÜTT, F., POSTICA, V., ADELUNG, R., LUPAN, O. Single and Networked ZnO–CNT Hybrid Tetrapods for Selective Room-Temperature High-Performance Ammonia Sensors. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, vol. 9, nr. 27, pp. 23107-23118. ISSN 1944-8244.
197. KULANDAISAMY, A.J., REDDY, J.R., SRINIVASAN, P., BABU, K.J., MANI, G.K., SHANKAR, P., RAYAPPAN, J.B.B. Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, vol. 688, pp. 422-429. ISSN 0925-8388.
198. SATSUMA, A., SHIMIZU, K.-I., KASHIWAGI, K., ENDO, T., NISHIYAMA, H., KAKIMOTO, S., SUGAYA, S., YOKOI, H. Ammonia Sensing Mechanism of Tungstated-Zirconia Thick Film Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, vol. 111, nr. 32, pp. 12080-12085. ISSN 1932-7447.
199. HIEU, N.V., QUANG, V.V., HOA, N.D., KIM, D. Preparing large-scale WO₃ nanowire-like structure for high sensitivity NH₃ gas sensor through a simple route. In: *Current Applied Physics*. 2011, vol. 11, nr. 3, pp. 657-661. ISSN 1567-1739.
200. JO, S.H., BANERJEE, D., REN, Z.F. Field emission of zinc oxide nanowires grown on carbon cloth. In: *Applied Physics Letters*. 2004, vol. 85, nr. 8, pp. 1407-1409. ISSN 0003-6951.
201. LIU, P., SUN, Q., ZHU, F., LIU, K., JIANG, K., LIU, L., LI, Q., FAN, S. Measuring the Work Function of Carbon Nanotubes with Thermionic Method. In: *Nano Letters*. 2008, vol. 8, nr. 2, pp. 647-651. ISSN 1530-6984.

202. LU, G., OCOLA, L.E., CHEN, J. Room-Temperature Gas Sensing Based on Electron Transfer between Discrete Tin Oxide Nanocrystals and Multiwalled Carbon Nanotubes. In: *Advanced Materials*. 2009, vol. 21, nr. 24, pp. 2487-2491. ISSN 0935-9648.
203. CHAI, G.Y., CHOW, L., LUPAN, O., RUSU, E., STRATAN, G.I., HEINRICH, H., URSAKI, V.V., TIGINYANU, I.M. Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV photodetector. In: *Solid State Sciences*. 2011, vol. 13, nr. 5, pp. 1205-1210. ISSN 1293-2558.
204. HERNANDEZ-RAMIREZ, F., PRADES, J.D., JIMENEZ-DIAZ, R., FISCHER, T., ROMANO-RODRIGUEZ, A., MATHUR, S., MORANTE, J.R. On the role of individual metal oxide nanowires in the scaling down of chemical sensors. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009, vol. 11, nr. 33, pp. 7105-7110. ISSN 1463-9076.
205. LIAO, L., MAI, H.X., YUAN, Q., LU, H.B., LI, J.C., LIU, C., YAN, C.H., SHEN, Z.X., YU, T. Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, vol. 112, nr. 24, pp. 9061-9065. ISSN 1932-7447.
206. LIAO, L., ZHANG, Z., YAN, B., ZHENG, Z., BAO, Q.L., WU, T., LI, C.M., SHEN, Z.X., ZHANG, J.X., GONG, H., LI, J.C., YU, T. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. In: *Nanotechnology*. 2009, vol. 20, nr. 8, pp. 085203. ISSN 0957-4484.
207. PAULOWICZ, I., POSTICA, V., LUPAN, O., WOLFF, N., SHREE, S., COJOCARU, A., DENG, M., MISHRA, Y.K., TIGINYANU, I., KIENLE, L., ADELUNG, R. Zinc oxide nanotetrapods with four different arm morphologies for versatile nanosensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, vol. 262, pp. 425-435. ISSN 0925-4005.
208. **POSTICA, V.**, LUPAN, O., PAULOWICZ, I., WOLFF, N., MISHRA, Y. K., KIENLE, L., ADELUNG, R. A single ZnO Nanosheet-based UV Photodetector. In: *Telecommunications, Electronics and Informatics*. 6, 24-27 mai 2018, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2018, pp. 227-228. ISBN 978-9975-45-540-4.
209. LUPAN, O., **POSTICA, V.**, LAZARI, E., GRÖTTRUP, J., KAIAS, V., ADELUNG, R. Single nanowire nanosensor: fabrication and detailed studies. In: *International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 10-15, vol. 1, 2017, pp. 01NNPT04-1 - 01NNPT04-4. Lucrare Plenară. ISBN 978-1-5386-2810-2.
210. LUPAN, O., URSAKI, V.V., CHAI, G., CHOW, L., EMELCHENKO, G.A., TIGINYANU, I.M., GRUZINTSEV, A.N., REDKIN, A.N. Selective hydrogen gas nanosensor

- using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 144, nr. 1, pp. 56-66. ISSN 0925-4005.
211. HAN, X.-G., HE, H.-Z., KUANG, Q., ZHOU, X., ZHANG, X.-H., XU, T., XIE, Z.-X., ZHENG, L.-S. Controlling Morphologies and Tuning the Related Properties of Nano/Microstructured ZnO Crystallites. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113, nr. 2, pp. 584-589. ISSN 1932-7447.
212. LIU, J., CHEN, X., WANG, W., LIU, Y., HUANG, Q., GUO, Z. Self-assembly of [100] grown ZnO nanowhiskers with exposed reactive (0001) facets on hollow spheres and their enhanced gas sensitivity. In: *CrystEngComm*. 2011, vol. 13, nr. 10, pp. 3425-3431. ISSN 1466-8033.
213. LIN, J., JONES, P.M., LOWERY, M.D., GAY, R.R., COHEN, S.L., SOLOMON, E.I. Coordination chemistry of ammonia on zinc oxide(0001) and cuprous chloride(111) surfaces: σ -bonding interactions with d10 metal ion sites. In: *Inorganic Chemistry*. 1992, vol. 31, nr. 4, pp. 686-695. ISSN 0020-1669.
214. OZAWA, K., HASEGAWA, T., EDAMOTO, K., TAKAHASHI, K., KAMADA, M. Adsorption State and Molecular Orientation of Ammonia on ZnO(1010) Studied by Photoelectron Spectroscopy and near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002, vol. 106, nr. 36, pp. 9380-9386. ISSN 1520-6106.
215. SYSOEV, V.V., GOSCHNICK, J., SCHNEIDER, T., STRELCOV, E., KOLMAKOV, A. A Gradient Microarray Electronic Nose Based on Percolating SnO₂ Nanowire Sensing Elements. In: *Nano Letters*. 2007, vol. 7, nr. 10, pp. 3182-3188. ISSN 1530-6984.
216. SYSOEV, V.V., SCHNEIDER, T., GOSCHNICK, J., KISELEV, I., HABICHT, W., HAHN, H., STRELCOV, E., KOLMAKOV, A. Percolating SnO₂ nanowire network as a stable gas sensor: Direct comparison of long-term performance versus SnO₂ nanoparticle films. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, vol. 139, nr. 2, pp. 699-703. ISSN 0925-4005.
217. POSTICA, V., SCHÜTT, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Schottky Diode Based on a Single Carbon-Nanotube-ZnO Hybrid Tetrapod for Selective Sensing Applications. In: *Adv Mater Interfaces*. 2017, vol. 4, nr. 19, pp. 1700507. ISSN 2196-7350.
218. GAN, L., LIAO, M., LI, H., MA, Y., ZHAI, T. Geometry-induced high performance ultraviolet photodetectors in kinked SnO₂ nanowires. In: *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, nr. 32, pp. 8300-8306. ISSN 2050-7526.
219. YAN, C., SINGH, N., LEE, P.S. Wide-bandgap Zn₂GeO₄ nanowire networks as efficient ultraviolet photodetectors with fast response and recovery time. In: *Applied Physics Letters*. 2010, vol. 96, nr. 5, pp. 053108. ISSN 0003-6951.

220. GURLO, A. Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen. In: *ChemPhysChem*. 2006, vol. 7, nr. 10, pp. 2041-2052. ISSN 1439-4235.
221. PENG, S.-M., SU, Y.-K., JI, L.-W., WU, C.-Z., CHENG, W.-B., CHAO, W.-C. ZnO Nanobridge Array UV Photodetectors. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, vol. 114, nr. 7, pp. 3204-3208. ISSN 1932-7447.
222. TANG, H., YAN, M., ZHANG, H., LI, S., MA, X., WANG, M., YANG, D. A selective NH₃ gas sensor based on Fe₂O₃-ZnO nanocomposites at room temperature. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, vol. 114, nr. 2, pp. 910-915. ISSN 0925-4005.
223. IVANOVSKAYA, M., KOTSIKAU, D., FAGLIA, G., NELLI, P., IRKAEV, S. Gas-sensitive properties of thin film heterojunction structures based on Fe₂O₃-In₂O₃ nanocomposites. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, vol. 93, nr. 1, pp. 422-430. ISSN 0925-4005.
224. IVANOVSKAYA, M., KOTSIKAU, D., FAGLIA, G., NELLI, P. Influence of chemical composition and structural factors of Fe₂O₃/In₂O₃ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, vol. 96, nr. 3, pp. 498-503. ISSN 0925-4005.
225. WU, W., ZHANG, S., XIAO, X., ZHOU, J., REN, F., SUN, L., JIANG, C. Controllable Synthesis, Magnetic Properties, and Enhanced Photocatalytic Activity of Spindlelike Mesoporous α -Fe₂O₃/ZnO Core-Shell Heterostructures. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012, vol. 4, nr. 7, pp. 3602-3609. ISSN 1944-8244.
226. ZHOU, H., QU, Y., ZEID, T., DUAN, X. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. In: *Energy & Environmental Science*. 2012, vol. 5, nr. 5, pp. 6732-6743. ISSN 1754-5692.
227. CAMPBELL, C.T., PARKER, S.C., STARR, D.E. The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering. In: *Science*. 2002, vol. 298, nr. 5594, pp. 811. ISSN 1095-9203.
228. **POSTICA, V.**, LUPAN, O., SONTEA, V., TROFIM, V., SCHÜTT, F., SMAZNA, D., MISHRA, Y. K., ADELUNG, R. Detection properties of individual and networked CNT-ZnO-Hybrid Tetrapods. In: *International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 10-15, vol. 1, 2017, pp. 01FNC05-1 - 01FNC05-4. ISBN 978-1-5386-2810-2.
229. ESPINOSA, E.H., IONESCU, R., CHAMBON, B., BEDIS, G., SOTTER, E., BITTENCOURT, C., FELTEN, A., PIREAUX, J.J., CORREIG, X., LLOBET, E. Hybrid metal

- oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007, vol. 127, nr. 1, pp. 137-142. ISSN 0925-4005.
230. ZHANG, J., WANG, S., XU, M., WANG, Y., XIA, H., ZHANG, S., GUO, X., WU, S. Polypyrrole-Coated SnO₂ Hollow Spheres and Their Application for Ammonia Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113, nr. 5, pp. 1662-1665. ISSN 1932-7447.
231. TIMMER, B., OLTHUIS, W., BERG, A.V.D. Ammonia sensors and their applications—a review. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, vol. 107, nr. 2, pp. 666-677. ISSN 0925-4005.
232. DAS, S.N., KAR, J.P., CHOI, J.-H., LEE, T.I., MOON, K.-J., MYOUNG, J.-M. Fabrication and Characterization of ZnO Single Nanowire-Based Hydrogen Sensor. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, vol. 114, nr. 3, pp. 1689-1693. ISSN 1932-7447.
233. SCHALWIG, J., MÜLLER, G., KARRER, U., EICKHOFF, M., AMBACHER, O., STUTZMANN, M., GÖRGENS, L., DOLLINGER, G. Hydrogen response mechanism of Pt–GaN Schottky diodes. In: *Applied Physics Letters*. 2002, vol. 80, nr. 7, pp. 1222-1224. ISSN 0003-6951.
234. SHAFIEI, M., YU, J., ARSAT, R., KALANTAR-ZADEH, K., COMINI, E., FERRONI, M., SBERVEGLIERI, G., WLODARSKI, W. Reversed bias Pt/nanostructured ZnO Schottky diode with enhanced electric field for hydrogen sensing. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 146, nr. 2, pp. 507-512. ISSN 0925-4005.
235. CHENG, G., WU, X., LIU, B., LI, B., ZHANG, X., DU, Z. ZnO nanowire Schottky barrier ultraviolet photodetector with high sensitivity and fast recovery speed. In: *Applied Physics Letters*. 2011, vol. 99, nr. 20, pp. 203105. ISSN 0003-6951.
236. KATZ, O., GARBER, V., MEYLER, B., BAHIR, G., SALZMAN, J. Gain mechanism in GaN Schottky ultraviolet detectors. In: *Applied Physics Letters*. 2001, vol. 79, nr. 10, pp. 1417-1419. ISSN 0003-6951.
237. WEI, T.-Y., YEH, P.-H., LU, S.-Y., WANG, Z.L. Gigantic Enhancement in Sensitivity Using Schottky Contacted Nanowire Nanosensor. In: *Journal of the American Chemical Society*. 2009, vol. 131, nr. 48, pp. 17690-17695. ISSN 0002-7863.
238. RHODERICK, E.H. Metal-semiconductor contacts. In: *IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices*. 1982, vol. 129, nr. 1, pp. 1. ISSN 0143-7100.
239. SZE, S.M., NG, K.K. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2006. 832 p. ISBN 978-0-471-14323-9.
240. PARK, W.I., YI, G.-C., KIM, J.W., PARK, S.M. Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays. In: *Applied Physics Letters*. 2003, vol. 82, nr. 24, pp. 4358-4360. ISSN 0003-6951.

241. CHEUNG, S.K., CHEUNG, N.W. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. In: *Applied Physics Letters*. 1986, vol. 49, nr. 2, pp. 85-87. ISSN 0003-6951.
242. WEICHSEL, C., PAGNI, O., VAN WYK, E., LEITCH, A.W.R. Temperature-dependent capacitance studies of palladium/zinc oxide Schottky diodes. In: *Superlattices and Microstructures*. 2006, vol. 39, nr. 1, pp. 1-7. ISSN 0749-6036.
243. SUYATIN, D.B., JAIN, V., NEBOLSIN, V.A., TRÄGÅRDH, J., MESSING, M.E., WAGNER, J.B., PERSSON, O., TIMM, R., MIKKELSEN, A., MAXIMOV, I., SAMUELSON, L., PETTERSSON, H. Strong Schottky barrier reduction at Au-catalyst/GaAs-nanowire interfaces by electric dipole formation and Fermi-level unpinning. In: *Nature Communications*. 2014, vol. 5, pp. 3221. ISSN 2041-1723.
244. NEWTON, M.C., FIRTH, S., WARBURTON, P.A. ZnO tetrapod Schottky photodiodes. In: *Applied Physics Letters*. 2006, vol. 89, nr. 7, pp. 072104. ISSN 0003-6951.
245. RYU, B., LEE, Y.T., LEE, K.H., HA, R., PARK, J.H., CHOI, H.-J., IM, S. Photostable Dynamic Rectification of One-Dimensional Schottky Diode Circuits with a ZnO Nanowire Doped by H during Passivation. In: *Nano Letters*. 2011, vol. 11, nr. 10, pp. 4246-4250. ISSN 1530-6984.
246. DEB, P., KIM, H., QIN, Y., LAHIJI, R., OLIVER, M., REIFENBERGER, R., SANDS, T. GaN Nanorod Schottky and p-n Junction Diodes. In: *Nano Letters*. 2006, vol. 6, nr. 12, pp. 2893-2898. ISSN 1530-6984.
247. LEE, S.-Y., JANG, C.-O., HYUNG, J.-H., KIM, T.-H., LEE, S.-K. High-temperature characteristics of GaN nano-Schottky diodes. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008, vol. 40, nr. 10, pp. 3092-3096. ISSN 1386-9477.
248. LIAO, Z.-M., LIU, K.-J., ZHANG, J.-M., XU, J., YU, D.-P. Effect of surface states on electron transport in individual ZnO nanowires. In: *Physics Letters A*. 2007, vol. 367, nr. 3, pp. 207-210. ISSN 0375-9601.
249. LI, M., CHANG, K., WANG, T., LIU, L., ZHANG, H., LI, P., YE, J. Hierarchical nanowire arrays based on carbon nanotubes and Co₃O₄ decorated ZnO for enhanced photoelectrochemical water oxidation. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, vol. 3, nr. 26, pp. 13731-13737. ISSN 2050-7488.
250. ZHANG, W.-D., JIANG, L.-C., YE, J.-S. Photoelectrochemical Study on Charge Transfer Properties of ZnO Nanowires Promoted by Carbon Nanotubes. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113, nr. 36, pp. 16247-16253. ISSN 1932-7447.

251. SO, H., SENESKY, D.G. ZnO nanorod arrays and direct wire bonding on GaN surfaces for rapid fabrication of antireflective, high-temperature ultraviolet sensors. In: *Applied Surface Science*. 2016, vol. 387, pp. 280-284. ISSN 0169-4332.
252. JENNINGS, P.C., ALEKSANDROV, H.A., NEYMAN, K.M., JOHNSTON, R.L. A DFT study of oxygen dissociation on platinum based nanoparticles. In: *Nanoscale*. 2014, vol. 6, nr. 2, pp. 1153-1165. ISSN 2040-3364.
253. KONG, J., CHAPLINE, M.G., DAI, H. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. In: *Advanced Materials*. 2001, vol. 13, nr. 18, pp. 1384-1386. ISSN 0935-9648.
254. KANIYOOR, A., IMRAN JAFRI, R., AROCKIADOSS, T., RAMAPRABHU, S. Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor. In: *Nanoscale*. 2009, vol. 1, nr. 3, pp. 382-386. ISSN 2040-3364.
255. 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, nr. 7, pp. 929-933. ISSN 1530-6984.
256. WAGH, M.S., JAIN, G.H., PATIL, D.R., PATIL, S.A., PATIL, L.A. Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, vol. 115, nr. 1, pp. 128-133. ISSN 0925-4005.
257. WONG, Y.M., KANG, W.P., DAVIDSON, J.L., WISITSORA-AT, A., SOH, K.L. A novel microelectronic gas sensor utilizing carbon nanotubes for hydrogen gas detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, vol. 93, nr. 1, pp. 327-332. ISSN 0925-4005.
258. CHEY, C.O., MASOOD, A., RIAZANOVA, A., LIU, X., RAO, K.V., NUR, O., WILLANDER, M. Synthesis of Fe-Doped ZnO Nanorods by Rapid Mixing Hydrothermal Method and Its Application for High Performance UV Photodetector. In: *Journal of Nanomaterials*. 2014, vol. 2014, nr. pp. 9. ISSN 1687-4110.
259. ZENG, Y., ZHANG, T., WANG, L., WANG, R., FU, W., YANG, H. Synthesis and Ethanol Sensing Properties of Self-Assembled Monocrystalline ZnO Nanorod Bundles by Poly(ethylene glycol)-Assisted Hydrothermal Process. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113, nr. 9, pp. 3442-3448. ISSN 1932-7447.
260. HWANG, I.-S., KIM, S.-J., CHOI, J.-K., CHOI, J., JI, H., KIM, G.-T., CAO, G., LEE, J.-H. Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO–SnO₂ core–shell nanowires. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 148, nr. 2, pp. 595-600. ISSN 0925-4005.

261. SUN, P., YOU, L., SUN, Y., CHEN, N., LI, X., SUN, H., MA, J., LU, G. Novel Zn-doped SnO₂ hierarchical architectures: synthesis, characterization, and gas sensing properties. In: *CrystEngComm*. 2012, vol. 14, nr. 5, pp. 1701-1708. ISSN 1466-8033.
262. MEI, L., DENG, J., YIN, X., ZHANG, M., LI, Q., ZHANG, E., XU, Z., CHEN, L., WANG, T. Ultrasensitive ethanol sensor based on 3D aloe-like SnO₂. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, vol. 166-167, pp. 7-11. ISSN 0925-4005.
263. CAI, Y., FAN, H., XU, M., LI, Q., LONG, C. Fast economical synthesis of Fe-doped ZnO hierarchical nanostructures and their high gas-sensing performance. In: *CrystEngComm*. 2013, vol. 15, nr. 36, pp. 7339-7345. ISSN 1466-8033.
264. LOU, Z., DENG, J., WANG, L., WANG, L., FEI, T., ZHANG, T. Toluene and ethanol sensing performances of pristine and PdO-decorated flower-like ZnO structures. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 176, pp. 323-329. ISSN 0925-4005.
265. ILLYASKUTTY, N., KOHLER, H., TRAUTMANN, T., SCHWOTZER, M., PILLAI, V.P.M. Enhanced ethanol sensing response from nanostructured MoO₃:ZnO thin films and their mechanism of sensing. In: *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, vol. 1, nr. 25, pp. 3976-3984. ISSN 2050-7526.
266. JIN, W., YAN, S., AN, L., CHEN, W., YANG, S., ZHAO, C., DAI, Y. Enhancement of ethanol gas sensing response based on ordered V₂O₅ nanowire microyarns. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, vol. 206, pp. 284-290. ISSN 0925-4005.
267. POSTICA, V., VAHL, A., STROBEL, J., SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., BAUM, M., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compound sensing: experiments and theory. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 23669-23682. ISSN 2050-7488.
268. XIANGFENG, C., DONGLI, J., DJURIŠIĆ, A.B., LEUNG, Y.H. Gas-sensing properties of thick film based on ZnO nano-tetrapods. In: *Chemical Physics Letters*. 2005, vol. 401, nr. 4, pp. 426-429. ISSN 0009-2614.
269. DELAUNAY, J.-J., KAKOIYAMA, N., YAMADA, I. Fabrication of three-dimensional network of ZnO tetrapods and its response to ethanol. In: *Materials Chemistry and Physics*. 2007, vol. 104, nr. 1, pp. 141-145. ISSN 0254-0584.
270. VAN HIEU, N., DUC CHIEN, N. Low-temperature growth and ethanol-sensing characteristics of quasi-one-dimensional ZnO nanostructures. In: *Physica B: Condensed Matter*. 2008, vol. 403, nr. 1, pp. 50-56. ISSN 0921-4526.

271. ZHENG, K., GU, L., SUN, D., MO, X., CHEN, G. The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods. In: *Materials Science and Engineering: B*. 2010, vol. 166, nr. 1, pp. 104-107. ISSN 0921-5107.
272. SANTHAVEESUK, T., WONGRATANAPHISAN, D., CHOOPUN, S. Enhancement of sensor response by TiO₂ mixing and Au coating on ZnO tetrapod sensor. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, vol. 147, nr. 2, pp. 502-507. ISSN 0925-4005.
273. VETTER, S., HAFFER, S., WAGNER, T., TIEMANN, M. Nanostructured Co₃O₄ as a CO gas sensor: Temperature-dependent behavior. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, vol. 206, pp. 133-138. ISSN 0925-4005.
274. WANG, J.X., SUN, X.W., YANG, Y., KYAW, K.K.A., HUANG, X.Y., YIN, J.Z., WEI, J., DEMIR, H.V. Free-standing ZnO–CuO composite nanowire array films and their gas sensing properties. In: *Nanotechnology*. 2011, vol. 22, nr. 32, pp. 325704. ISSN 0957-4484.
275. DU, N., ZHANG, H., CHEN, B.D., MA, X.Y., LIU, Z.H., WU, J.B., YANG, D.R. Porous Indium Oxide Nanotubes: Layer-by-Layer Assembly on Carbon-Nanotube Templates and Application for Room-Temperature NH₃ Gas Sensors. In: *Advanced Materials*. 2007, vol. 19, nr. 12, pp. 1641-1645. ISSN 0935-9648.
276. BEDI, R.K., SINGH, I. Room-Temperature Ammonia Sensor Based on Cationic Surfactant-Assisted Nanocrystalline CuO. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010, vol. 2, nr. 5, pp. 1361-1368. ISSN 1944-8244.
277. MASHOCK, M., YU, K., CUI, S., MAO, S., LU, G., CHEN, J. Modulating Gas Sensing Properties of CuO Nanowires through Creation of Discrete Nanosized p–n Junctions on Their Surfaces. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012, vol. 4, nr. 8, pp. 4192-4199. ISSN 1944-8244.
278. LIU, Z., YAMAZAKI, T., SHEN, Y., KIKUTA, T., NAKATANI, N., KAWABATA, T. Room temperature gas sensing of p-type TeO₂ nanowires. In: *Applied Physics Letters*. 2007, vol. 90, nr. 17, pp. 173119. ISSN 0003-6951.
279. ZHANG, H., DU, N., CHEN, B., LI, D., YANG, D. Carbon Nanotube-ZnO Nanosphere Heterostructures: Low-Temperature Chemical Reaction Synthesis, Photoluminescence, and Their Application for Room Temperature NH₃ Gas Sensor. In: *Science of Advanced Materials*. 2009, vol. 1, nr. 1, pp. 13-17. ISSN 1947-2935.
280. LUPAN, O., CHAI, G., CHOW, L., EMELCHENKO, G.A., HEINRICH, H., URSAKI, V.V., GRUZINTSEV, A.N., TIGINYANU, I.M., REDKIN, A.N. Ultraviolet photoconductive sensor based on single ZnO nanowire. In: *physica status solidi (a)*. 2010, vol. 207, nr. 7, pp. 1735-1740. ISSN 1862-6300.

281. FANG, Z., ZHENG, S., PENG, W., ZHANG, H., MA, Z., ZHOU, S., CHEN, D., QIU, J. Fabrication and Characterization of Glass-Ceramic Fiber-Containing Cr^{3+} -Doped ZnAl_2O_4 Nanocrystals. In: *Journal of the American Ceramic Society*. 2015, vol. 98, nr. 9, pp. 2772-2775. ISSN 0002-7820.
282. LÓPEZ, S., ROMERO, A.H., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P., MUÑOZ, A. First-principles study of the high-pressure phase transition in ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 : From cubic spinel to orthorhombic post-spinel structures. In: *Physical Review B*. 2009, vol. 79, nr. 21, pp. 214103. ISSN 2469-9969.
283. LIAO, L., ZHENG, Z., YAN, B., ZHANG, J.X., GONG, H., LI, J.C., LIU, C., SHEN, Z.X., YU, T. Morphology Controllable Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1D Nanostructures: Growth Mechanism and Nanodevice Based on Single Nanowire. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, vol. 112, nr. 29, pp. 10784-10788. ISSN 1932-7447.
284. YAN, C., HUYLE, B., KANG, D.J. Ultrasensitive single crystalline TeO_2 nanowire based hydrogen gas sensors. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, vol. 2, nr. 15, pp. 5394-5398. ISSN 2050-7488.
285. FIELDS, L.L., ZHENG, J.P., CHENG, Y., XIONG, P. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt. In: *Applied Physics Letters*. 2006, vol. 88, nr. 26, pp. 263102. ISSN 0003-6951.
286. YANG, F., KUNG, S.-C., CHENG, M., HEMMINGER, J.C., PENNER, R.M. Smaller is Faster and More Sensitive: The Effect of Wire Size on the Detection of Hydrogen by Single Palladium Nanowires. In: *ACS Nano*. 2010, vol. 4, nr. 9, pp. 5233-5244. ISSN 1936-0851.
287. LUPAN, O., CRETU, V., DENG, M., GEDAMU, D., PAULOWICZ, I., KAPS, S., MISHRA, Y.K., POLONSKYI, O., ZAMPONI, C., KIENLE, L., TROFIM, V., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. Versatile Growth of Freestanding Orthorhombic α -Molybdenum Trioxide Nano- and Microstructures by Rapid Thermal Processing for Gas Nanosensors. In: *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014, vol. 118, nr. 27, pp. 15068-15078. ISSN 1932-7447.
288. MA, J., LIU, Y., ZHANG, H., AI, P., GONG, N., ZHANG, Y. Synthesis and high sensing properties of a single Pd-doped SnO_2 nanoribbon. In: *Nanoscale Research Letters*. 2014, vol. 9, nr. 1, pp. 503. ISSN 1556-276X.
289. PAUL, R.K., BADHULIKA, S., SAUCEDO, N.M., MULCHANDANI, A. Graphene Nanomesh As Highly Sensitive Chemiresistor Gas Sensor. In: *Analytical Chemistry*. 2012, vol. 84, nr. 19, pp. 8171-8178. ISSN 0003-2700.

290. HERNANDEZ, S.C., CHAUDHURI, D., CHEN, W., MYUNG, N.V., MULCHANDANI, A. Single Polypyrrole Nanowire Ammonia Gas Sensor. In: *Electroanalysis*. 2007, vol. 19, nr. 19-20, pp. 2125-2130. ISSN 1040-0397.
291. KONG, J., FRANKLIN, N.R., ZHOU, C., CHAPLINE, M.G., PENG, S., CHO, K., DAI, H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. In: *Science*. 2000, vol. 287, nr. 5453, pp. 622. ISSN 1095-9203.

ANEXA 1. Proprietățile peliculelor columnare de ZnO dopat și funcționalizat

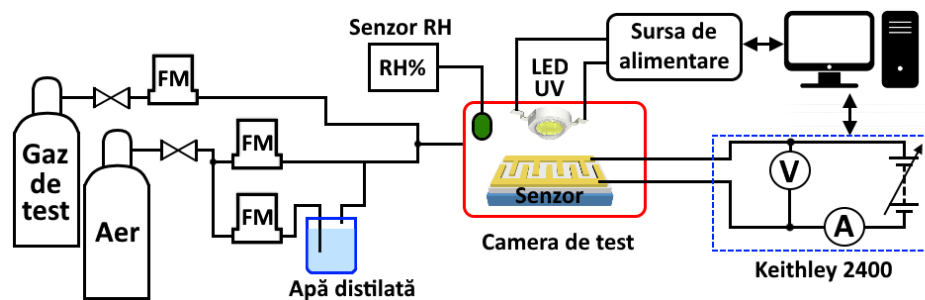


Fig. A1.1. Ilustrarea schemei bloc a instalației de măsurare a senzorilor la gaze și la radiația UV.

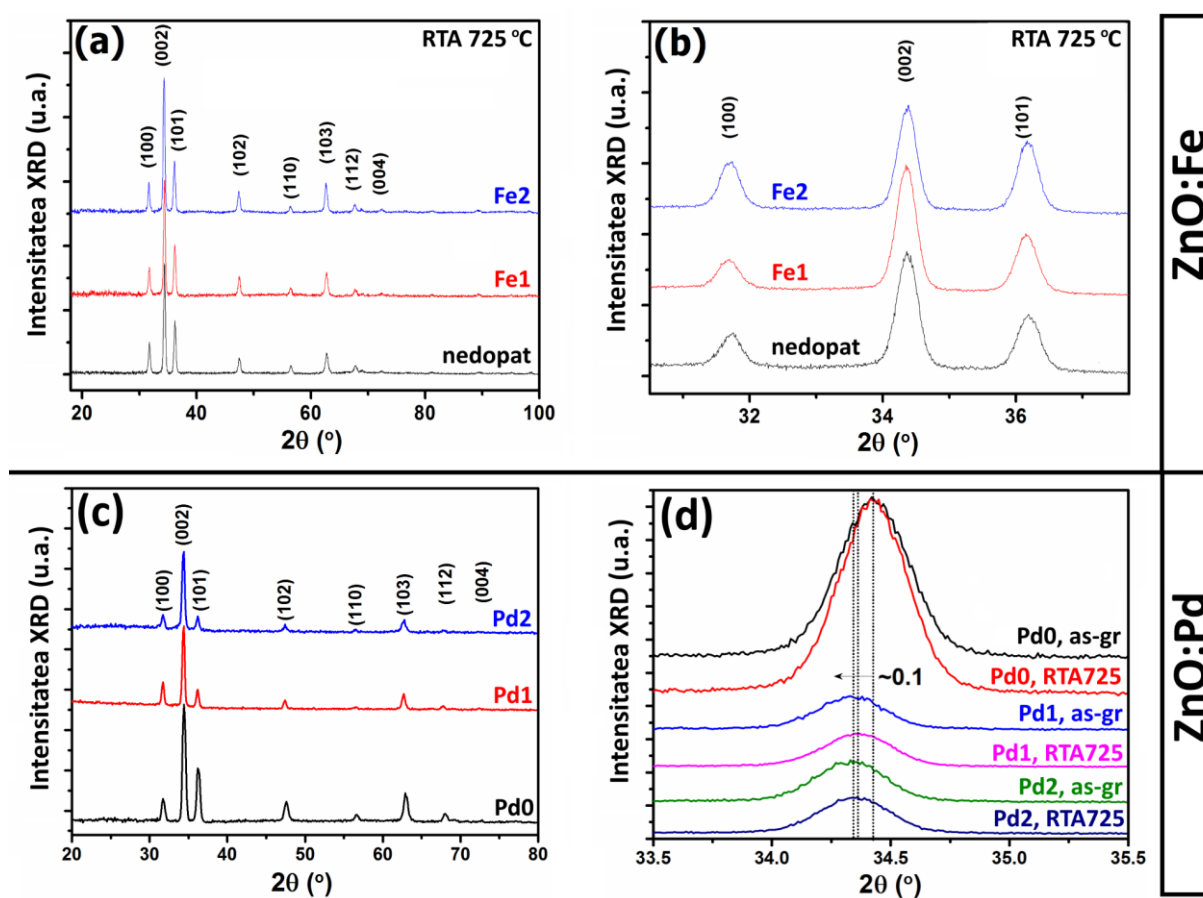


Fig. A1.2. (a) Difractogramele XRD ale peliculelor columnare de ZnO tratate RTA la 725 °C: nedopate – curba ”nedopat”, 0,24 at% Fe - curba Fe1 și 0,8 at% Fe - curba Fe2; (b) poziția maximelor de difracție ce corespund planelor cristaline (1 0 0), (0 0 2) și (1 0 1). (c) Difractogramele XRD ale peliculelor columnare de ZnO:Pd tratate RTA la 575 °C cu diferite concentrații de Pd: 0,0 at% Pd – curba Pd0; 0,13 at% Pd – curba Pd1; 0,17 at% Pd – curba Pd2. (d) Poziția maximelor de difracție ce corespund planului (0 0 2), pentru a observa deplasarea acestora cu doparea.

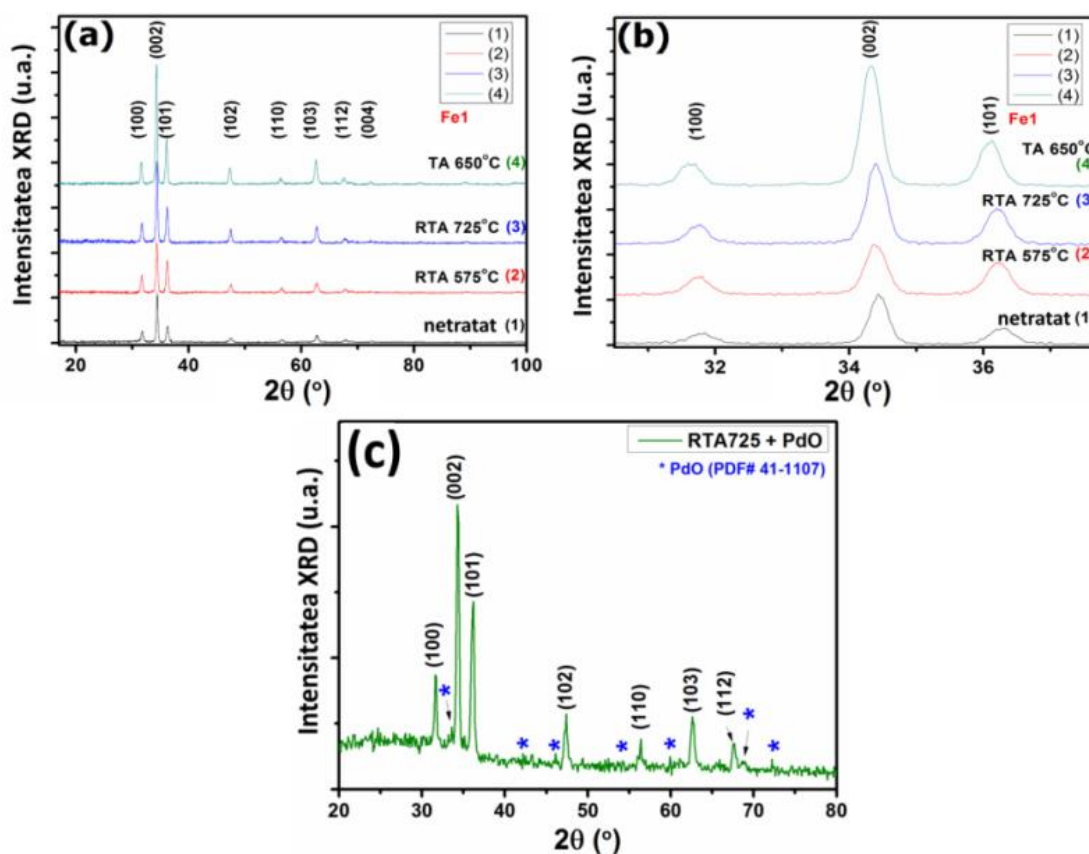


Fig. A1.3. (a) Difractogramele XRD ale peliculelor columnare de ZnO:Fe (0,24 at%) tratate la diferite regime: ne-tratate – curba 1, RTA la 575 °C – curba 2, RTA la 725 °C – curba 3, TA la 650 °C – curba 4; (b) poziția maximelor de difracție ce corespund planelor cristaline (1 0 0), (0 0 2) și (1 0 1), pentru diferite regime de tratament termic. (c) Difractogramele XRD ale peliculelor columnare de ZnO:Pd tratate RTA la 725 °C timp de 60 s și apoi funcționalizate în soluția de PdCl₂.

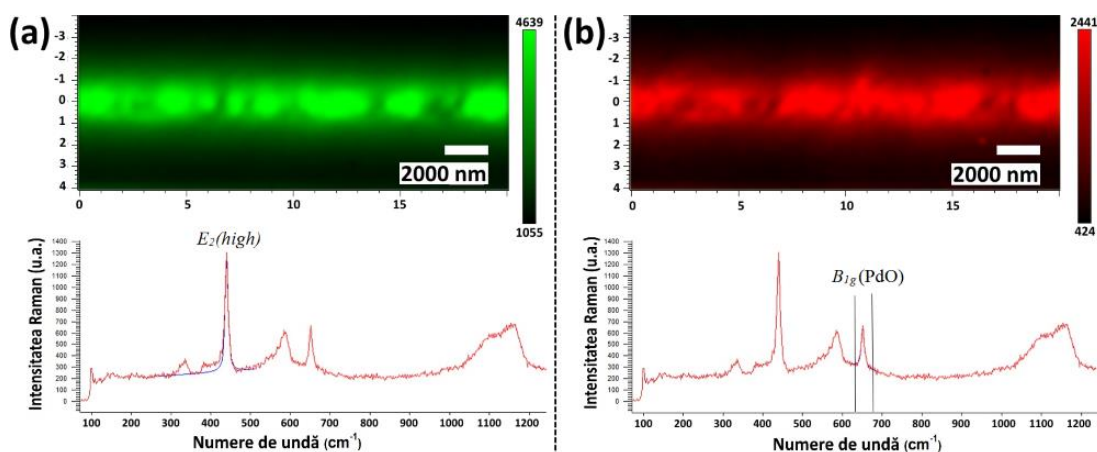


Fig. A1.4. Maparea spațială micro-Raman pentru modurile: (a) $E_2(\text{high})$ în regiunea de la 420 până la 450 cm^{-1} și (b) B_{1g} în regiunea de la 630 până la 664 cm^{-1} , pentru peliculele columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂ [84].

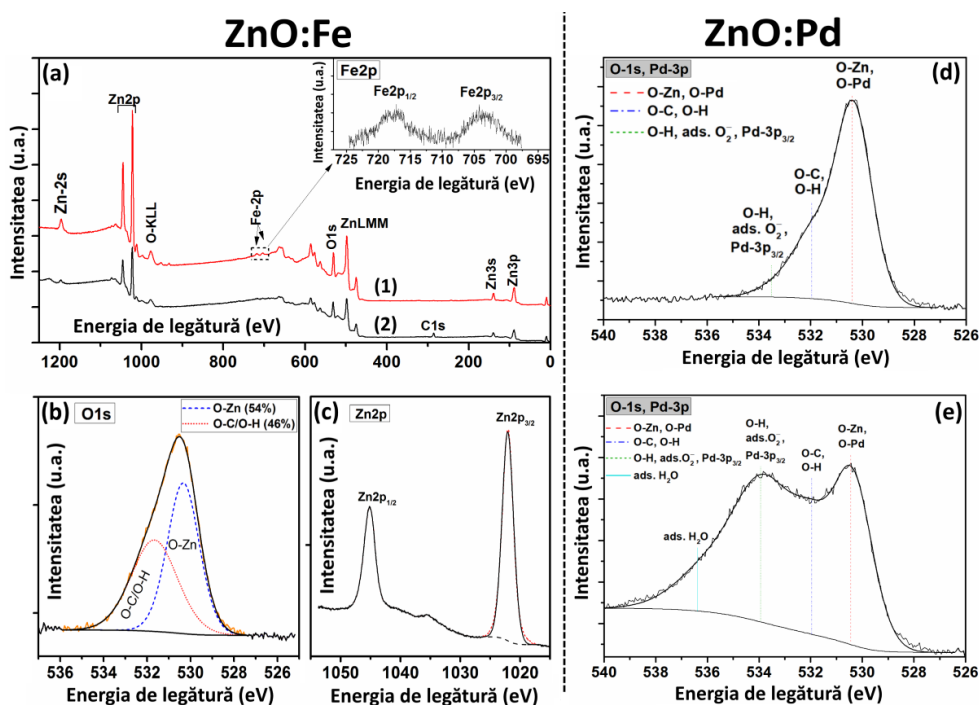


Fig. A1.5. Spectrele XPS ale peliculelor columnare de ZnO:Fe: (a) spectrul întreg al suprafeței netratate (curba 1) și al suprafeței tratate cu ioni de Ar (curba 2); (b,c) ale nivelelor O-1s și Zn-2p [111]. Spectrele XPS al nivelului O-1s pentru peliculele columnare de ZnO:Pd (d) și ZnO:Pd funcționalizate utilizând soluția de PdCl₂ (e) [84].

În figura A1.4 (a) este prezentat spectrul XPS general al peliculelor de ZnO:Fe, înainte și după tratarea suprafeței în vid cu ajutorul unui fascicol de ioni de argon cu scopul de a elimina de pe suprafață diferite contaminări din aer. Au fost detectate următoarele elemente chimice: Zn, O, Fe și C. Pentru probele fără tratarea suprafeței s-a detectat o concentrație mare de carbon

(~ 30 at%), hidrocarburi și compuși de carbonil, ce pot fi atribuiți contaminării din aer [111]. Totuși, după o scurtă tratare a suprafeței (30 min), vârful ce corespunde carbonului este practic eliminat din spectru (vezi curba de sus din figura A1.4 (a)). De asemenea, se poate observa prezența elementului de Fe cu o concentrație de ~ 1 at%. Vârfuluri mici ce corespund nivelelor $Fe-2p$ pot fi observate la 710 eV. O scanare cu o rezoluție înaltă a acestei regiuni este prezentată în inserție, demonstrându-se un dublet ($Fe-2p_{1/2}$ și $Fe-2p_{3/2}$, cu o despicare a spin-orbitei de ~ 13,5 eV) [149, 258]. Spectrele XPS ale nivelelor $O-1s$ și $Zn-2p$ sunt prezentate în figura A1.4 (b,c). Din deconvoluția $O-1s$ se poate constata că aproximativ o jumătate din semnalul pentru oxigen rezultă din contaminarea suprafeței și pot fi atribuite grupelor O-C/O-H (531,7 eV). Restul oxigenului (~54%) este legat cu Zn în formă de compuși Zn-O (530,3 eV). Structura chimică a Zn-O este, de asemenea, confirmată de raportul concentrației atomice a elementelor chimice (C-1s=32%; O-1s=44%; Zn-2p=23%; Fe-2p~1%), luându-se în considerație că aproximativ jumătate din oxigenul detectat provine de la suprafață. Din spectrul pentru $Zn-2p$ se poate observa un dublet la 1022,11 eV și 1045,2 eV, ceea ce corespunde nivelelor de bază $Zn-2p_{3/2}$ și $Zn-2p_{1/2}$ [44].

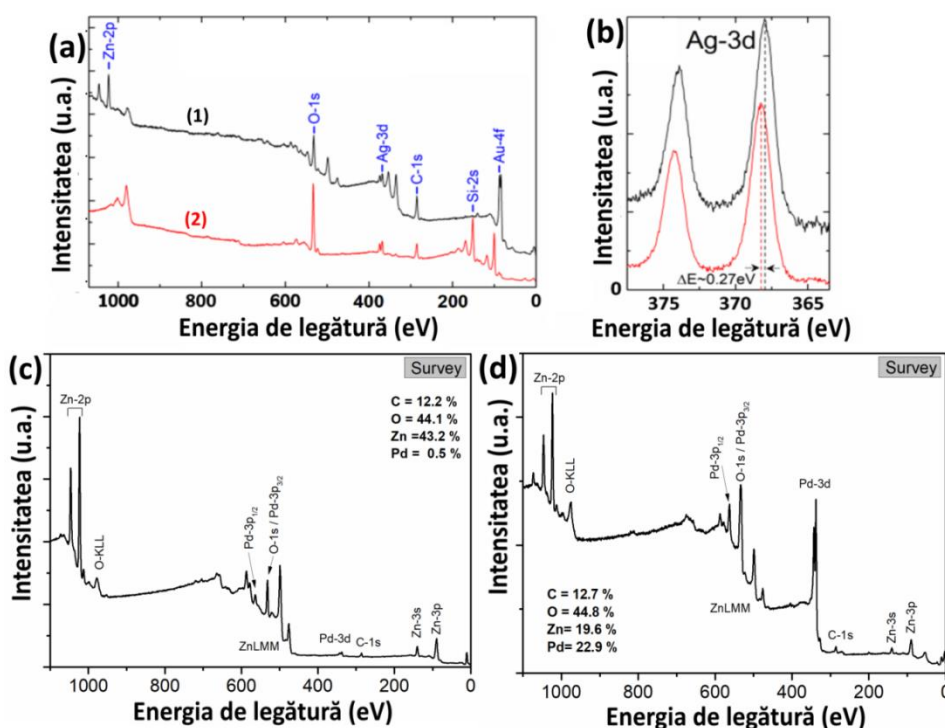


Fig. A1.6. Spectrele XPS ale peliculelor nanostructurate de: (a) ZnO:Fe funcționalizate cu nanoparticule de AgO/Ag (curba 1) și AgO pe substrat de siliciu (curba 2) și (b) spectrele doar pentru Ag-3d; (c) ZnO:Pd nefuncționalizate și (d) funcționalizate cu nanoparticule de PdO/PdO₂ [84, 127].

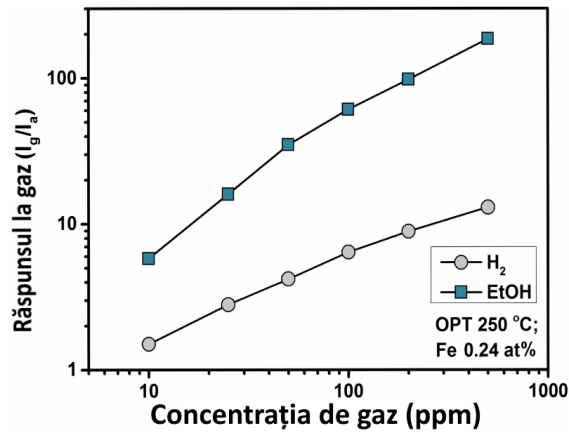


Fig. A1.7. Răspunsul peliculelor columnare de ZnO:Fe (0,24 at% Fe) față de concentrația de H₂ și față de vaporii de etanol la temperatura de operare de 250 °C.

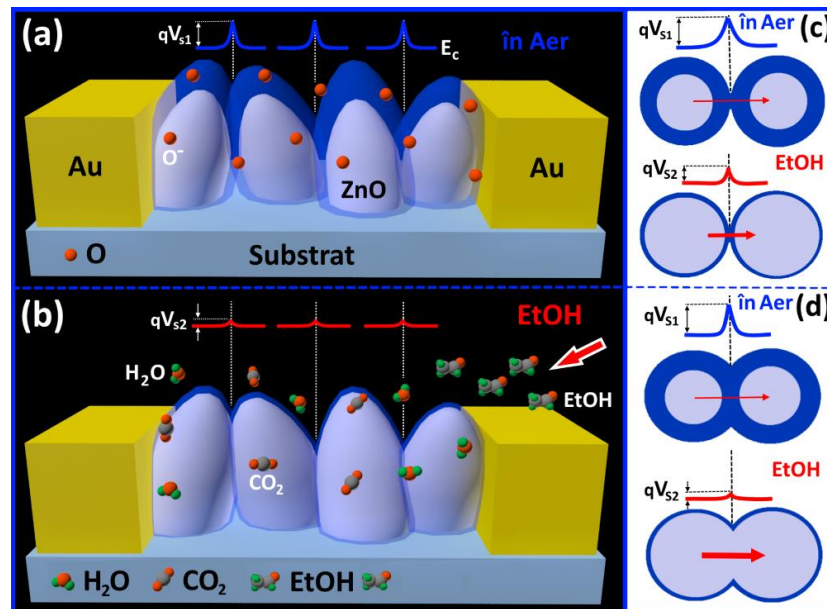


Fig. A1.8. Ilustrarea schematică a mecanismului de detectare a gazelor de către peliculele columnare de ZnO: (a) la expunerea în aer ($T > 200$ °C); (b) la introducerea moleculelor de etanol. Reprezentarea în secțiune și benzile energetice de conducție al policristalelor: (c) în contact; (d) parțial interconectate, la expunerea în aer și la introducerea etanolului.

Pentru o înțelegere mai bună a avantajului structurilor columnare parțial interconectate, s-a elaborat un model în secțiune al policristalelor aflate doar în contact și parțial interconectate, prezentate în figura A1.7 (c,d). Pentru fiecare caz este prezentată formarea barierei de potențial la expunerea în aer (qV_{s1}) și la introducerea vaporilor de etanol (qV_{s2}). Curentul electric prin policristale este prezentat printr-o săgeată (vezi figura A1.7 (c,d)). O săgeată mai subțire prezintă un curent electric mai mic, și vice-versa. Primul caz (vezi figura A1.7 (c)) prezintă variația înălțimii barierei de potențial ($q\Delta V_s$) pentru policristalele aflate doar în contact, care este mai

mică decât în cazul celor interconectate (vezi figura A1.7 (d)). Ca rezultat, conform ecuației (3.4) se poate de ajuns la concluzia că răspunsul la vaporii de etanol va fi mai mare în cazul interconectării parțiale a structurilor columnare [48].

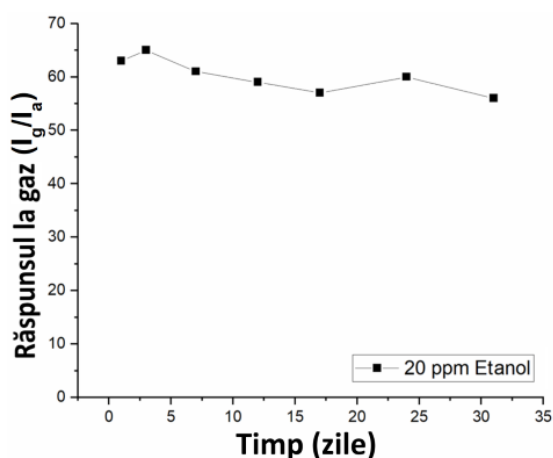


Fig. A1.9. Fiabilitatea în timp a peliculelor columnare de Ag/ZnO:Fe.

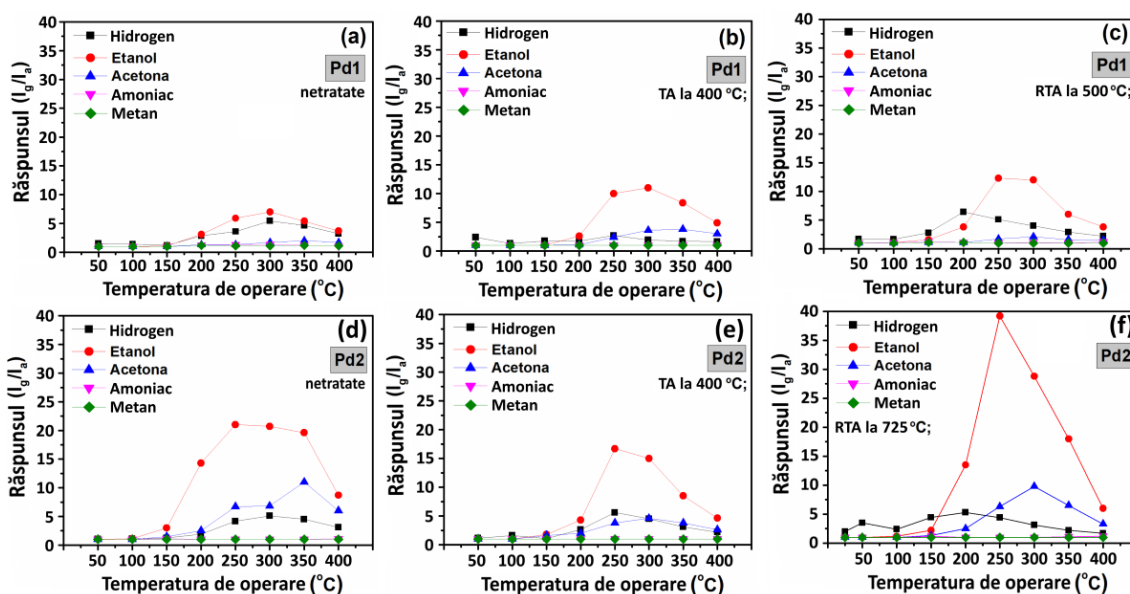


Fig. A1.10. Răspunsul la gaz al ZnO:Pd, depuse utilizându-se 13,5 mM de PdCl₂ (Pd1), în dependență de temperatura de operare: (d) netratate; (e) tratate termic TA la 400 °C; (f) RTA la 500 °C și al ZnO:Pd, depuse utilizându-se 45 mM de PdCl₂ (Pd2): (g) netratate; (h) tratate termic TA la 400 °C; (i) RTA la 725 °C. Concentrațiile gazelor de test sunt: hidrogen – 1000 ppm; metan – 10 000 ppm; etanol, acetonă și amoniac – 1000 ppm.

După cum se poate observa în figura A1.9, răspunsul la vaporii de etanol este mai mare în comparație la alte gaze măsurate, inclusiv și la gazul de hidrogen. Valoarea T_{opt} pentru toate

probele cercetate variază între 250 și 300 °C. În cazul probelor netratate, valoarea T_{opt} pentru testele cu vaporii de etanol este aceeași ca și pentru cele cu gazul de hidrogen (aproximativ 300 °C pentru ambele concentrații de Pd în ZnO:Pd, vezi figura A1.9 (a,d)). În cazul probelor cu 0,17 at% Pd (Pd2), răspunsul la etanol la 300 °C este mai mare în comparație cu probele cu 0,13 at% Pd (Pd1), anume ~ 21 (0,095 %/ppm) pentru probele Pd2, față de ~ 7 (0,085 %/ppm) pentru probele Pd1. Cel mai mare răspuns față de etanol a fost obținut pentru probele de Pd2 tratate RTA la 725 °C, adică de 40 (0,0975 %/ppm) la T_{opt} de 250 °C (vezi figura A1.9 (f)).

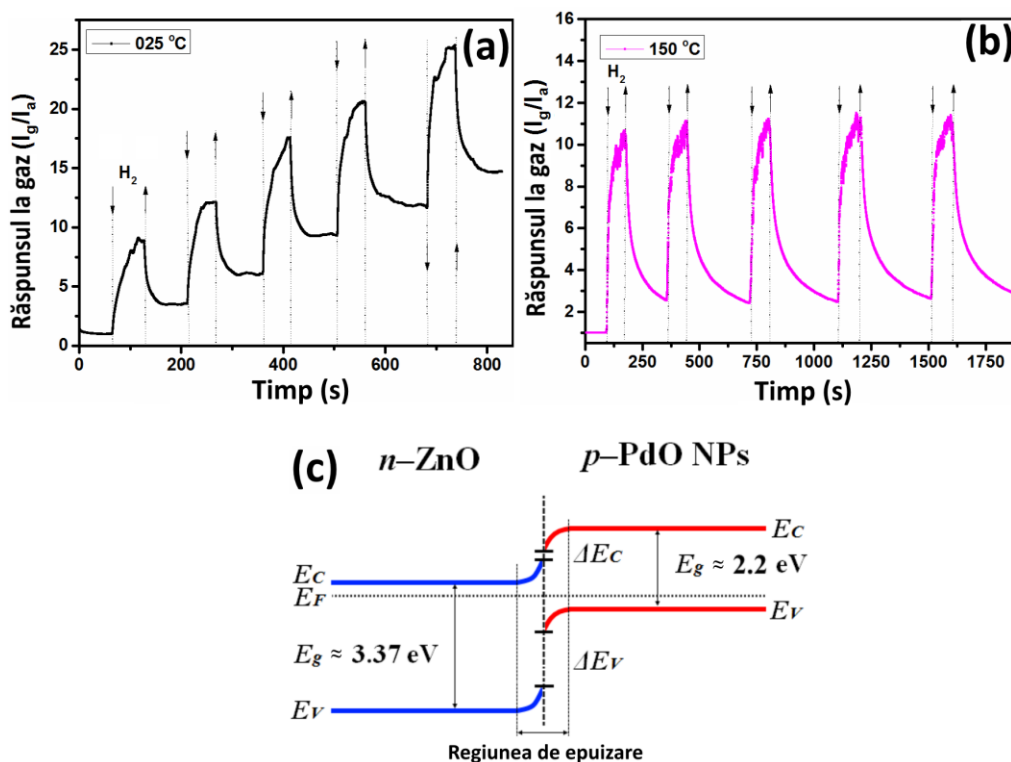


Fig. A1.11. (a) Răspunsul dinamic la introducerea și evacuarea multiplă a 500 ppm de H₂ la temperatura camerei a peliculelor columnare de ZnO:Pd funcționalizate cu PdO/PdO₂. (b) Răspunsul dinamic la introducerea și evacuarea a 125 ppm de H₂ la temperatura de operare de 150 °C. (c) Diagrama benzilor energetice pentru heterojuncțiunea ZnO/PdO.

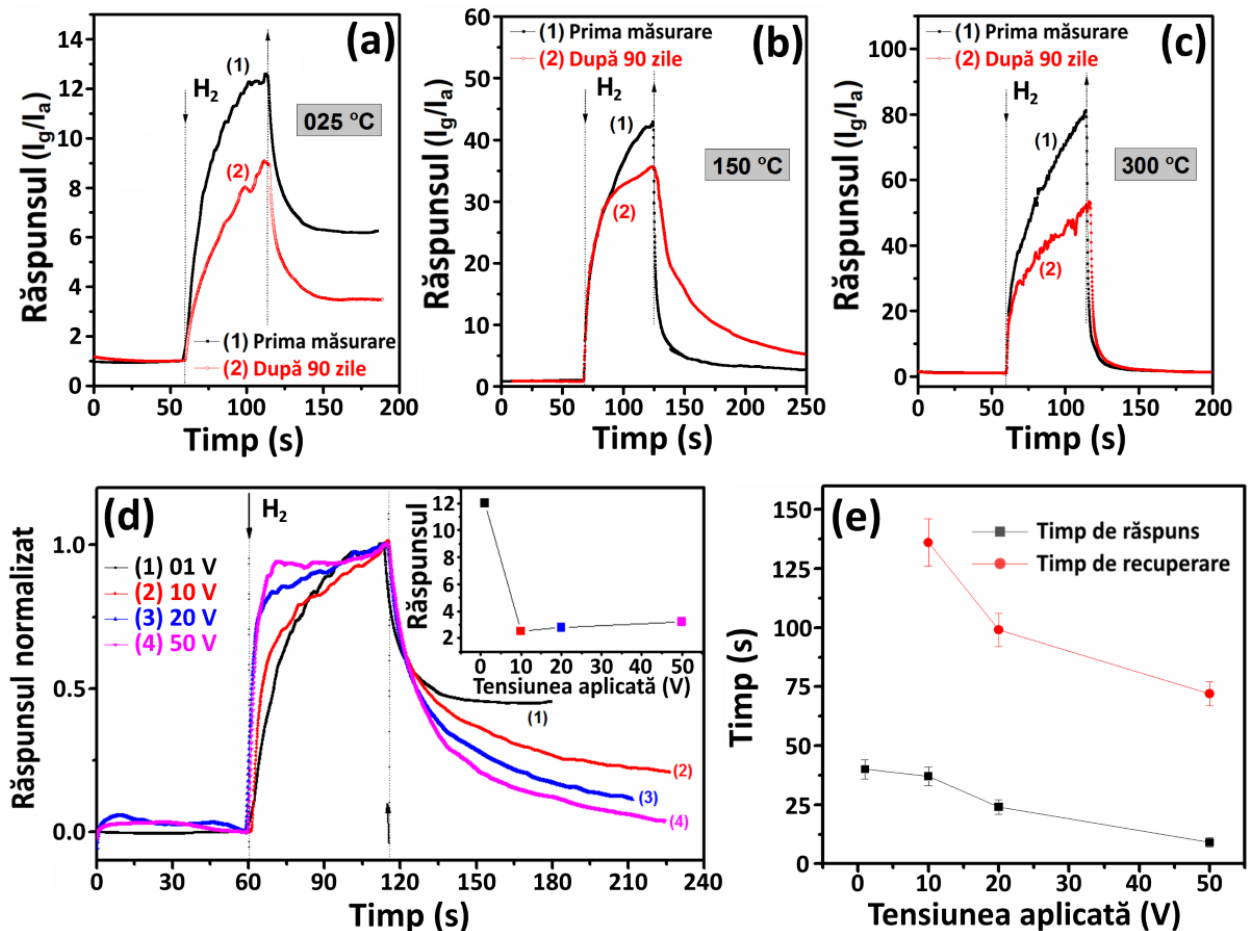


Fig. A1.12. Răspunsul față de 1000 ppm de hidrogen, pentru probele inițiale și cele ținute în atmosferă umedă timp de 90 de zile, la temperatura de operare de: (a) 25 °C; (b) 150 °C; (c) 300 °C. (d) Răspunsul dinamic normalizat față de 1000 ppm de hidrogen la temperatura camerei și diferite tensiuni aplicate (în inserție este prezentată dependența răspunsului față de tensiunea aplicată). (e) Timpii de răspuns și de recuperare față de tensiunea aplicată.

La temperatura camerei, răspunsul la gaz descrește de la ~ 12,7 până la ~ 9 (adică aproximativ cu 31%), în timp ce timpul de răspuns nu a fost modificat semnificativ (vezi figura A1.11 (a)). La temperatura de operare de 150 °C, răspunsul la gaz a scăzut de la ~ 42,5 până la ~ 35 (adică cu aproximativ 18%, vezi figura A1.11 (b)). Însă, timpul de recuperare s-a mărit semnificativ de la ~ 20 s până la ~ 215 s. La temperatura de operare de 300 °C, răspunsul la gaz a scăzut de la ~ 80 până la ~ 50 (adică aproximativ cu 38%) fără modificări semnificative în timpii de răspuns și de recuperare (vezi figura A1.11 (c)).

Tabelul A1.1. Structuri senzori de vapori de etanol în baza nano- și microstructurilor de oxizi metalici

Structura, morfologia și proprietățile materialului sensibil	Sensibilitatea (%/ppm)	Temp. de operare (°C)	t_r (s)	t_d (s)	Anul de publicare
Grupări de nanobaghetete de ZnO în formă de floare [259]	~ 0,993	250	12	35	2009
Sfere de SnO ₂ funcționalizate cu NiO [156]	~ 0,717	450	2	5	2010
Nanofire de ZnO–SnO ₂ de tip miez-înveliș [260]	~ 0,498	400	-	-	2010
Nanofoi poroase de ZnO:Fe [66]	~ 0,96	400	7	5	2011
Nanoconuri de SnO ₂ :Zn [261]	~ 0,98	250	-	-	2012
Nanostructuri de SnO ₂ de tip aloe [262]	~ 1,92	27	1,2	76	2012
Structuri poroase de ZnO:Fe [263]	~ 0,977	370	10	6	2013
Structuri de tip floare de ZnO funcționalizate cu PdO [264]	~ 0,971	320	1	7	2013
Pelicule nanostructurate de MoO ₃ :ZnO [265]	~ 0,198	300	75	70	2013
Nanofire ordonate de V ₂ O ₅ [266]	~ 0,088	330	50	100	2015
Rețele de nanofire de CuO [13]	~ 0,996	250	3,8	1,7	2016
Pelicule nanostructurate de ZnO:Fe (0.24 at% Fe) [111]	0,98 0,97	250 350	1,1 0,23	1,45 0,34	Lucrarea dată
ZnO:Fe funcționalizat cu AgO/Ag [267]	4,92	300	22	3	Lucrarea dată

Tabelul A1.2. Calcularea energiei de formare a particulelor de (AgO)_m pe suprafața ZnO [127]

Valoarea m		1	2	3	4	5	6
E_{clus} (eV)	<i>deasupra</i>	- 0,335	0,329	-0,068	0,396	0,333	0,478
	<i>aproape</i>	- 0,335	0,050	0,327	1,013	0,936	0,603
	<i>departe</i>	1,307	1,338	0,753	0,867	1,013	0,900

Tabelul A1.3. Calcularea energiei de adsorbție a moleculelor în trei poziții diferite a suprafeței ZnO, dopate cu Fe și funcționalizate cu (AgO)_m [127].

Molecula		H ₂	CH ₄	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH
E_{ads} (eV)	particulă	-0,154	-0,134	-0,697	-1,786
	interfață	-0,312	-0,335	-0,667	-0,998
	suprafață	-0,308	-0,326	-1,053	-4,326

ANEXA 2. Proprietățile rețelelor hibride pe baza tetrapozilor de ZnO

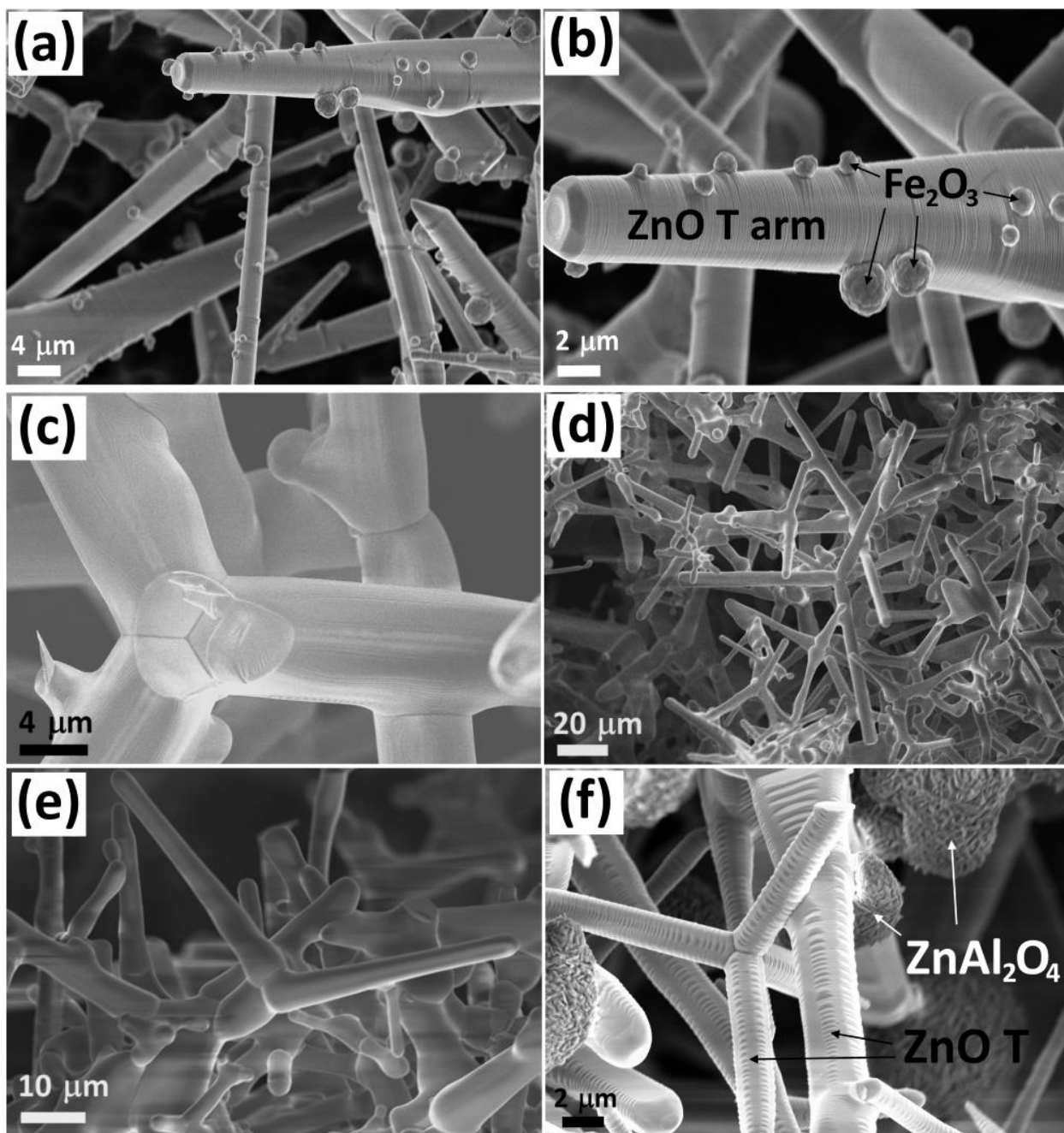


Fig. A2.1. Imaginile SEM ale probelor: (a,b) ZnO:Fe (cu raportul în greutate de 20:1); (c) ZnO:Cu (raportul în greutate de 20:1); (d,e) ZnO:Cu (cu raportul în greutate de 10:1); (f) ZnO:Al (cu raportul în greutate de 20:1) [96, 134].

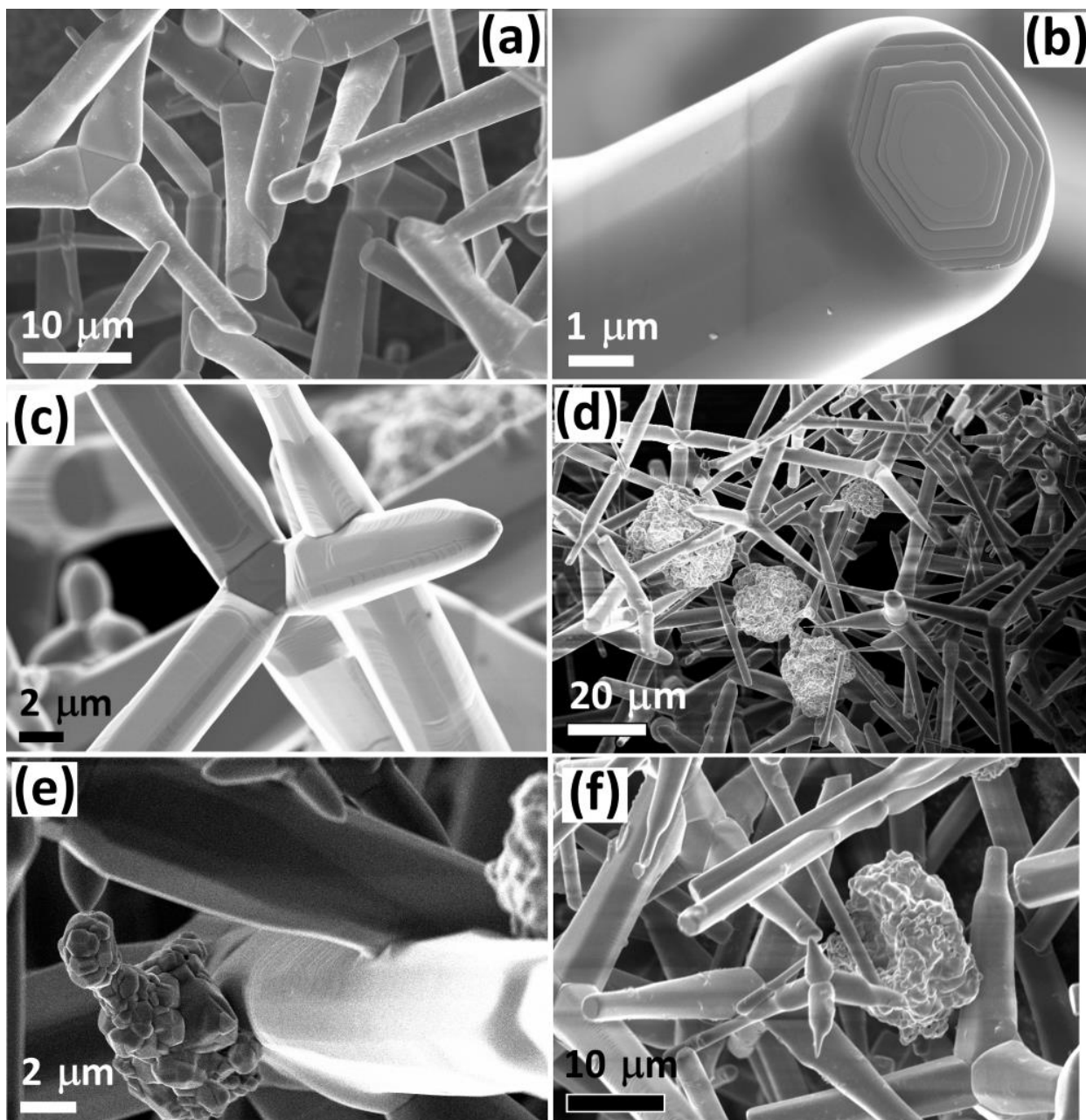


Fig. A2.2. (a) Imaginea SEM a rețelelor hibride de $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ (ZnO:Bi , cu raportul în greutate de 10:1), pentru demonstrarea interconecțiunilor între brațe. (b) Imaginea SEM a capătului unui braț al $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, pentru demonstrarea morfologiei stratificate. (c) Imaginea SEM a $\text{ZnO-Zn}_2\text{SnO}_4$ (ZnO:Sn , cu raportul în greutate de 30:1). (d) Imaginea SEM a ZnO:Sn (cu raportul în greutate de 15:1). (e,f) Imaginile SEM ale $\text{ZnO-Zn}_2\text{SnO}_4$ (ZnO:Sn , cu raportul în greutate de 15:1), pentru demonstrarea interconecțiunilor între brațe [96, 134].

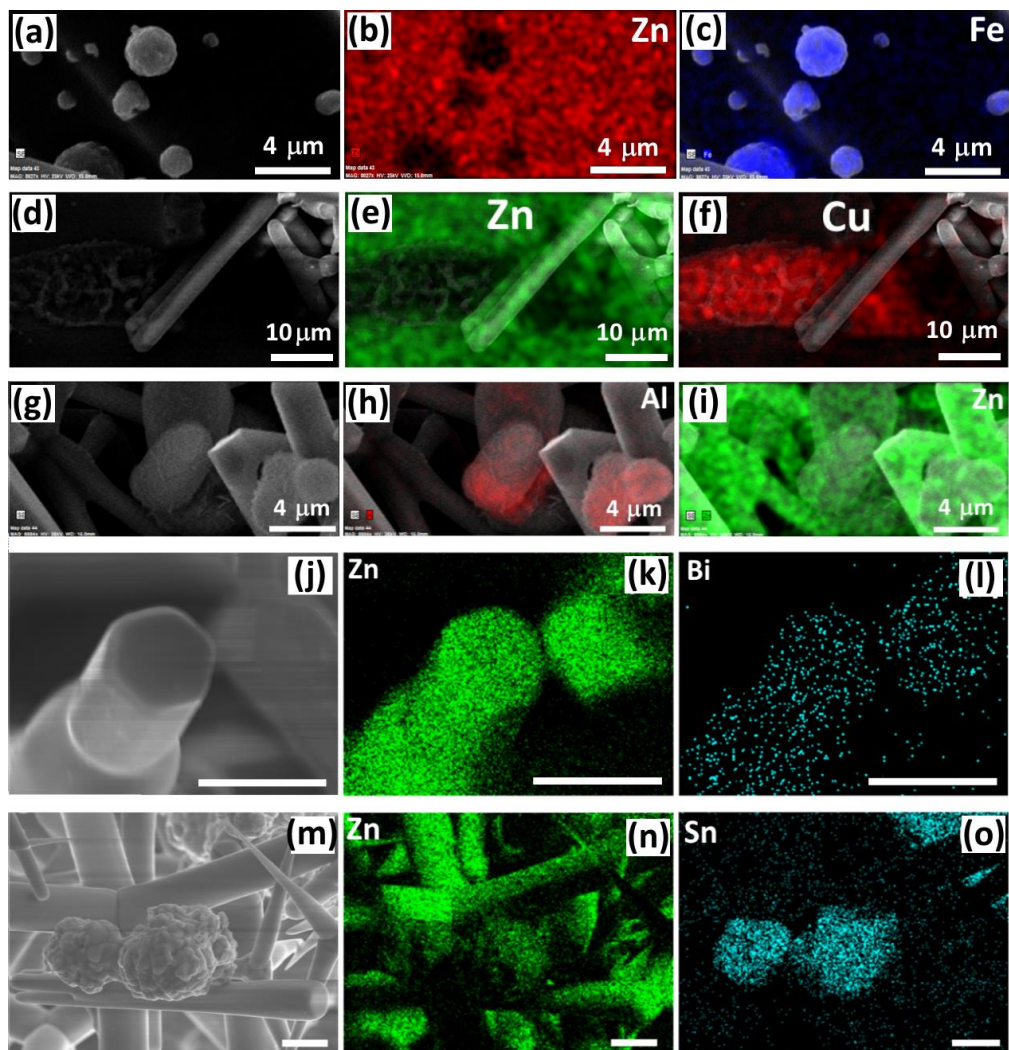


Fig. A2.3. Imaginile mării compoziționale ale elementelor chimice, măsurate cu ajutorul EDX, efectuate la nivel microstructural, pentru rețelele hibride 3-D de: (a-c) ZnO-Fe₂O₃; (d-f) ZnO-CuO; (g-i) ZnO-ZnAl₂O₄; (j-l) ZnO-Bi₂O₃; (m-o) ZnO-Zn₂SnO₄ (scara pentru imaginile din (j-o) este de 5 μm) [96, 134].

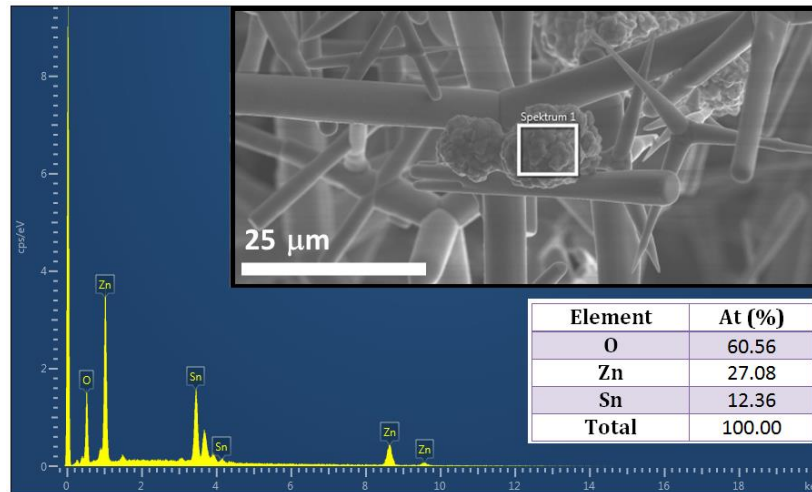


Fig. A2.4. Spectrul EDX al probelor de ZnO:Sn (raportul în greutate de 15:1) (inserția demonstrează imaginea SEM a regiunii unde a fost măsurat spectrul EDX) [96, 134].

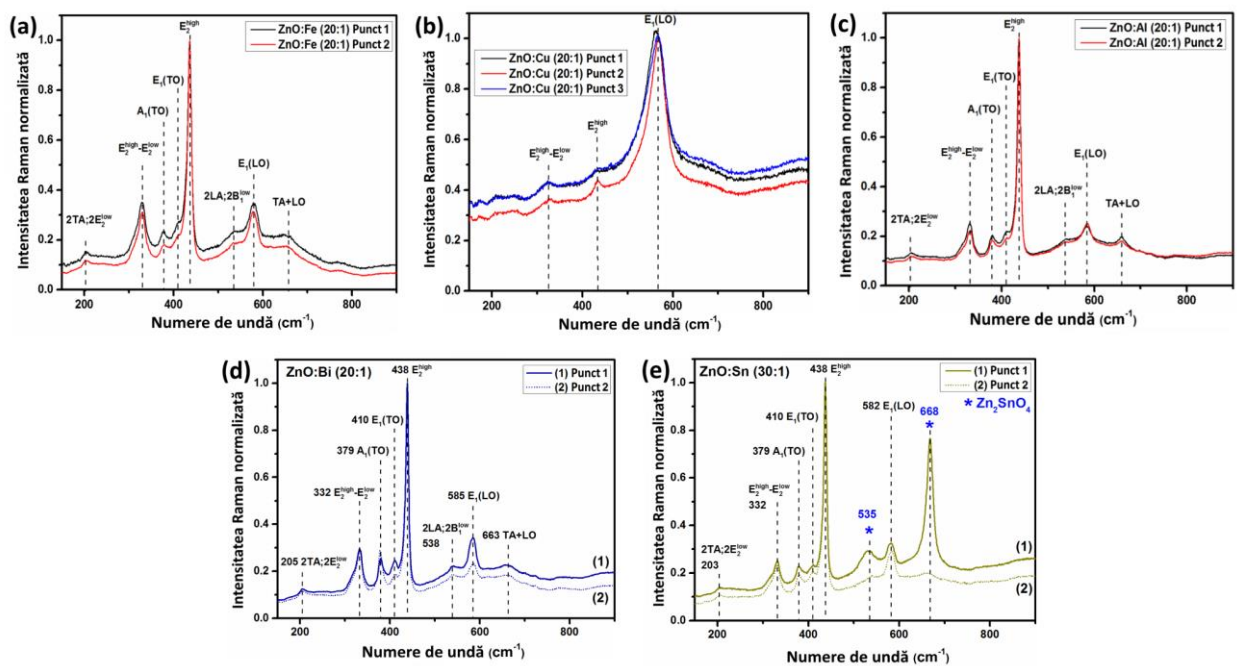


Fig. A2.5. Spectrele Raman, măsurate la temperatura camerei, ale rețelelor hibride de: (e) ZnO:Fe (cu raportul în greutate de 20:1); (f) ZnO:Cu (cu raportul în greutate de 20:1); (g) ZnO:Al (cu raportul în greutate de 20:1); (h) ZnO:Bi (cu raportul în greutate de 20:1); (i) ZnO:Sn (cu raportul în greutate de 30:1) [96, 134].

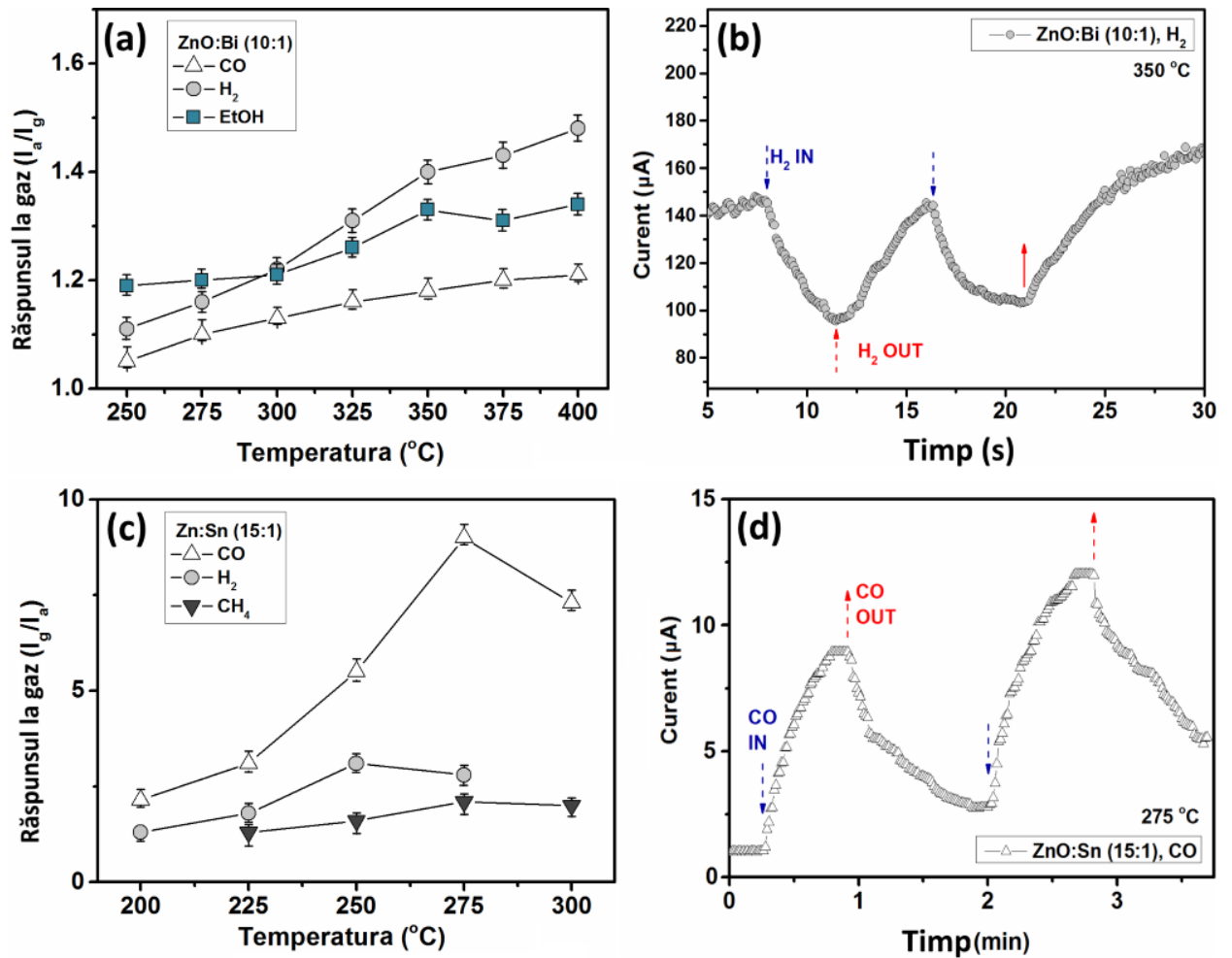


Fig. A2.6. (a) Răspunsul la gaze în dependență de temperatura de operare al rețelelor hibride de ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în greutate de 10:1). (b) Răspunsul dinamic al ZnO-Bi₂O₃ (ZnO:Bi, cu raportul în greutate de 10:1) la expunerea a două pulsuri de H₂ (100 ppm) la temperatura de operare de 350 °C. (c) Răspunsul la gaze în dependență de temperatura de operare ale rețelelor hibride de ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în greutate de 15:1). (d) Răspunsul dinamic al ZnO-Zn₂SnO₄ (ZnO:Sn, cu raportul în greutate de 15:1) la expunerea a două pulsuri de CO (100 ppm), la temperatura de operare de 275 °C.

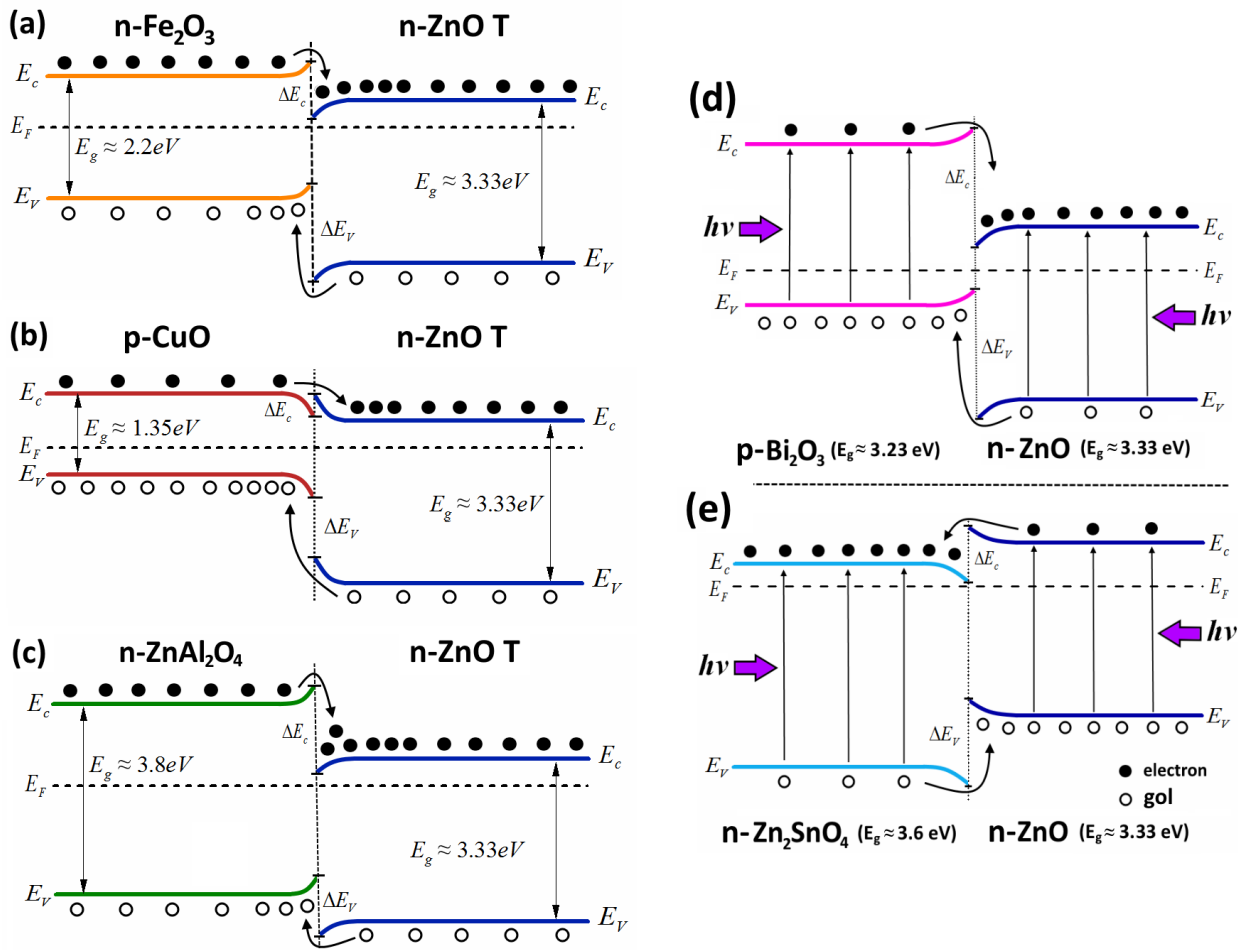


Fig. A2.7. Diagrama benzilor energetice a heterojonctiunilor de: (a) n-Fe₂O₃/n-ZnO; (b) p-CuO/n-ZnO; (c) n-ZnAl₂O₄/n-ZnO; (d) p-Bi₂O₃/n-ZnO; și (e) n-Zn₂SnO₄/n-ZnO în echilibrul termodinamic.

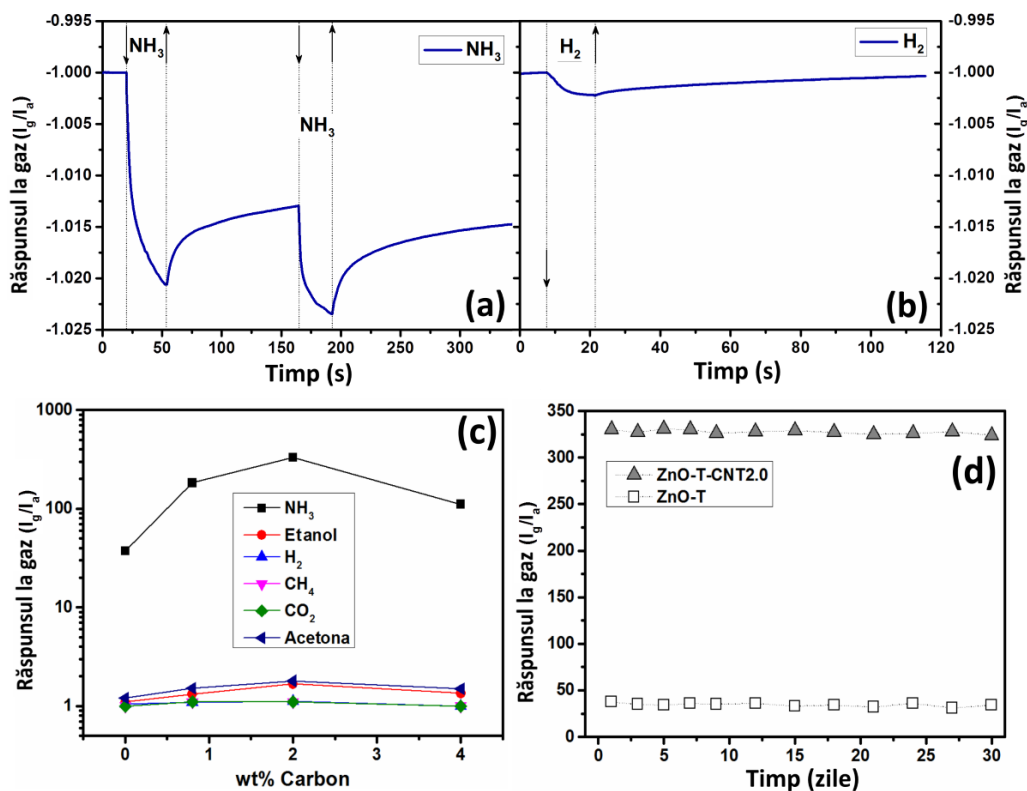


Fig. A2.8. Răspunsul rețelelor CNT la temperatura camerei: (a) la NH₃; (b) la H₂ (concentrația NH₃ este de 100 ppm, iar concentrația de H₂ este de 10 000 ppm). (c) Răspunsul rețelelor hibride de ZnO-CNT cu diferite concentrații de CNT (concentrația gazelor: NH₃ - 100 ppm, etanol - 1000 ppm, H₂ - 10 000 ppm, CH₄ - 10 000 ppm, CO₂ - 10 000 ppm, și acetonă - 1000 ppm). (d) Stabilitatea de lungă durată a probelor de ZnO și ZnO-CNT2.0 (2,0 wt%) testate la 100 ppm de NH₃ la temperatura camerei.

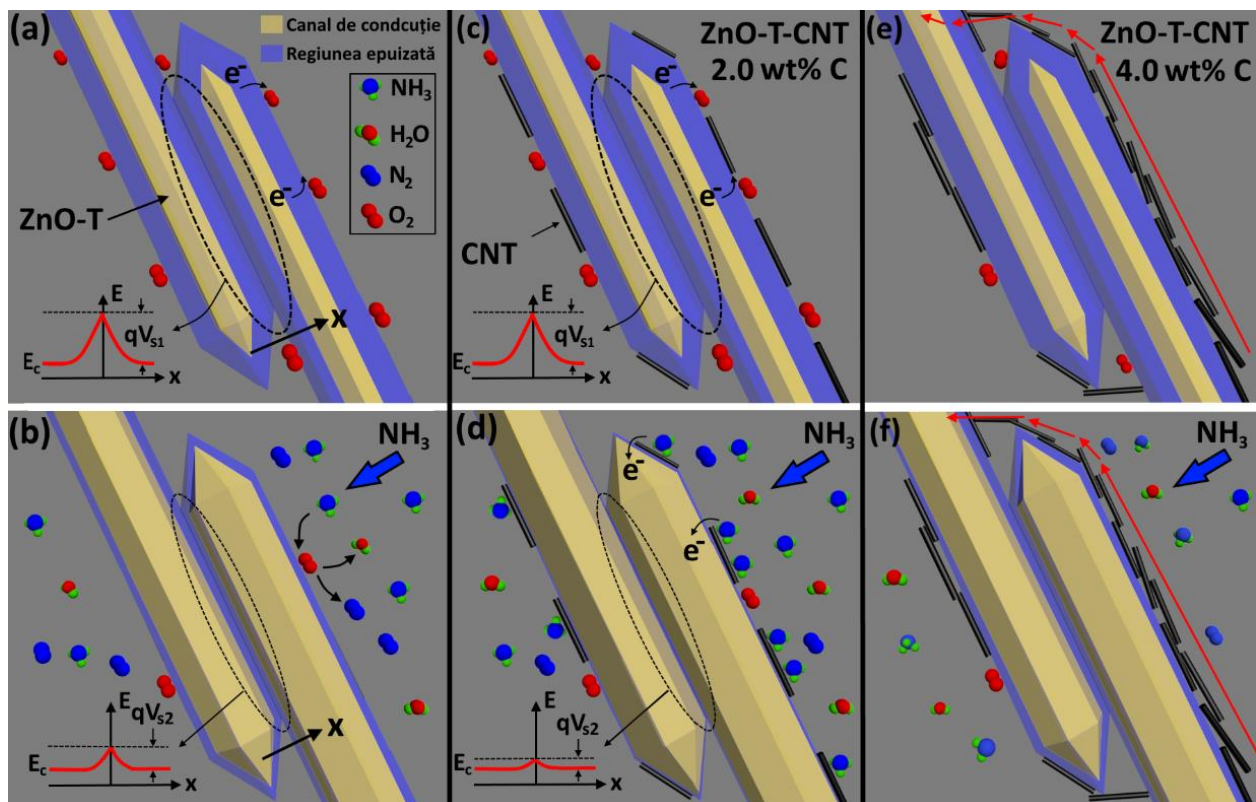


Fig. A2.9. Ilustrarea schematică a mecanismului de sesizare a rețelelor de ZnO și ZnO-CNT, cu prezentarea diagramei benzilor energetice: (a) expunerea ZnO în aer; (b) introducerea moleculelor de NH₃; (c) expunerea ZnO-CNT2.0 (2,0 wt%) în aer. (d) Introducerea moleculelor de NH₃; (e, f) prezentarea formării căilor conductoare pentru rețelele cu o concentrație mare de CNT (4,0 wt%) (direcția curentului electric este prezentată printr-o săgeată roșie).

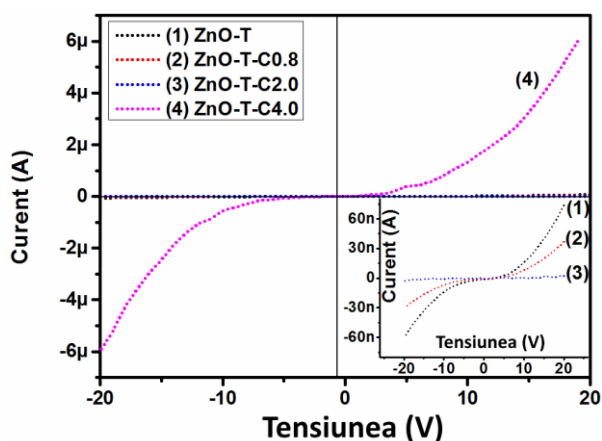


Fig. A2.10. Caracteristicile curent-tensiune ale structurilor senzor pe baza rețelelor de ZnO și ZnO-CNT.

Tabelul A2.1. Parametrii structurilor senzorilor pe baza oxizilor metalici

Materialul sensibil	Gaz (concentrația, ppm)	$I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}}$ sau $I_{\text{aer}}/I_{\text{gaz}}$	T_{opt} (°C)	τ_r	τ_d
Rețele de tetrapozi de ZnO [268]	Etanol (1000) Etanol (100) CH ₄ (1000)	130,7 29,4 ~42	300 300 270	20 s	20 s
Rețele de tetrapozi de ZnO [269]	Etanol (50)	~25* ~4,2	400 300	-	> 100 s*
Rețele de tetrapozi de ZnO [270]	Etanol (500) Etanol (100)	5,3 ~3,2*	300 300	25 s	25 s
Rețele de tetrapozi de ZnO [169]	H ₂ S (1) NO ₂ (20) Etanol (50) CO(10)	~25 ~20 ~20 <0,2	300	-	-
Rețele de tetrapozi de ZnO [26] Rețele de de tetrapozi ZnO dopate cu Al [26]	Etanol (100) Etanol (100)	~20* ~40*	300 300	-	-
Rețele de tetrapozi de ZnO [271] Rețele de tetrapozi de ZnO dopate cu Ti [271]	Etanol (100) Etanol (100)	2,8 11,5	260 260	1,5 m	3,1 m
Rețele de tetrapozi de ZnO [272] Rețele de tetrapozi de ZnO dopate cu Au/Ti [272]	Etanol (50) Etanol (50) Etanol (50)	~3* 19* 24*	320 320 340	-	-
Nanofire de tip miez-înveliș CuO-ZnO [21]	CO (10)	~ 6,5	300	-	-
Co ₃ O ₄ nanostructurat [273]	CO (25)	~ 2,2	200	> 300 s	58 s
Matrici de nanobaghetă de ZnO decorate cu Pd [83]	CO (100)	~ 4,5	300	~ 200 s	~ 300 s
Matrici de nanofire compozite de CuO-ZnO [274]	CO (300)	7,6	300	26 s	1048 s
Zn ₂ SnO ₄ :Cu [191]	CO (200)	~ 14	350	-	-
ZnO/Zn ₂ SnO ₄ de tip stratificat [191]	CO (200)	~ 8	380	-	-
Nanofibre compozite de ZnO-SnO ₂ [93]	H ₂ (0.1)	78	350	74 s	289 s
Pelicle nanocristaline de Zn _x Cu _{1-x} O _y [115]	H ₂ (100)	~ 10,6	300	~ 2 s	~ 5,5 s
Nanotuburi de In ₂ O ₃ [275]	NH ₃ (20)	~ 2400	RT	10 min	20 s
Praf nanocristalin de CuO [276]	NH ₃ (100)	~ 10	RT	100 s	500 s
Nanofire de CuO funcționalizate cu SnO ₂ [277]	NH ₃ (10 000)	~ 5	RT	9 s	6 s
Nanofire de TeO ₂ [278]	NH ₃ (100)	1,05	RT	10 m	30 m
Sfere de SnO ₂ funcționalizate cu polypyrrole [230]	NH ₃ (20)	3	RT	9 s	3 m
Compozite de SnO ₂ /MWCNT [91]	NH ₃ (200)	28	RT	5 m	5 m
Heterostructuri de ZnO-CNT [279]	NH ₃ (20)	1000	RT	10 m	30 s
Rețele de ZnO (lucrarea dată) [15]	H ₂ (100)	1,62	400	80 ms	180 ms
Rețele hibride de ZnO-ZnAl ₂ O ₄ (ZnO:Al (20:1)) (lucrarea dată) [134]	H ₂ (100)	~ 7,5	250	4,7 s	3,6 s
Rețele hibride de ZnO-ZnAl ₂ O ₄ (ZnO:Al (10:1)) (lucrarea dată) [134]	CH ₄ (100)	28	300	17,8 s	21 s
Rețele hibride de ZnO-CuO (ZnO:Cu (20:1)) (lucrarea dată) [134]	Etanol (100)	4,3	350	3,18 s	2.8 s

Continuare Tabelul A2.1					
Materialul sensibil	Gaz (concentrația, ppm)	$I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}}$ sau $I_{\text{aer}}/I_{\text{gaz}}$	T_{opt} (°C)	τ_r	τ_d
Rețele hibride de ZnO-Fe ₂ O ₃ (ZnO:Fe (20:1)) (lucrarea dată) [134]	Etanol (100)	2,2	250	2,67 s	2,97 s
Rețele hibride de ZnO-Zn ₂ SnO ₄ (ZnO:Sn 30:1) (lucrarea dată) [96]	CO (100)	~ 29,3	275	22,7 s	25,6 s
Rețele hibride de ZnO-Bi ₂ O ₃ (ZnO:Bi 20:1) (lucrarea dată) [96]	H ₂ (100)	8	400	5,3 s	3,9 s
Rețele hibride de ZnO-CNT (2,0 wt% CNT) (lucrarea dată) [196]	NH ₃ (100)	330	RT	18,4 s	5 s

ANEXA 3. Sinteza tetrapozilor de ZnO cu diferite morfologii

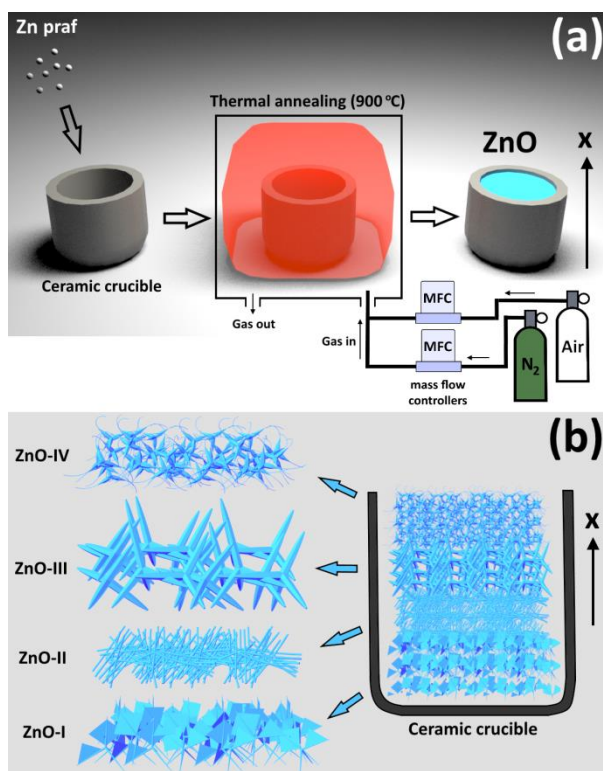


Fig. A3.1. (a) Reprezentarea schematică a procesului de sinteză a structurilor tetrapodice de ZnO. (b) Distribuția celor patru tipuri de tetrapozi de ZnO în creuzeta ceramică în urma procesului de sinteză [207].

Praful de Zn (Sigma Aldrich, $<10 \mu\text{m}$, $\geq 98\%$, CAS#: 7440-66-6), și anume 2 g este distribuit în interiorul creuzetei ceramice, care este apoi plasată în soba electrică (Nabertherm LE2/11). Soba este încălzită inițial la $900 \text{ }^\circ\text{C}$, în care încontinuu este introdus gazul de azot (N_2) [207]. Fluxul gazului de N_2 este menținut la 150-200 l/oră. După două minute, gazul de N_2 este schimbat cu gazul de oxigen [207]. Procesul este oprit după 10 minute prin deconectarea sobei și răcirea probei, cu extragerea creuzetei din sobă. Ca rezultat, se obține un produs alb de tipul fibrelor de bumbac, cu o densitate foarte mică [207]. Procesul general de sinteză durează doar ~12 minute și este prezentat schematic în figura A3.1 (a) [207]. Imaginile SEM au demonstrat că morfologia tetrapozilor depinde de poziția în creuzetă, precum este indicat în figura A3.1 (b). Astfel se pot distinge 4 regiuni specifice: (I) la fundul creuzetei; (II) mijlocul de jos; (III) mijlocul de sus; și (IV) la suprafață, iar structurile au fost denumite respectiv ZnO-I, ZnO-II, ZnO-III, și ZnO-IV [207].

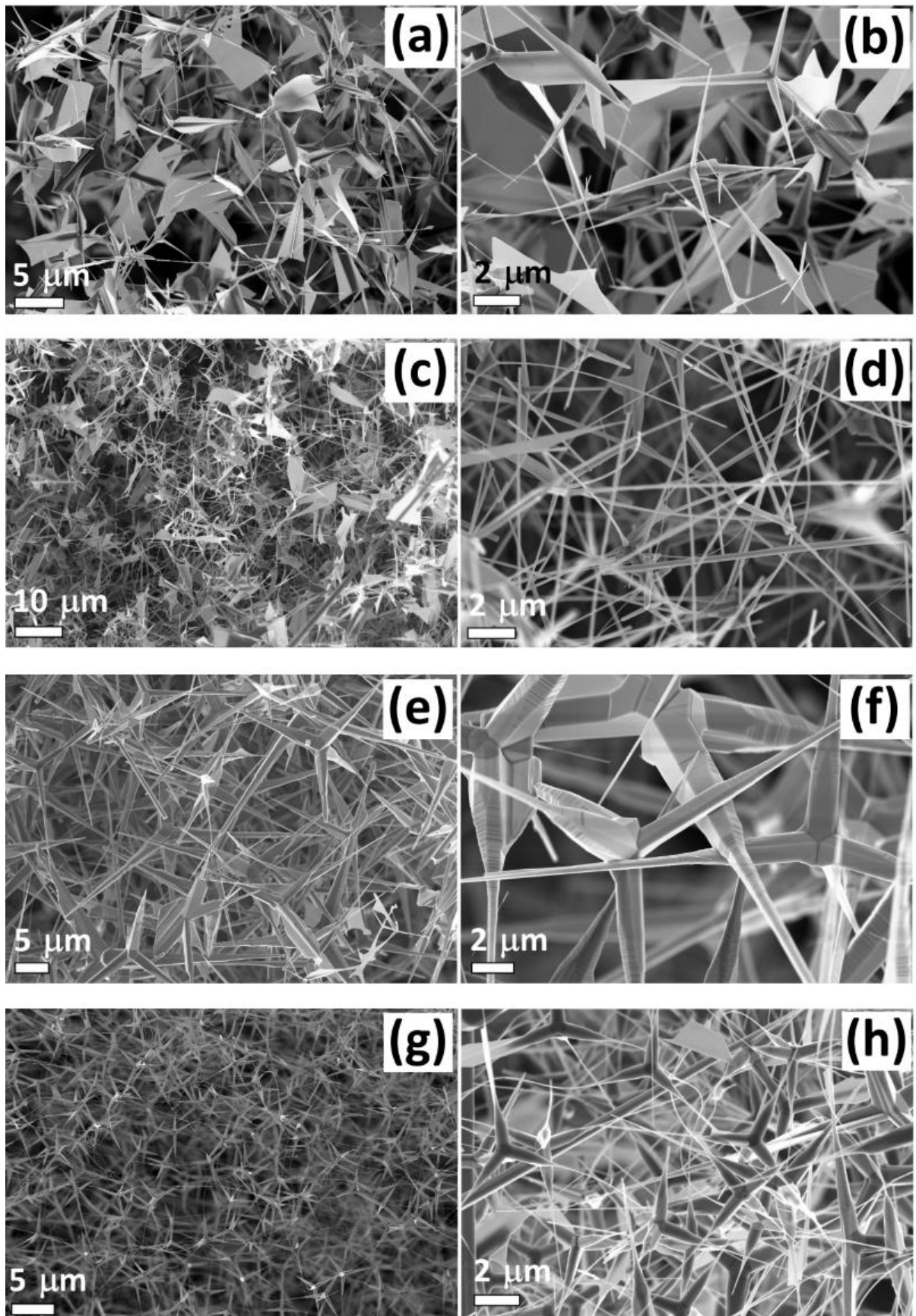


Fig. A3.2. Imaginile SEM ale nano- și microstructurilor tetrapodice de ZnO: (a,b) ZnO-I; (c,d) ZnO-II; (e,f) ZnO-III; (g,h) ZnO-IV [207].

În [figura A3.2](#) sunt prezentate imaginile SEM ale probelor ZnO-I, -II, -III, și -IV. În cazul probelor de ZnO-I s-a observat creșterea rețelelor ultra-poroase de nano- și microtetrapozi de ZnO, cu o morfologie specifică a brațelor (vezi [figura A3.2 \(a,b\)](#)). La o cantitate mare de tetrapozi a fost observată creșterea nanofoilor pe brațe. Diametrul brațelor tetrapozilor lângă bază variază între 250 și 500 nm, iar grosimea lor descrește treptat spre capăt, formând forme de tip ac. Lungimea brațelor este de 3 – 8 μm . Nanofoile observate pot crește până la 5 μm în lățime. În cazul probelor ZnO-II, densitatea generală al nanofoilor este considerabil redusă, dar totuși interconecțiunea între nanofire a fost îmbunătățită (vezi [figura A3.2 \(c,d\)](#)). Diametrul NW este destul de uniform și variază între 50 și 300 nm. În cazul probelor ZnO-III s-a observat creșterea tetrapozilor relativ mari, cu brațele relativ groase, în comparație cu celelalte probe (vezi [figura A3.2 \(e,f\)](#)). Morfologia tetrapozilor variază, iar diametrul brațelor descrește treptat spre capăt. Creșterea strat cu strat a brațelor și reducerea în diametru depinde de condițiile termodinamice (T , $c(\text{Zn}/\text{O}_2)$). Fiecare pas reprezintă o combinație din diferite mecanisme. Creșterea discului următor, care are un diametru mai mic, este mult mai observabilă pentru probele de tipul dat, rezultând într-o morfologie al brațelor de tipul unei clădiri (vezi [figura A3.2 \(e,f\)](#)). Diametrul brațului la bază este de 1 – 3 μm , iar lungimea este de 10 – 30 μm . Probele de ZnO-IV sunt formate din nano- și microtetrapozi interconectați (vezi [figura A3.2 \(g,h\)](#)). În cazul dat, nu a fost observată creșterea nanofoilor pe brațele tetrapozilor de ZnO. În schimb a fost observată o distribuție largă a dimensiunilor tetrapozilor. Astfel, diametrul brațelor poate varia între 300 nm și 3 μm . La rândul său, morfologia brațelor este complexă și constă din câteva regiuni (vezi [figura A3.2 \(g,h\)](#)). Prima regiune, care începe de la baza tetrapodului, este relativ uniformă în grosime cu o formă hexagonală, urmată de un segment care se modifică rapid în diametru. Această regiune este urmată de un segment lung de tip fir. În unele regiuni se observă interconecțiunea tetrapozilor prin auto-asamblare (vezi [figura A3.2 \(e,f\)](#)). Diametrul segmentelor date poate varia între 50 și 150 nm, iar lungimea poate fi până la 10 μm .

ANEXA 4. Proprietățile senzoriale ale nanosenzorilor pe baza structurilor individuale de ZnO, Fe₂O₃/ZnO, ZnAl₂O₄/ZnO și CNT/ZnO

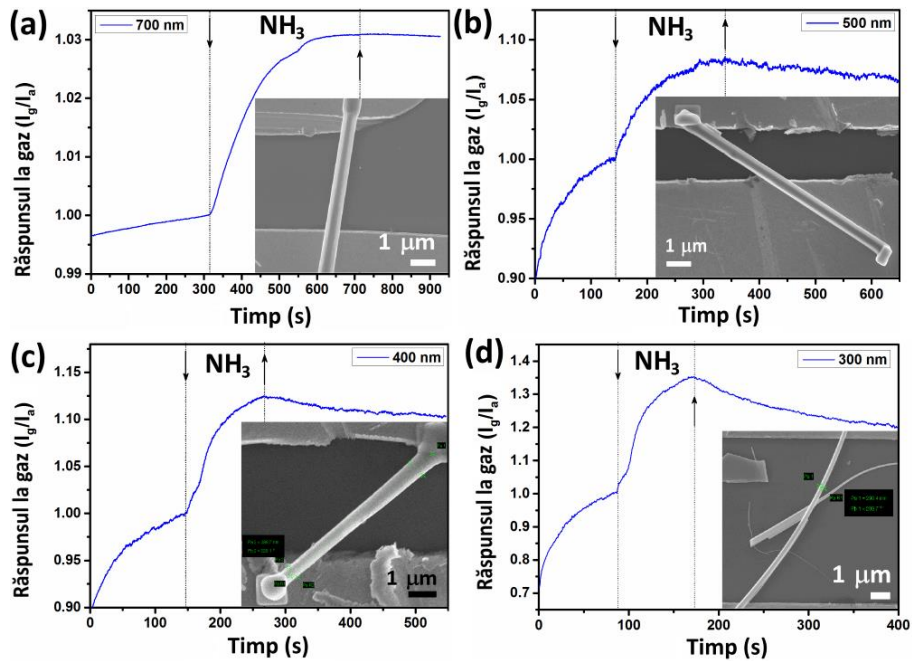


Fig. A4.1. Răspunsul față de 2500 ppm de NH₃, la temperatura camerei, al nanofirelor individuale de ZnO, cu diametrul de: (a) 700 nm, (b) 500 nm, (c) 400 nm și (d) 300 nm (în inserția din fiecare figură este prezentată imaginea SEM al nanofirului) [207].

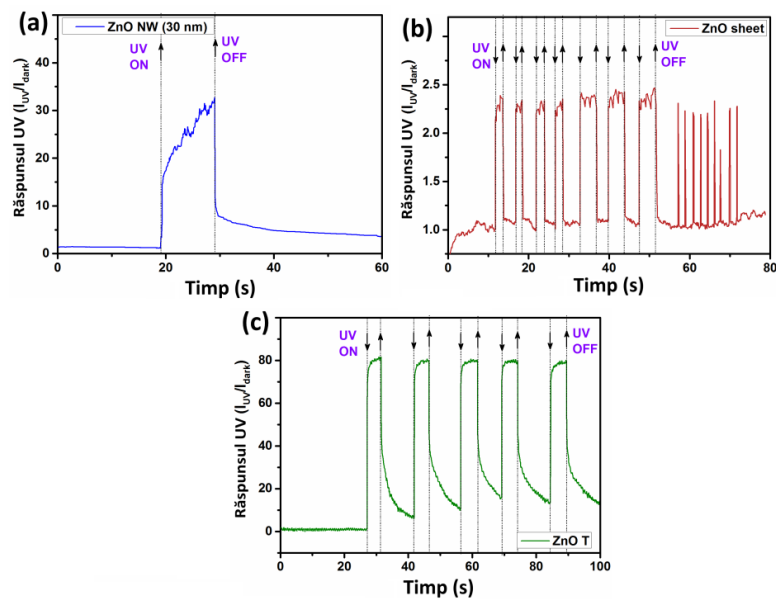


Fig. A4.2. Răspunsul la radiația UV a structurilor individuale de: (a) ZnO nanofir cu diametrul de ≈ 30 nm; (b) nanofoaie de ZnO; (c) tetrapod de ZnO.

În figura A4.2 este prezentat răspunsul la radiația UV a structurilor individuale de ZnO nanofir, cu diametrul de 30 nm, nanofoaie de ZnO și tetrapod de ZnO. Tensiunea aplicată în toate cazurile este de 2 V. ZnO nanofir a demonstrat un răspuns relativ înalt (de ≈ 30), în comparație cu alte nanofire prezentate anterior, cu diametrul de ≈ 100 nm și ZnO [104, 280]. Nanofoaia de ZnO a demonstrat un răspuns mai mic de $\approx 2,3$, dar cu un timp de răspuns și de recuperare mult mai mic. În cazul tetrapodului de ZnO a fost obținut cel mai mare răspuns (de ≈ 80).

Constantele de timp calculate pentru creșterea și descreșterea fotocurentului sunt: $\tau_{r1} = 0,31$ s, $\tau_{r2} = 29,4$ s, $\tau_{d1} = 0,1$ s, și $\tau_{d2} = 7,2$ s, pentru ZnO NW, $\tau_{r1} = \tau_{r2} = 0,03$ s, $\tau_{d1} = \tau_{d2} = 0,05$ s, pentru nanofoile de ZnO, $\tau_{r1} = 0,04$ s, $\tau_{r2} = 0,68$ s, $\tau_{d1} = 0,06$ s, și $\tau_{d2} = 2,53$ s, pentru ZnO. După cum se observă, în cazul cu ZnO, s-a obținut o rapiditate mai bună, în comparație cu ZnO NW, ceea ce poate fi explicat în baza joncțiunii interne a tetrapodului [23, 101, 135]. În cazul ZnO NW o importanță majoră o au procesele de adsorbție/fotodesorbție a moleculelor de oxigen, care sunt niște procese relativ lente, astfel micșorându-se timpul de răspuns/recuperare [41, 219].

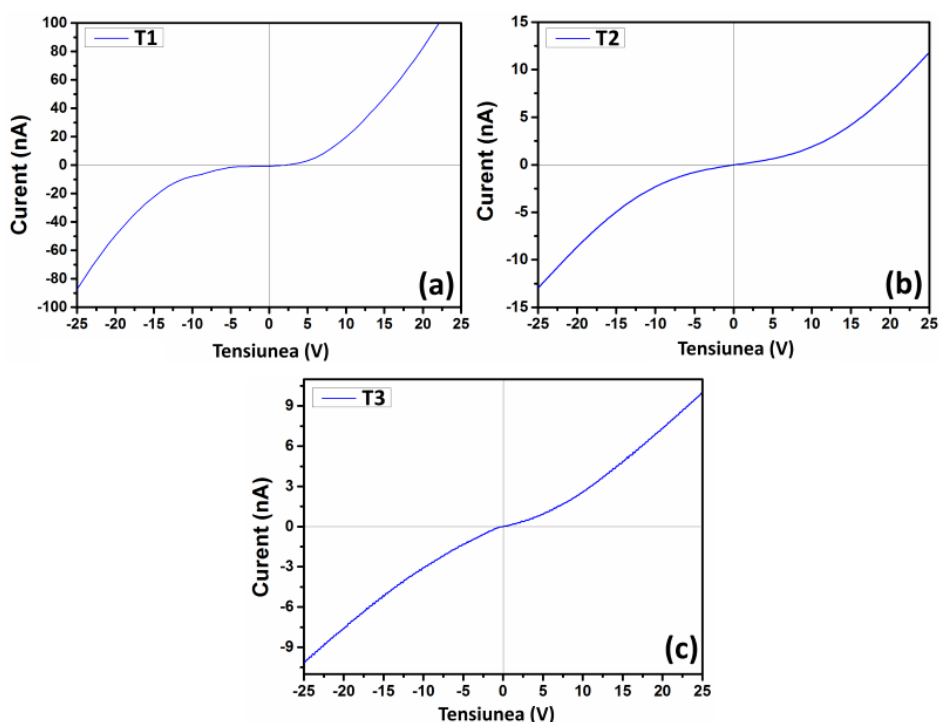


Fig. A4.3. Caracteristicile curen-tensiune ale dispozitivelor: (a) T1; (b) T2; și (c) T3.

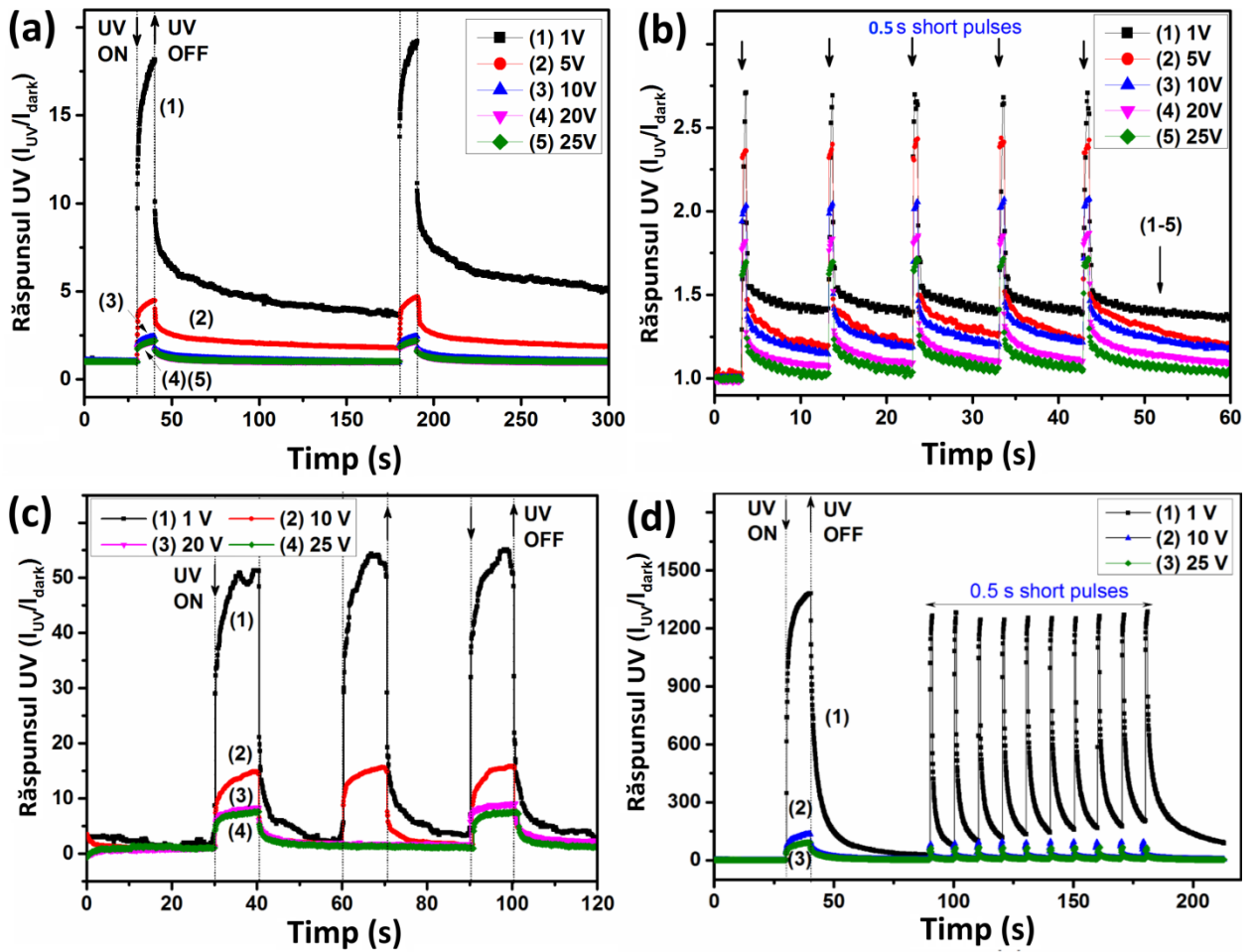


Fig. A4.4. Răspunsul dinamic față de radiația UV la diferite tensiuni aplicate pentru dispozitivele (a,b) T1; (c) T2; (d) T3.

Răspunsul dinamic față de radiația UV la diferite tensiuni aplicate pentru dispozitivele T1, T2 și T3 sunt prezentate în [figura A4.4 \(a\)](#). După cum se observă, semnalul în cazul dispozitivului T1 nu se recuperează complet în urma deconectării sursei de radiație UV, ceea ce demonstrează existența efectului de fotoconducție persistentă (PPC). Pentru demonstrarea rapidității comutării fotocurentului au fost aplicate și pulsuri scurte de UV cu durată de $\approx 0,5$ s (vezi [figura A4.4 \(b\)](#)). În [figura A4.4 \(c\)](#) este prezentat răspunsul dinamic față de radiația UV pentru dispozitivul T2 la diferite tensiuni. T2 a demonstrat un timp de recuperare mai rapid în comparație cu T1, indicând asupra îmbunătățirii performanțelor datorită joncțiunii formate între tetraepizi. Răspunsul dinamic față de radiația UV al T3 este prezentat în [figura A4.4 \(d\)](#).

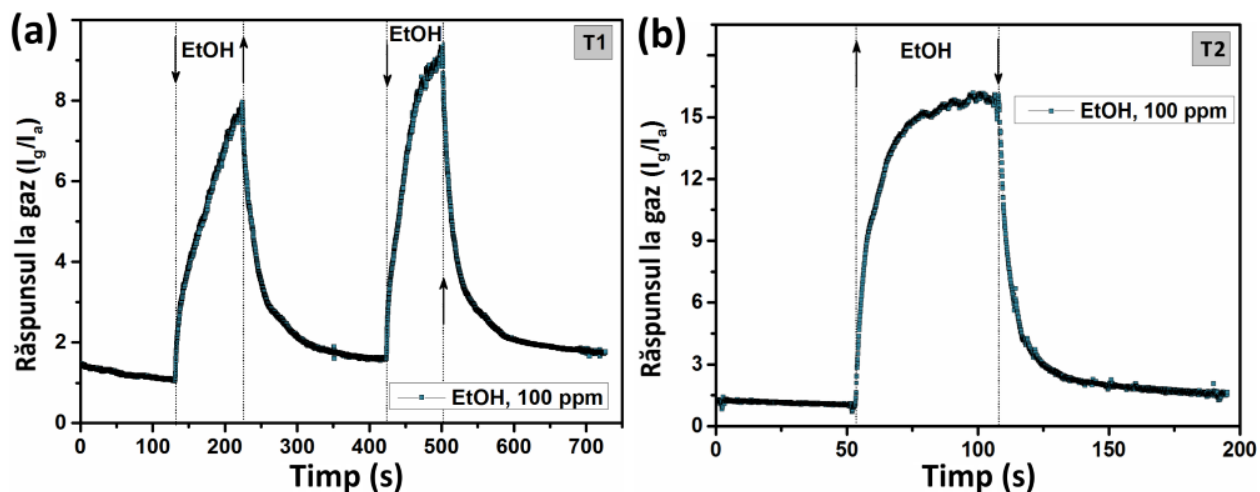


Fig. A4.5. Răspunsul dinamic față de vaporii de etanol la temperatura camerei și RH 30% pentru dispozitivul: (a) T1 – 100 ppm; (b) T2 – 100 ppm.

Tabelul A4.1. Parametrii calculați pentru răspunsul la gaze ale nanosenzorilor T1, T2 și T3.

Device	Răspunsul ($I_{\text{gas}}/I_{\text{air}}$)						τ_r (s)		τ_d (s)	
	Etanol, 100 ppm		H_2 , 100 ppm		CH_4 , 100 ppm		Etanol, 100 ppm		Etanol, 100 ppm	
	30% RH	70% RH	30% RH	70% RH	30% RH	70% RH	30% RH	70% RH	30% RH	70% RH
1	9	4,8	1,3	1,1	1,2	1,1	43,85	69,2	98	241
2	16,5	9,1	2,1	1,62	1,6	1,25	17,9	21,3	25,6	54,1
3	51	42,6	2,5	1,9	2,1	1,7	2,5	4,32	12,3	15,7

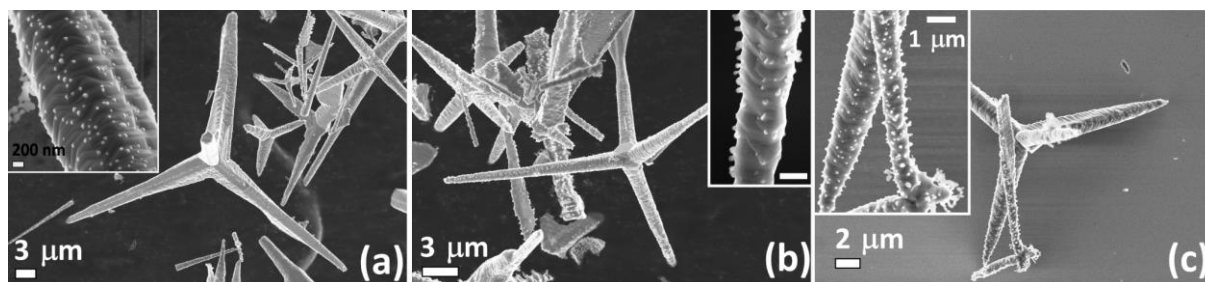


Fig. A4.6. Imaginile tetrapozilor de ZnO funcționalizați cu nanoparticule de $ZnAl_2O_4$, sintetizați cu raportul ZnO:Al-acetat de: (a) 2:0,5; (b) 2:1,0 (scara din inserție este de 500 nm); (c) 2:1,5 [113].

În figura A4.6 sunt prezentate imaginile SEM ale tetrapozilor de ZnO funcționalizați cu nanoparticule de $ZnAl_2O_4$. Se poate observa o creștere treptată a densității nanoparticulelor prin creșterea concentrației de acetat de aluminiu. Diametrul nanoparticulelor variază între 10 și 50 nm și pot aceste nanoparticule forma aglomerații în formă de lanț, precum se poate observa în figura A4.6. Trebuie de menționat faptul că diametrul nanoparticulelor nu depinde de concentrația acetatului de Al.

Cu scopul de a cerceta structura nanocristalelor de pe suprafața ZnO s-au efectuat măsurările XRD. Rezultatele pentru ZnO și ZnO funcționalizate cu $ZnAl_2O_4$ sunt prezentate în figura A4.7 (a,b) [113]. În cazul rețelelor de ZnO se pot observa trei reflecții principale la $31,80^\circ$, $34,45^\circ$ și $36,30^\circ$, care pot fi atribuite planelor cristaline (1 0 -1 0), (0 0 0 2) și (1 0 -1 1) (cartela PDF #36-1451) [113]. În cazul ZnO funcționalizate cu $ZnAl_2O_4$ au fost observate două reflecții adăugătoare cu o intensitate mai mică la $31,25^\circ$ și $36,80^\circ$, care pot fi atribuite planelor cristaline (2 2 0) și (3 1 1) ale cristalelor de $ZnAl_2O_4$ cu structură cubică de tip spinel (cartela PDF # 05-0669) [281]. Alte reflecții nu au fost observate, astfel putem presupune că pe suprafața ZnO au crescut doar cristale de $ZnAl_2O_4$. Spectrele Raman, măsurate la temperatură camerei, pentru ZnO funcționalizate cu $ZnAl_2O_4$ sunt prezentate în figura A4.7 (b). În afară de vârfurile specifice pentru ZnO au fost observate și câteva vârfuri suplimentare la 200, 518 și 653 cm^{-1} , care pot fi atribuite modului vibrațional T_{2g} al $ZnAl_2O_4$ [282].

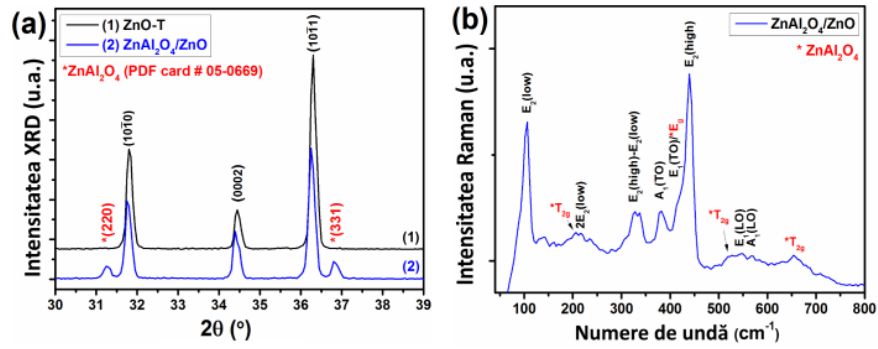


Fig. A4.7. (a) Spectrele XRD ale ZnO și a ZnO funcționalizate cu ZnAl₂O₄. (b) Spectrul Raman al ZnO funcționalizate cu ZnAl₂O₄.

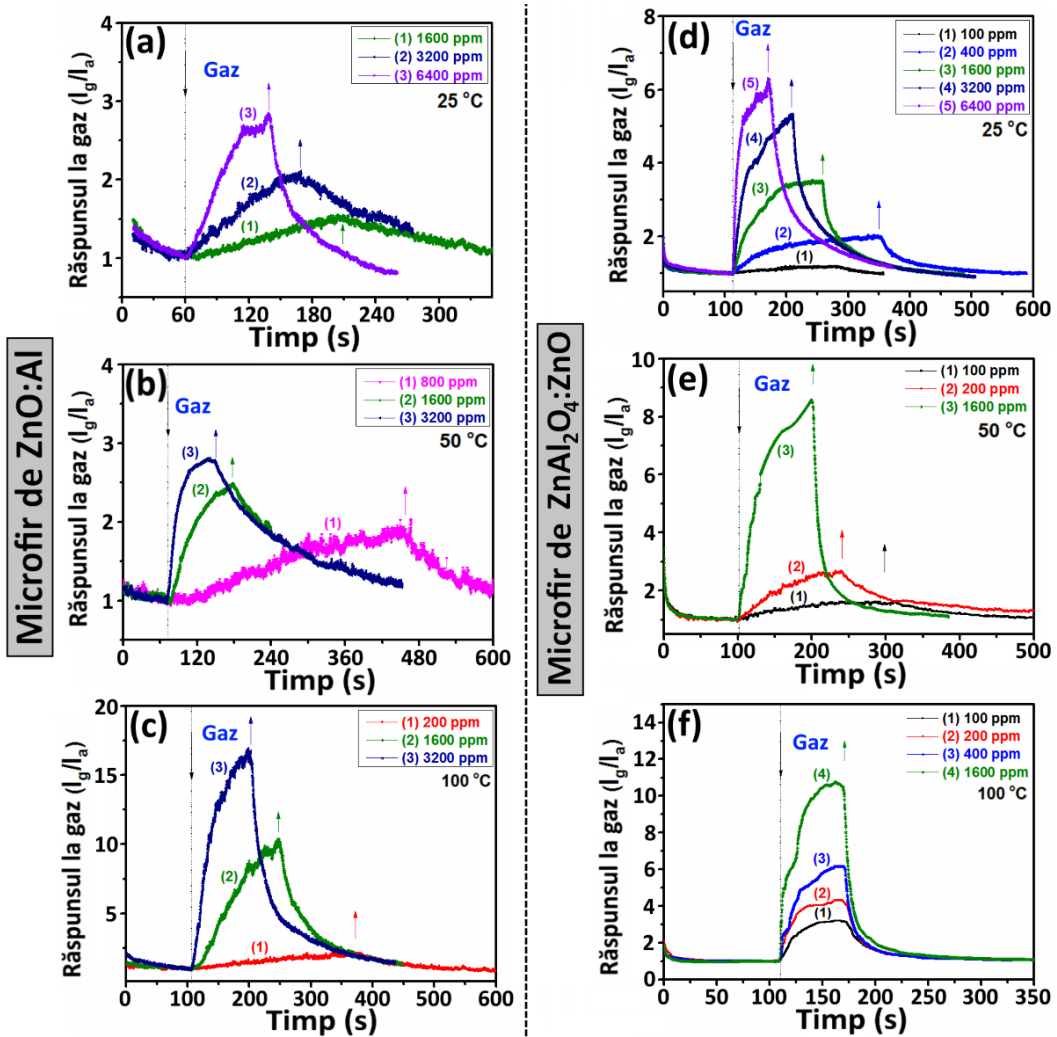


Fig. A4.8. Răspunsul dinamic al microfibrului individual de ZnO:Al față de diferite concentrații de H₂ la temperaturile de operare: (a) 25 °C; (b) 50 °C; și (c) 100 °C. Răspunsul dinamic al microfibrului individual de ZnAl₂O₄/ZnO pentru diferite concentrații de H₂ la temperaturile de operare: (d) 25 °C; (e) 50 °C; și (f) 100 °C.

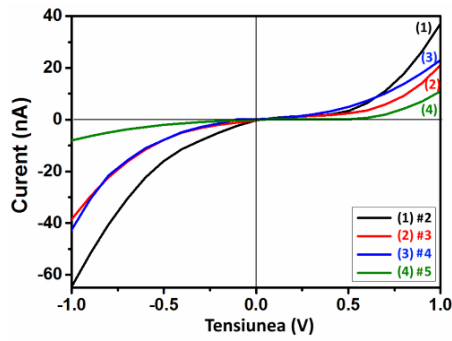


Fig. A4.9. Caracteristicile curent-tensiune ale dispozitivelor pe baza structurilor individuale de ZnO-CNT.

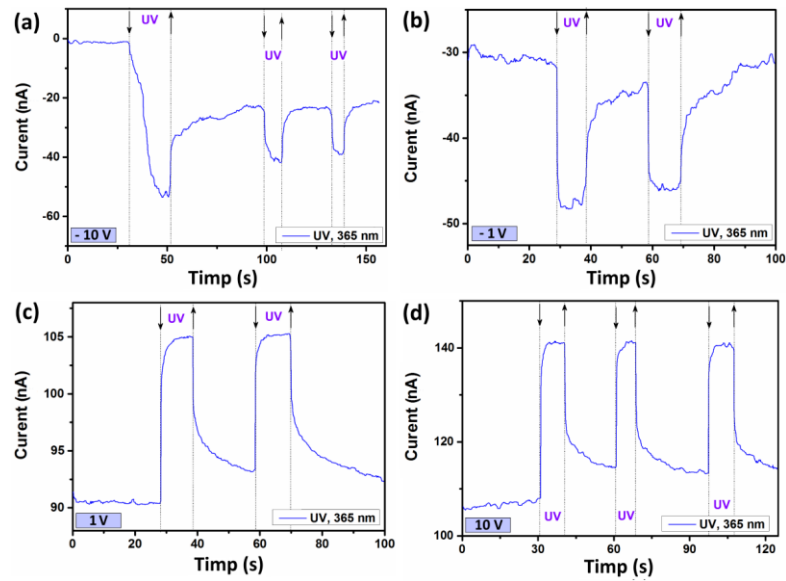


Fig. A4.10. Răspunsul dinamic față de radiația UV al senzorului Sn2 la tensiunile aplicate de: (a) -10 V, (b) -1 V, (c) 1 V și (d) 10 V.

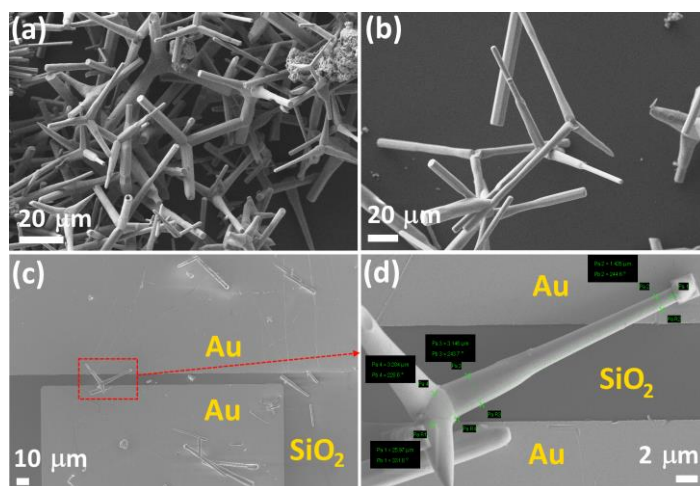


Fig. A4.11. Imaginea SEM a: (a) rețelelor de ZnO-Zn₂SnO₄; (b,c) structurilor transferate pe substratul de SiO₂/Si cu contacte de Au/Cr, pentru dispersarea ulterioară la o densitate mai mică; (d) integrarea unui teterapod individual în nanosenzorul Sn2 [96].

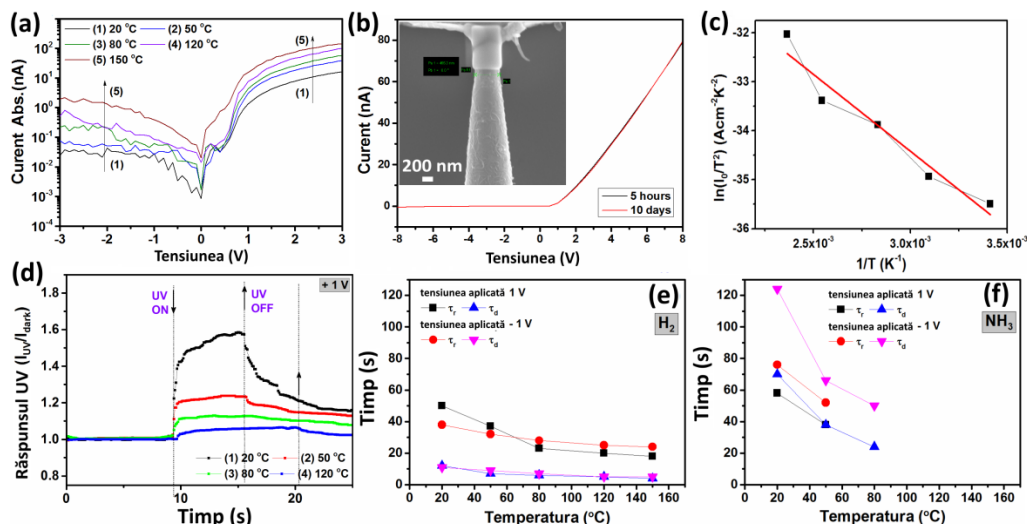


Fig. A4.12. (a) Reprezentarea grafică semi-logaritmică a curentului absolut față de tensiunea, măsurat la diferite temperaturi (20 – 150 °C). (b) Caracteristicile curent-tensiune măsurate la 20 °C după 5 ore de la fabricare și după 10 zile după prima măsurare (în inserție este prezentată imaginea SEM a unui braț ZnO-CNT, contactat cu Pt la electrodul de Au). (c) Reprezentarea grafică Richardson: $\ln(I_0/T^2) = f(1/T)$. (d) Răspunsul dinamic față de radiația UV al ZnO-CNT la tensiunea de 1 V, la diferite temperaturi. Timpul de răspuns și de recuperare calculat pentru gazele (e) H₂ și (f) NH₃ la – 1 V și 1 V, în dependență de temperatura de operare.

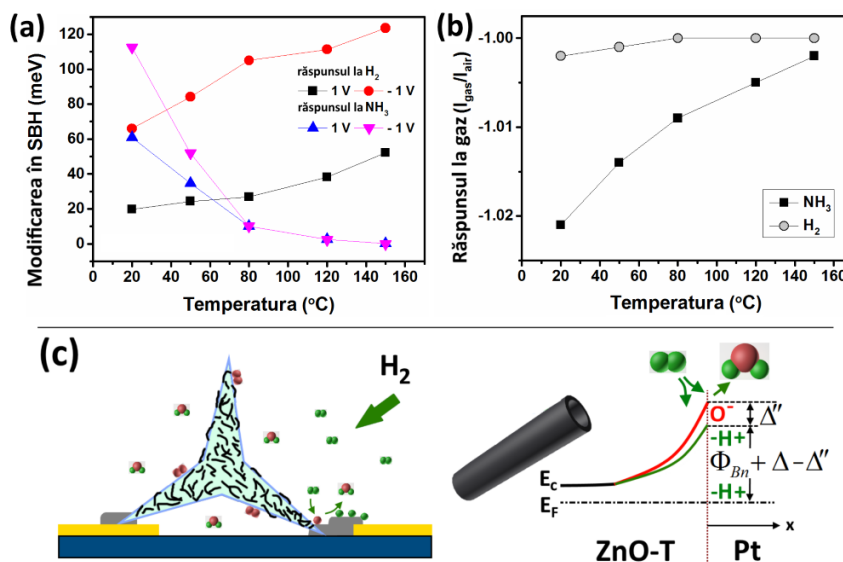


Fig. A4.13. (a) Modificarea înălțimii barierei Schottky, în dependență de temperatură. (b) Răspunsul la gaz al CNT față de NH₃ (2500 ppm) și față de H₂ (10 000 ppm), în dependență de temperatura de operare. (c) Mecanismul de sesizare al gazului pentru dispozitivul pe baza structurii individuale de ZnO-CNT la introducerea moleculelor de H₂.

Tabelul A4.2. Parametrii geometrice și parametrii senzorului de gaz pe baza tetrapozilor individuali de ZnO funcționalizați cu CNT (din probele cu 2,0 wt% CNT)

Nanosenzorul	Lungimea brațului (μm)	Diametrul brațului (μm)	Răspunsul la gaz (100 ppm de NH_3)	Timpul de răspuns (s)	Timpul de recuperare (s)
#1	≈ 57	$\approx 4,0$	1,02	-	-
#2	≈ 12	$\approx 1,8$	1,32	≈ 200 s	> 5 min
#3	≈ 22	$\approx 1,5$	2,10	≈ 110 s	> 5 min
#4	≈ 20	$\approx 1,0$	2,65	≈ 30 s	≈ 25 s
#5	≈ 4	$\approx 0,35$	6,40	≈ 20 s	≈ 420 s

Tabelul A4.3. Parametrii calculați pentru răspunsul la radiația UV ai tetrapodului individual de ZnO:Sn.

Tensiunea aplicată	Răspunsul UV ($I_{\text{UV}}/I_{\text{intuneric}}$)	τ_{r1} , S	τ_{r2} , S	τ_{d1} , S	τ_{d2} , S
-10	224	3,6	12,2	0,21	56,4
-1	1,56	0,15	1,65	0,8	19,2
1	1,16	0,21	1,9	0,23	12,9
10	1,37	0,18	1,76	0,21	14,6

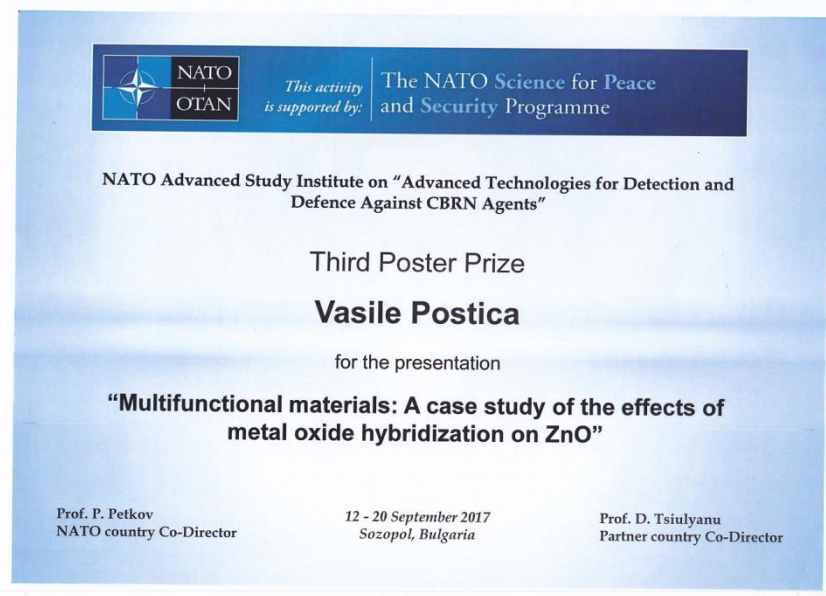
Tabelul A4.4. Parametrii calculați pentru răspunsul la gaze ai tetrapodului individual de ZnO:Sn.

Tensiunea aplicată (V)	Răspunsul ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$)	Concentrația de gaz (ppm)	Timpul de răspuns τ_r (s)	Timpul de recuperare τ_d (s)
-10 V	$\text{H}_2 \approx 300$	100	≈ 12	≈ 34
	$\text{CO}_2 \approx 1,8$	100	≈ 24	≈ 45
10 V	$\text{H}_2 \approx 25$	100	≈ 10	≈ 73
	$\text{CO}_2 \approx 1,4$	100	≈ 16	≈ 12

Tabelul A4.5. Parametrii senzozilor pe baza structurilor individuale de oxizi metalici.

Tipul nano- sau microstructurii individuale	Diametru (nm)	Conc. de gaz (ppm)	Răspunsul (R_g/R_a) ^a sau (R_a/R_g) ^b	Temp. de operare (°C)	Timpul de răspuns (s)	Timpul de recup. (s)
Pt/CeO ₂ nanofir [205]	-	H ₂ (200)	~ 1,5 ^b	RT	-	-
CuO nanofir [206]	50 – 100	H ₂ (500) Etanol (500)	~ 1,75 ^a ~ 1,6 ^a	RT RT	- -	- -
Fe ₂ O ₃ nanofir [283]	~ 100	H ₂ (200) Etanol (200)	~ 3,2 ^b ~ 3,5 ^b	RT RT	- -	- -
TeO ₂ nanofir [284]	30 – 40	H ₂ (5000)	~ 1,3 ^b	RT	100	250
SnO ₂ nanofir [285]	-	H ₂ (20 000)	~ 1,6 ^b	RT	220	220
ZnO nanofir [30]	-	H ₂ (100)	~ 1,04 ^b	RT	30 – 40	~ 100
ZnO tetrapod [104]	~ 300	H ₂ (100)	~ 1,06 ^b	RT	~ 30	~ 60
ZnO:Ag nanofir [41]	~ 250	H ₂ (100)	~ 1,6 ^b	RT		
ZnO:Cd nanofir [9]	~ 200	H ₂ (100)	~ 1,5 ^b	RT	14	11
Pd nanofir [286]	-	H ₂ (5000)	~ 1,05 ^a	RT	~ 350	~ 250
Pd/Bi ₂ S ₃ nanofir [107]	-	H ₂ (100)	~ 1,3 ^a	RT	> 60	-
MoO ₃ nanofir [287]	-	Etanol (100)	~ 1,23 ^b	100	14	25-30
ZnO nanodendrită [52]	-	Etanol (200)	~ 30 ^b	350	10	15
Pd-ZnO microfir [106]	400	Etanol (200)	~ 1,15 ^b	400	-	-
SnO ₂ nanobaghetă dopată cu Pd [288]	-	Etanol (100)	1,8 ^b	230	18	28
ZnO nanofir [210]	-	NH ₃ (100)	~ 1,1 ^b	RT	-	-
Nanoplasă de grafen [289]	-	NH ₃ (100)	~ 1,14 ^a	RT	-	-
polypyrrole nanofir [290]	-	NH ₃ (300)	~ 1,2 ^a	RT	10 min	-
nanofir de carbon cu un singur înveliș [291]	-	NH ₃ (10000)	~ 100 ^a	RT	~ 1–2 min	-
ZnAl ₂ O ₄ /ZnO (D2) (în lucrarea dată) [113]	~ 400	H ₂ (100)	~ 2 ^b	RT	30	60
ZnO-Zn ₂ SnO ₄ cu contact Schottky (în lucrarea dată) [96]	~ 2000	H ₂ (100)	294 ^b	RT	11,7	34,5
Fe ₂ O ₃ /ZnO [99]	~ 700	Etanol (100)	3,4 ^b	RT	-	-
ZnO dopat cu Fe (T1) [135]	800 – 1200	Etanol (100)	9 ^b	RT	43,8	98
Doi ZnO:Fe interconectați (T2) [135]	~ 2700	Etanol (100)	16.5 ^b	RT	17,9	25,6
Fe ₂ O ₃ /ZnO:Fe (T3) [135]	~ 1200	Etanol (100)	51 ^b	RT	2,5	12,3
ZnO-CNT (#5) [196]	-	NH ₃ (100)	6,4 ^b	RT	20 s	420 s

ANEXA 5. Implementarea rezultatelor științifice





APROB
Decanul Facultății Calculatoare, Informatică și
Microelectronică a Universității Tehnice a Moldovei
Doctor în științe fiz.-mat., conferențiar universitar
Dl. Ion BALMUȘ


" 7 " decembrie 2016

ACT
de implementare a instalației de măsurare a parametrilor statici și dinamici ale
fotodetectorilor pe bază de semiconductori al doctorandului **POSTICA Vasile** cu tema
„Instalație pentru măsurarea parametrilor fotodetectorilor pe bază de semiconductori” în
procesul didactic

Comisia în componența: ȘONTEA V. șeful catedrei M.I.B., dr. șt.f.-m., prof.univ.;
BUZDUGAN A. dr.hab.șt.tehn, prof.univ.; MIRONOV B. dr.tehn., conf. univ.; RAILEAN S.
dr.șt.tehn., au alcătuit prezentul act referitor la implementarea rezultatelor științifice al
doctorandului POSTICA V. în procesul didactic la facultatea C.I.M., care constau în
următoarele:


- Elaborarea unui sistem automatizat de măsurare a parametrilor statici și dinamici ale
fotodetectorilor pe bază de semiconductori. Sistemul constă dintr-o unitate de control pe
bază de microcontroler care dirijează o sursă de iluminare și poate instala cu o precizie
înalță numărul de impulsuri a lumină aplicate, durata și perioada de iluminare. În calitate
de sursă de lumină se pot folosi diode electroluminiscente cu diferite lungimi de undă. Se
poate determina responsivitatea, timpul de răspuns/recuperare și sensibilitatea. Instalația
a fost implementată în cadrul Proiectului SCTU 5989 și a Proiectului Instituțional 45inst-
15.817.02.29A la determinarea parametrilor fotodetectorilor pe bază de oxizi
semiconductori (ZnO, TiO₂, SnO₂) și în procesul de studiu la UTM (în cadrul lucrărilor de
laborator la Traductoare și Senzori, Traductoare și Biosenzori, lect. univ. POSTICA V.).


Rezultatele obținute cu ajutorul instalației elaborate au fost aplicate în 2016 la
îndeplinirea Proiectelor de Licență și a lucrărilor de laborator la cursul „Traductoare și
Senzori, Traductoare și Biosenzori” pentru studenții specialității „Microelectronica MN” și
„Ingineria Sistemelor Biomedicale ISBM” la catedra „Microelectronica și Ingineria
Biomedicala”, Facultatea C.I.M. a UTM.

Instalația elaborată reprezintă o soluție rapidă și comodă pentru determinarea
parametrilor statici și dinamici ale fotodetectorilor pe bază de semiconductori.
Prezentul Act nu are teme de remunerare.

Șef catedră M.I.B., dr. șt.fiz.-mat., prof.univ. ȘONTEA Victor 

Membrii comisiei:  BUZDUGAN A. dr. hab.șt.tehn, prof.univ.

 MIRONOV B. dr. șt.tehn., conf.univ.

 RAILEAN S. dr. șt.tehn., conf.univ.

MULȚUMIRI

Rezultatele obținute nu reprezintă doar munca și efortul meu, dar se datorează și oamenilor care m-au ajutat și m-au susținut pe parcursul întregii perioade de studii la Universitatea Tehnică a Moldovei.

Aduc sincere mulțumiri conducătorului științific, dr. hab., prof. univ. LUPAN Oleg, care prin îndrumare, susținere, sprijin și ajutorul acordat a contribuit enorm de mult la elaborarea tezei. Deosebită grațitudine datorez membrilor comisiei de îndrumare: dr., prof. univ. ȘONTEA Victor, dr. hab., prof. univ. TROFIM Viorel și dr., conf. univ. RAILEAN Serghei pentru sfaturile științifice valoroase cât și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat. Mulțumesc echipei de cercetători de la Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori, UTM, în particular, dl dr. Crețu Vasilii, Ababii Nicolai, Magariu Nicolae, care m-au ajutat la pregătirea probelor, și anume a peliculelor columnare de ZnO.

Aduc sincere mulțumiri șefului Departamentului de Microelectronică și Inginerie Biomedicală, dr., prof. univ. ȘONTEA Victor, pentru discuții fructuoase și pentru ajutorul acordat. Sincere mulțumiri colectivului departamentului Microelectronică și Inginerie Biomedicală pentru suportul acordat și cunoștințele primite în timpul studiilor.

Many thanks to Prof. R. Adelung and his research group from Kiel University, Germany, Prof. Th. Pauporté and Prof. B. Vianna from PSL Research University, Chimie ParisTech-CNRS, Paris, France, Prof. L. Chow from University of Central Florida, USA and to Prof. N. H. de Leeuw and her research group from University College London, UK for fruitful scientific collaboration.

Cu deosebit respect,

Vasile POSTICA

Chișinău, 2020.

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Postica Vasile

Semnătura

Data

Curriculum Vitae

Numele: Postica

Prenumele: Vasile

Naționalitatea: Moldovean

Data nașterii: 01/10/1991



EDUCAȚIE ȘI FORMARE

Studii:

1998 – 2007: Studii gimnaziale, mun. Chișinău, Republica Moldova

2008 – 2010: Studii liceale, profil real, Liceul “C. Negruzzi”, mun. Chișinău

2010 – 2014: Studii superioare (licență), Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, specialitatea Microelectronică

2014 – 2016: Studii masterat, UTM, FCIM, specialitatea Microelectronică și Nanotehnologii

2016 – 2019: Studii doctorat, UTM, Școala doctorală “Știința Calculatoarelor, Electronică și Energetică”, specialitatea “Nano-Microelectronică și Optoelectronică”

Experiența profesională:

01.09.2015 – prezent: Lector universitar prin cumul, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, str. Studenților 9/7, corpul de studii nr. 3

23.06.2016 – 2019: Membru al senatului, Universitatea Tehnică a Moldovei

02.01.2018 – prezent: Cercetător științific, Universitatea Tehnică a Moldovei, Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori

Cursuri predate: Traductoare și Senzori, Traductoare și Biosenzori, Senzori Inteligenți și Microsisteme, Circuite Integrate Digitale, Circuite Analogice și de Conversie.

Domeniile de activitate științifică: Nanotehnologii cost-eficiente pentru sinteza și doparea materialelor nanostructurate de oxizi metalici (ZnO, CuO, Cu₂O, Fe₂O₃); Integrarea nanostructurilor în platforme multisenzor, pentru fabricarea dispozitivelor ”nas-electronic”; Senzori de gaze și fotodetectori de radiație ultravioletă.

Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:

- 1) Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU 6229, 2017 - 2019
- 2) Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU 5989, 2016 - 2017.
- 3) Proiectul Science and Technology Center in Ukraine STCU-ASM 5833, 2014 - 2015.
- 4) Proiectul Instiutonal UTM-AȘM 45inst-15.817.02.29A, 2015 - 2019.

Participări la manifestări științifice (naționale și internaționale):

- 1) Participare la NATO Advanced Study Institute on “Advanced Technologies for Detection and Defence Against CBRN Agents”, 12 – 20 Septembrie, 2017, Sozopol, Bulgaria, în cadrul căreia s-a prezentat un articol și s-a decernat premiul cu locul III pentru prezentare și Poster;

- 2) Participare la a 7-a ediție a International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Lvov, Ucraina, Septembrie 10-15, în cadrul căreia s-a prezentat o lucrare la sesiunea Plenară;
- 3) Participare și contribuție în cadrul comisiei de organizare la Conferința Internațională “Managementul tehnologiilor Medicale”, 6 - 7 Octombrie, 2016, Chișinău, Republica Moldova, în cadrul căreia s-a prezentat un articol;
- 4) Participare și contribuție la a 8-a ediție a “International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics”, 12-16 Septembrie 2016, în cadrul căreia s-a prezentat un articol;
- 5) Participare și contribuție la a 3-a ediție “International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, Septembrie 23-26, 2015, în cadrul căreia s-a prezentat un articol;
- 6) Participare și contribuție la a 2-a ediție “Regional Workshop Health Technology Management”, Aprilie 10-11, 2014, în cadrul căreia s-a prezentat un articol;
- 7) Participare și contribuție la a VIII-a ediție a “International Conference on Microelectronics and Computer Science”, Octombrie 22-25, 2014, în cadrul căreia s-au prezentat 3 articole;
- 8) Participare și contribuție la a 7-a ediție a “International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics”, 16-19 Septembrie 2014, în cadrul căreia s-a prezentat un articol;
- 9) Participare și contribuție la a 3-a ediție “International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, Septembrie 23-26, 2014, în cadrul căreia s-au prezentat 3 articole;
- 10) Participare și contribuție la a 2-a ediție “International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering”, Aprilie 18-20, 2013, în cadrul căreia s-a prezentat un articol;

Lucrări științifice și științifico-metodice publicate: în total 92 lucrări științifice, inclusiv: 2 brevete de invenție; 55 articole recenzate în reviste cotate în baza de date ISI și SCOPUS; 44 lucrări prezentate și publicate la Conferințe Naționale și Internaționale; 5 publicații monoautor; rezultatele științifice au fost menționate și pe copertele a 4 reviste de specialitate

h-indice = 21 SCI Hirsh index. Numărul de citări internaționale în SCOPUS de aproximativ 1540,

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice:

- 1) Bursa nominală pe domenii a Guvernului ”Sergiu Rădăuțanu”, 2018;
- 2) Medalie de Aur (Brevet nr. 48-I), pentru rezultate marcante în activitatea profesională și contribuții esențiale în dezvoltarea și consolidarea Universității Tehnice a Moldovei, 2014;
- 3) Premiul senatului UTM “Cel mai bun doctorand al anului 2016 - 2017”, grad. I;
- 4) Premiul senatului UTM “Laureat al anului 2016 în domeniul creativității tehnice”, grad. II;

Apartenența la societăți/asociații științifice naționale, internaționale:

- 1) 2014 – prezent: Membru al Asociației absolvenților de microelectronică;
- 2) 2016 – prezent: Membru al Asociației ingineriei biomedicale.

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: vasile.postica@mib.utm.md, tel. +373 22 50-99-10.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE, ȘTIINȚIFICO-METODICE, DIDACTICE LA TEMA TEZEI

a domnului **POSTICA Vasile**, doctorand la forma de învățământ cu frecvență
specialitatea: 233.01 Nano-microelectronică și optoelectronică

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE LA TEMA TEZEI

1. Articole în reviste științifice

1.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

- 1) **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R., LUPAN, O., MISHRA, A. K., DE LEEUW, N. H., ABABIL, N., CARREIRA, J. F. C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N. B., 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, nr. 6, art. nr. 1604676 (15 p.). ISSN 1616-3028 (**Factor de impact 15.621**).
- 2) **POSTICA, V.**, VAHL, A., STROBEL, SANTOS-CARBALLAL, J., D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, H. H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., BAUM, M., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F. Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compounds sensing: Experiments and theory. In: *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, vol. 6, pp. 23669-23682. ISSN 2050-7496 (**Factor de impact 10.733**).
- 3) **POSTICA, V.**, SCHÜTT, F., ADELUNG, R., LUPAN, O. Schottky Diode Based on a Single Carbon-Nanotube-ZnO Hybrid Tetrapod for Selective Sensing Applications. In: *Advanced Materials Interfaces*. 2017, vol. 4, nr. 19, art. nr. 1700507 (11 p.). ISSN 2196-7350 (**Factor de impact 4.713**).
- 4) **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 (**Factor de impact 2.722**).
- 5) **POSTICA, V.**, PAULOWICZ, I., SCHÜTT, F., WOLFF, N., LUPAN, O., COJOCARU, A., MISHRA, Y. K., KIENLE, L., ADELUNG, R. The effect of morphology and functionalization on UV detection properties of ZnO networked tetrapods and single nanowires. In: *Vacuum*. 2019, vol. 166, pp. 393 - 398. ISSN 0042-207X (**Factor de impact 2.515**).
- 6) **POSTICA, V.**, HOPPE, M., GRÖTTRUP, J., HAYES, P., RÖBISCH, V., SMAZNA, D., ADELUNG, R., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUपोर्टÉ, T., LUPAN, O. Morphology dependent UV photoresponse of Sn-doped ZnO microstructures. In: *Solid State Sciences*. 2017, vol. 71, pp. 75-86. ISSN 1293-2558 (**Factor de impact 2.155**).
- 7) LUPAN, O., **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., MISHRA, A. K., DE LEEUW, N. H., CARREIRA, J. F. C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N. B., CORREIA, M., MONTEIRO, R. 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 and Interfaces*. 2017, vol. 9, nr. 4, pp. 4084-4099. ISSN 1944-8252 (**Factor de impact 8.456**).
- 8) SCHÜTT, F., **POSTICA, V.**, ADELUNG, R., LUPAN, O. Single and Networked ZnO-CNT Hybrid Tetrapods for Selective Room-Temperature High-Performance Ammonia Sensors. In: *ACS Applied*

Materials and Interfaces. 2017, vol. 9, nr. 27, pp. 23107 - 23118. ISSN 1944-8252 (**Factor de impact 8.456**).

- 9) LUPAN, O., **POSTICA, V.**, HOPPE, M., WOLFF, N., POLONSKYI, O., PAUपोर्टÉ, Th., VIANA, B., MAJERUS, O., FAUPEL, F., ADELUNG, R. PdO/PdO₂ nanocluster – functionalized ZnO:Pd films for lower operating temperature hydrogen gas sensing. In: *Nanoscale*. 2018, vol. 10, pp. 14107-14127. ISSN 2040-3372 (**Factor de impact 6.970**).
- 10) PAULOWICZ, I., **POSTICA, V.**, LUPAN, O., WOLFF, N., SHREE, S., COJOCARU, A., DENG, M., MISHRA, Y. K., TIGINYANU, I., KIENLE, L., ADELUNG, R. Zinc oxide nanotetrapods with four different arm morphologies for versatile nanosensors. In: *Sensors and Actuators B*. 2018, vol. 262, pp. 425-435. ISSN 0925-4005 (**Factor de impact 6.393**).
- 11) LUPAN, O., **POSTICA, V.**, GRÖTTRUP, J., MISHRA, A. K., DE LEEUW, N. H., ADELUNG, R., Enhanced UV and ethanol vapour sensing of a single 3-D ZnO tetrapod alloyed with Fe₂O₃ nanoparticles. In: *Sensors and Actuators B*. 2017, vol. 245, pp. 448-461, ISSN 0925-4005 (**Factor de impact 6.393**).
- 12) MISHRA, Y.K., MODI, G., CRETU, V., **POSTICA, V.**, LUPAN, O., REIMER, T., PAULOWICZ, I., HRKAC, V., BENECKE, W., KIENLE, L., ADELUNG, R. Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015, vol. 7, nr. 26 pp. 14303–14316. ISSN 1944-8252 (**Factor de impact 8.456**).
- 13) LUPAN, O., SCHÜTT, F., **POSTICA, V.**, SMAZNA, D., MISHRA, Y. K., ADELUNG, R. Sensing performances of pure and hybridized carbon nanotubes-ZnO nanowire networks: A detailed study. In: *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, art. nr. 14715 (12 p.). ISSN 2045-2322 (**Factor de impact 4.122**).
- 14) GRÖTTRUP, J., **POSTICA, V.**, ABABIL, 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 Fe₂O₃-ZnO:Fe micro- and nanowire based devices. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 701, pp. 920-925. ISSN 0925-8388 (**Factor de impact 4.175**).
- 15) HOPPE, M., LUPAN, O., **POSTICA, V.**, WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., TIGINYANU, I., ADELUNG, R. ZnAl₂O₄ – functionalized zinc oxide microstructures for highly selective hydrogen gas sensing applications. In: *Physica Status Solidi A*. 2018, vol. 215, nr. 7, art. nr. 1700772 (13 p.). ISSN 1862-6270 (**Factor de impact 1.606**).
- 16) GRÖTTRUP, J., **POSTICA, V.**, SMAZNA, D., HOPPE, M., KAIKAS, V., MISHRA, Y. K., LUPAN, O., ADELUNG, R. UV detection properties of hybrid ZnO tetrapod 3-D networks. In: *Vacuum*. 2017, 146, p. 492-500. ISSN 0042-207X (**Factor de impact 2.515**).

1.2. În reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei:

- 17) **POSTICA, V.** Temperature dependent gas sensing properties of tin-doped zinc oxide films. In: *Journal of Engineering Science*, categoria B+. 2018, vol. 2, nr. 1, pp. 38 – 44. ISSN 2587-3474.
- 18) LUPAN, O., **POSTICA, V.**, Structuri columnare de oxizi semiconductori pentru senzori selectivi de gaze: Realizări și provcări. In: *Akademios*, categoria B. 2019, vol. 52, nr. 1, pp. 29 – 36. ISSN 1857-0461.
- 19) **POSTICA, V.**, VAHL, A., MAGARIU, N., TERASA, M.-I., HOPPE, M., VIANA, B., ASCHEHOUG, P., PAUपोर्टÉ, Th., 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*, categoria B+. 2018, vol. XXV, nr. 3, pp. 41 - 51. ISSN 2587-3474.

2. Articole în culegeri științifice

2.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

- 20) **POSTICA, V.**, LUPAN, O., ABABII, N., HOPPE, M., ADELUNG, R., CHOW, L., SONTEA, V., ASCHEHOUG, P., VIANA, B., PAUPORTE, T. Detectors based on Pd-doped and PdO-functionalized ZnO nanostructures. In: *Proceedings of SPIE Oxide-based Materials and Devices IX*, February 23, 2018, vol. 10533, art. 105332T. ISBN 1510615512.
- 21) **POSTICA, V.**, LUPAN, O., GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R. Individual Bi₂O₃-Functionalized ZnO Microwire for Hydrogen Gas Detection. In: *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents*, 2018, pp. 445 – 450. ISBN 978-94-024-1298-7
- 22) LUPAN, O., **POSTICA, V.**, LAZARI, E., GRÖTTRUP, J., KIDAS, V., ADELUNG, R. Single nanowire nanosensor: fabrication and detailed studies. In: *International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 10-15, vol. 1, 2017, pp. 01NNPT04-1 - 01NNPT04-4. Lucrare Plenară. ISBN 978-1-5386-2810-2.
- 23) **POSTICA, V.**, LUPAN, O., SONTEA, V., TROFIM, V., SCHÜTT, F., SMAZNA, D., MISHRA, Y. K., ADELUNG, R. Detection properties of individual and networked CNT-ZnO-Hybrid Tetrapods. In: *International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 10-15, vol. 1, 2017, pp. 01FNC05-1 - 01FNC05-4. ISBN 978-1-5386-2810-2.
- 24) **POSTICA, V.**, HOPPE, M., ABABII, N., TROFIM, V., RAILEAN, S., ADELUNG, R., LUPAN, O. Properties of ZnO:Fe Nanostructured Films Grown by Successive Chemical Synthesis. In: *International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 14-19, vol. 5, 2016, pp. 01NTF02-1 - 01NTF02-4. ISBN 978-1-5090-2513-8.
- 25) LUPAN, O., **POSTICA, V.**, HOPPE, M., SONTEA, V., RAILEAN, S., ADELUNG, R. Micro-Nano-Technologies of Zinc and Copper Oxides for Sensor and Medicine Applications. In: *e-health and Bioengineering Conference*, Iasi, Romania, November 19-21, 2015, art. nr. 15730620, pp. 1-4. ISBN 978-1-4673-7545-0.
- 26) CREȚU V., **POSTICA, V.**, ABABII, N., SONTEA, V., LUPAN, O. Hydrogen Gas Response of Zn_{1-x}Ag_xO_y and Cu_{1-x}Zn_xO_y Nanostructured Films. In: *International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, Lviv, Ukraine, September 21-27, vol. 3, 2014, pp. 01NTF14-1 - 01NTF14-3. ISBN 978-1-4673-7545-0.

2.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

- 27) **POSTICA, V.**, SMAZNA, D., SCHUTT, F., HOPPE, M. Rețele hibride în baza ZnO pentru detectarea selectivă a gazelor. In: *Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*. Volumul I, 26-29 martie 2019, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2019, pp. 341-344. ISBN 978-9975-45-588-6.
- 28) **POSTICA, V.**, LUPAN, O., PAULOWICZ, I., WOLFF, N., MISHRA, Y. K., KIENLE, L., ADELUNG, R. A single ZnO Nanosheet-based UV Photodetector. In: *Telecommunications, Electronics and Informatics*. 6, 24-27 mai 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2018, pp. 227-228. ISBN 978-9975-45-540-4.
- 29) **POSTICA, V.** Synthesis of Ag-doped ZnO nanostructured films for UV photodetectors. In: *Telecommunications, Electronics and Informatics*. 6, 24-27 mai 2018, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2018, pp. 488-491. ISBN 978-9975-45-540-4.
- 30) **POSTICA, V.**, HOPPE, M., ADELUNG, R., PAUPORTE, Th., ABABII, N., TROFIM, V., SONTEA, V., LUPAN, O. Pd-doped ZnO nanostructured films for multifunctional applications. In: *Microelectronics and Computer Science*. Ediția 9, 19-21 octombrie 2017, Chisinau. Chișinău, Republica Moldova: Editura UTM, 2017, pp. 31-32. ISBN 978-9975-4264-8-0.

- 31) **POSTICA, V.**, LUPAN, O., ADELUNG, R., PAUPORTE, Th. Effect of rapid thermal annealing on properties of ZnO:Ag nanostructures. In: *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*. Editia 4, 28-31 august 2017, Chişinău. Germany: Academica Greifswald, 2017, p. 308. ISBN 978-3-940237-47-7.
- 32) **POSTICA, V.**, CREȚU, V., LUPAN, O. PSpice Model of Hydrogen Nanosensors and Ultraviolet Photodetectors. In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Chisinau, Moldova, April 18-19, 2013, pp. 163-167. ISBN 978-3-030-31866-6.
- 33) **POSTICA, V.**, CREȚU, V., ABABII, N., VERJBITKI, V., SONTEA, V., LUPAN, O. Effect of Doping in $Zn_{1-x}Ag_xO_y$ Nanostructured Films on Hydrogen Gas Response. In: *International conference on microelectronics and computer science*, Chisinau, Moldova, October 22-25, 2014, pp. 112 – 116. ISBN 978-9975-45-329-5.
- 34) **POSTICA, V.**, CREȚU, V., TROFIM, V., RAILEAN, S., SONTEA, V., LUPAN, O. UV Photodetector Based On $Zn_{1-x}Ag_xO_y$ Nanostructured Films. In: *The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau, Moldova, September 16-19, 2014, pp. 216.

2.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare națională

- 35) **POSTICA, V.** Influența umidității asupra proprietăților senzoriale ale peliculelor nanostructurate de ZnO:Fe. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 16-18 noiembrie 2017, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2017, pp. 5-8. ISBN 978-9975-45-544-2.
- 36) COZONAC, A.-M., **POSTICA, V.** Analiza respirației pentru diagnoza maladiilor. Aplicații în baza oxizilor semiconductori. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 16-18 noiembrie 2017, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2017, pp. 11-12. ISBN 978-9975-45-544-2.
- 37) **POSTICA, V.** PSpice simulation model of selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 15-17 noiembrie 2012, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2012, pp. 141-144. ISBN 978-9975-45-250-2.
- 38) **POSTICA, V.** PSpice simulation model of an individual ZnO microwire-based UV photodetector. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 15-17 noiembrie 2012, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2012, pp. 137-140. ISBN 978-9975-45-250-2.
- 39) **POSTICA, V.**, CREȚU, V., ABABII, N. Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 15-23 noiembrie 2013, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2013, pp. 112-115. ISBN 978-9975-45-311-0.
- 40) **POSTICA, V.**, CREȚU, V., ABABII, N. Fotodetectori de radiație UV în baza peliculelor nanostructurate de ZnO:Sn. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Volumul I, 20-21 octombrie 2014, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: Tehnica UTM, 2014, pp. 146 – 147. ISBN 978-9975-45-381-3.

3. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții:

- 41) **POSTICA, V.**, TROFIM, V., ABABII, N., SONTEA, V., LUPAN, O. *Senzori de gaze*. Brevet de invenție MD nr. 4423. Nr. depozit A 2015 0001. Data depozit 2015.01.13. Publicat 2016.05.31. In: BOPI. 2016, nr. 5.