

# STRUCTURI COLUMNARE DE OXIZI SEMICONDUCTORI PENTRU SENZORI SELECTIVI DE GAZE: REALIZĂRI ȘI PROVOCĂRI

DOI: 10.5281/zenodo.2905604

CZU: 53.087.92+621.315.592

Doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar **Oleg LUPAN**,

Laureat al Premiului Național 2018

Doctorand, lector universitar **Vasile POSTICA**

Universitatea Tehnică a Moldovei

## COLUMNAR STRUCTURES OF SEMICONDUCTING OXIDES FOR SELECTIVE DETECTION OF GASES: ACHIEVEMENTS AND CHALLENGES

**Summary.** A review on the results of the experimental research performed in the Center for Nanotechnologies and Nanosensors from Technical University of Moldova, is presented in this paper. One of the important directions of the Center is the development of new and cost-effective nanotechnologies. These includes especially the chemical synthesis of metal oxide columnar films (ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, etc.) with advanced properties for selective and highly sensitive detection. Portable devices based on such semiconducting oxide structures for the selective and highly sensitive detection of various gases, which are of importance for industrial systems, as well as, for human health monitoring are demonstrated. Continuous research results in a steady improvement of the properties of nanocolumnar materials by various strategies (doping, surface functionalization with nanoparticles of noble metals or other metal oxides) in order to achieve the best performances and long-term stability in environmental conditions.

**Keywords:** ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, columnar films, gas sensors.

**Rezumat:** Autorii sintetizează rezultatele cercetărilor sale experimentale pe care le-au desfășurat în cadrul Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori, Universitatea Tehnică a Moldovei. Una dintre direcțiile importante ale Centrului constituie elaborarea nanotehnologiilor noi și cost-efective. Din această direcție face parte și sinteza chimică a peliculelor columnare de oxizi semiconductori (ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O etc.), cu proprietăți avansate pentru detectarea selectivă și înalt senzitivă a diferitor gaze frecvent utilizate în industrie sau prezente în încăperi, în vederea siguranței generale, precum și personale prin elaborarea dispozitivelor portabile în baza structurilor de oxizi semiconductori. Cercetările urmăresc îmbunătățirea proprietăților materialelor nanocolumnare prin diverse metode (dopare, funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de metale nobile sau cu alți oxizi semiconductori) în scopul obținerii unor performanțe cât mai înalte și a stabilității de durată în condițiile mediului ambiant.

**Cuvinte-cheie:** ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, pelicule columnare, senzor de gaz.

## INTRODUCERE

Nanoarhitecturile de semiconductori oxidici au evoluat în materiale de ultimă generație cu o varietate largă de proprietăți excepționale pentru o aplicare extensivă, începând de la fotodetectori de radiația UV și senzori de gaze, până la aplicații biomedicale și catalitice [1-4]. Totuși, progresul rapid al nanotehnologiilor condiționează cercetarea continuă a materialelor noi cu funcționalități unice, acesta fiind scopul primordial al multor echipe științifice din lume [1-9].

Majoritatea senzorilor de gaze convenționali, elaborați în baza nano- și microstructurilor de oxizi semiconductori, precum ZnO și CuO, atestă o selectivitate relativ slabă la anumite gaze, aceasta fiind infuențată concomitent de toate gazele prezente în atmosferă [2, 10]. Ca urmare, este dificil de determinat/monitorizat compoziția aerului sau a unui mediu gazos, impunându-se necesitatea elaborării unor

metode cost-efective de fabricare a senzorilor cu o selectivitate și sensibilitate înaltă în baza ZnO și CuO.

O varietate de metode menite să îmbunătățească proprietățile senzoriale ale semiconductoarelor oxidice au fost deja anunțate. Controlul de cristalinitate, diametrul și morfologia cristalelor, aria efectivă și porozitatea sunt doar câteva dintre metodele principale de îmbunătățire a selectivității și sensibilității [4, 10-13].

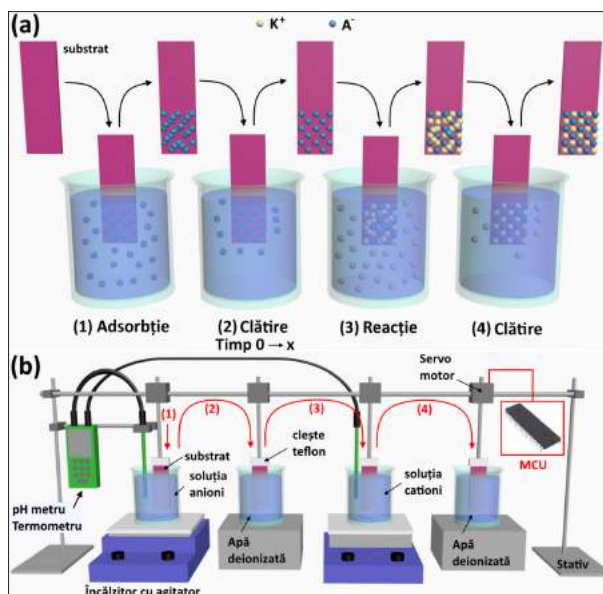
Morfologia micro- și nanostructurilor de semiconductori oxidici joacă un rol important în determinarea proprietăților mecanice, senzoriale și a activității fotocatalitice [3, 14, 18]. În acest context, oxidul de zinc demonstrează posibilitatea sintezei unei game largi de morfologii, uni-, bi- și tridimensionale (1-D, 2-D și 3-D) [15]. Doparea semiconductoarelor oxidice este o metodă eficientă de ameliorare a proprietăților senzoriale, în urma modificării concentrației de sarcini electrice și a lungimii Debye [13, 16, 17], și ține de sensibilizarea electronică. De asemenea, doparea poate induce

formarea defectelor, care la rândul lor pot îmbunătăți proprietățile senzoriale printr-o adsorbție mai bogată cu specii de oxigen [10, 18]. Totuși, în funcție de metoda de sinteză, concentrațiile mari de dopant pot conduce la apariția aglomerărilor și segregărilor de faze secundare pe suprafața sau la interfața cristalitelor [7, 19]. În consecință, se formează micro- și nanoheterojuncțiuni, care la rândul lor generează proprietăți unice [7, 19].

Printre metodele menite să amelioreze proprietățile senzoriale se numără funcționalizarea suprafeței cu metale nobile [17], cu polimeri [20] sau cu alți semiconductori oxidici, formând structuri de tip miez-înveliș sau heterojuncțiuni [21]. Rețelele de nanostructuri hibride în baza semiconductoarelor oxidici au demonstrat proprietăți senzoriale excepționale cu o detecție sensibilă și rapidă a gazelor ușor inflamabile și toxice [3, 4, 6, 28]. În cadrul Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori, Departamentul de Microelectronică și Inginerie Biomedicală, Facultatea de Calculatoare, Informatică și Microelectronică a Universității Tehnice din Moldova am elaborat și dezvoltat metoda sintezei chimice din soluții a peliculelor nanocolumnare de oxizi semiconductori, precum ZnO, CuO și Cu<sub>2</sub>O, SnO<sub>2</sub> cu proprietăți senzoriale excepționale la o serie de gaze/vapori frecvent utilizați în industrie sau în calitate de sursă de energie regenerabilă a viitorului apropiat. În această lucrare autorii prezintă sinteza rezultatelor sale originale privind posibilitatea de modificare a selectivității peliculelor columnare de oxizi semiconductori prin dopare și funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de metale nobile oxidate sau parțial oxidate. Rezultatele prezentate definesc clar, pas cu pas, direcțiile de cercetare ale Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori pentru a obține structuri complexe de oxizi semiconductori cu performanțe superioare în baza nanotehnologiilor cost-efective.

## 1. SINTEZA CHIMICĂ DIN SOLUȚII

Peliculele columnare de oxizi semiconductori sunt depuse pe diferite tipuri de substraturi (în special pe sticlă comercială pentru microscopie 76 mm × 25 mm × 1 mm, ceramică, plachete de SiO<sub>2</sub>/Si, cuarț etc.) utilizând metoda sintezei chimice din soluții (SCS). Un ciclu de depunere SCS constă din trei-patru etape [24, 25]: (1) scufundarea substratului, în prealabil curățat și sensibilizat cu ajutorul soluției de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O/HCl [26], în soluția complexă cu anioni (A<sup>-</sup>) menținută la temperatura necesară; (2) clătirea într-un vas cu apă deionizată (această etapă poate fi exclusă, în funcție de morfologia finală solicitată a nanocoloanelor); (3) scufundarea substratului în soluția complexă cu cationi (K<sup>+</sup>) pentru reacția cu anionii deja adsorbiți pe substrat în pasul (1); (4) clătirea într-un vas cu apă



**Figura 1.** (a) Ciclul SCS de depunere a peliculelor columnare de oxizi semiconductori pe un substrat cu enumerarea etapelor. (b) Procesul de depunere SCS automatizat în baza unui sistem cu microprocesor.

deionizată pentru înlăturarea produselor ce nu au intrat în reacție, cu scopul de a obține pelicule de o calitate cât mai înaltă (etapa dată poate fi doar finală, în funcție de morfologia finală solicitată a nanocoloanelor crescute SCS). Procesul unui ciclu de depunere SCS este ilustrat în figura 1a. Astfel, prin reglarea numărului ciclurilor SCS se poate obține grosimea necesară a peliculei columnare depuse, precum și a cristalitelor ce o formează.

Pentru a automatiza procesul de depunere SCS și a mări repetabilitatea proprietăților peliculelor, a fost elaborat un sistem încorporat automatizat în baza unui microprocesor (MCU) (figura 1b). Sistemul respectiv permite de a instala cu precizie numărul de cicluri SCS, viteza de deplasare a substratului dintr-un vas în altul, timpul de menținere în fiecare vas, rotirea sau nu a cleștelui din teflon care menține substratul și temperatura în vasele cu soluții. Menținerea în etapa (2) poate fi instalată de la 0 la  $x$  s, astfel numărul etapelor se reduce de la 4 la 3. Ca rezultat, sistemul încorporat permite excluderea erorilor umane și, respectiv, repetabilitatea mai înaltă a proprietăților peliculelor depuse prin metoda SCS.

## 2. PELICULE COLUMNARE DE ZnO

În cazul peliculelor de ZnO s-a ales doparea cu Fe (ZnO:Fe – datorită posibilității de inducere a unei cantități mari de defecte la suprafață, creării unui strat rezervor local cu sarcină și micșorării diametrului cristalitelor, favorabile pentru o sensibilitate înaltă) [8, 27], iar doparea cu Pd (ZnO:Pd –

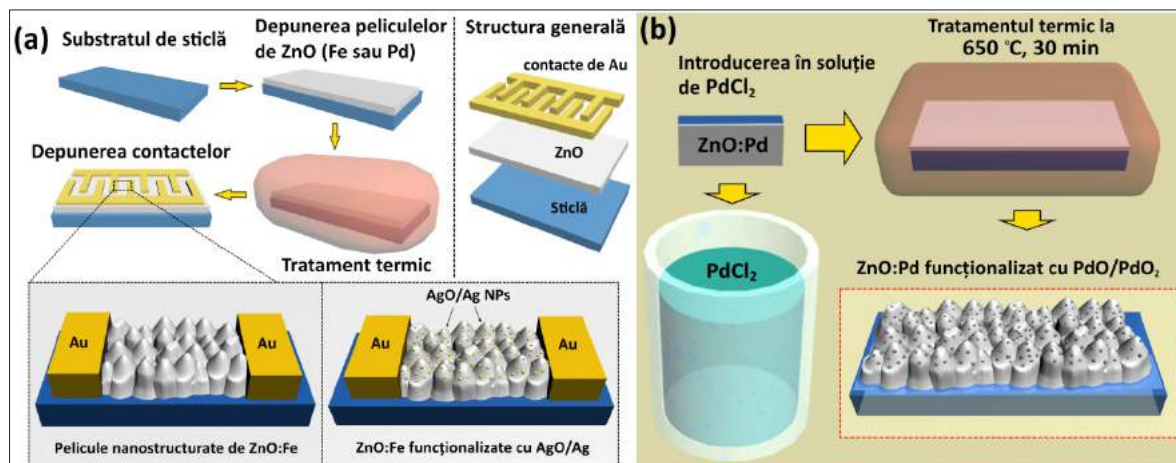
datorită proprietăților catalizatoare excelente pentru disocierea moleculelor de hidrogen [21]. Pentru depunerea SCS a peliculelor columnare de ZnO, soluția complexă de zinc, precursorul cationilor, a fost compusă din sulfat de zinc [ $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] și hidroxid de sodiu (NaOH). Pentru doparea cu Fe, în soluția complexă de zinc a fost adăugat sulfat de fier (III) heptahidrat [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ], iar în cazul dopării cu Pd s-a adăugat soluția de  $\text{PdCl}_2$  (Alfa Aesar). Mai multe detalii în baza metodei SCS pentru astfel de materiale sunt prezentate în lucrările precedente [26, 28].

Funcționalizarea suprafeței policristalelor de ZnO:Pd cu nanoparticule de oxizi de paladiu a fost efectuată cu ajutorul metodei descrise de Lupan ș. a. [29], și anume prin intermediul soluției apoase de  $\text{PdCl}_2$ . Probele au fost introduse în soluția de  $\text{PdCl}_2$  timp de 5 min, fiind în continuare tratate termic în sobă (TA) la  $650^\circ\text{C}$  timp de 30 min în aer. Rata de creștere a temperaturii a fost instalată la  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Procesul de depunere a peliculelor nanostructurate de ZnO și funcționalizarea cu nanoparticule de PdO/PdO<sub>2</sub> este ilustrată în figurile 2a și 2b. Această combinație de oxizi a fost aleasă atât datorită proprietăților excelente de catalizare a proceselor de disociere a moleculelor de hidrogen, cât și formării heterojuncțiunilor de tip *p-n* [30]. Mai mult ca atât, influența nanoparticulelor de PdO<sub>2</sub>, în combinație cu PdO, asupra proprietăților senzoriale a micro- și nanostructurilor de oxizi semiconductori până la moment nu a fost cercetată. Aceasta, teoretic, poate induce o modificare în selectivitate la gazul de hidrogen.

Nanoparticulele de AgO/Ag au fost depuse pe peliculele columnare de ZnO:Fe în vid utilizând o instalație de depunere „home-made” cu agregare a gazelor de tip Haberland (GAS) [31-39]. Această metodă fizică de depunere prin vapori generează nanoparticule din

atomi individuali de metal, care sunt transportate în fază gazoasă prin pulverizare. În calitate de sursă de Ag a fost folosită o țintă Kurt J. Lesker (Ag 99,99 %) cu diametrul de 50 mm. În urma depunerii nanoparticulelor, probele au fost tratate termic la  $350^\circ\text{C}$  timp de 1 oră. Mai multe detalii sunt prezentate în Ref. [33]. Cauza principală a depunerii anume a nanoparticulelor de Ag parțial oxidate rezidă în proprietățile catalitice excelente pentru catalizarea proceselor de dehidrogenare a moleculelor de etanol. Acest fapt, teoretic, poate induce o creștere esențială a răspunsului sensorului la vaporii de etanol.

Rezultatele obținute în cazul peliculelor columnare de ZnO dopate cu Fe evidențiază importanța majoră de dopare prin metoda SCS la temperaturi relativ joase ( $< 90^\circ\text{C}$ ) pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale la vaporii de etanol [8]. În consecință, prin doparea cu 0,24 at% Fe și tratamentul RTA la  $725^\circ\text{C}$  timp de 60 s s-a obținut: (i) un răspuns  $S = R_{\text{aer}}/R_{\text{gaz}} \sim 61$  (unde  $R_{\text{aer}}$  și  $R_{\text{gaz}}$  reprezintă rezistența electrică a structurilor la expunerea în aer la introducerea gazului în camera de test, respectiv) pentru 100 ppm de vapori de etanol la temperatura de operare de  $250^\circ\text{C}$ ; (ii) o sensibilitate înaltă față de gazul de H<sub>2</sub> ( $S_{\text{EtOH}}/S_{\text{H}_2} \sim 10$ ); (iii) o stabilitate cu o repetabilitate bună [8]. Răspunsul obținut este de aproximativ două ori mai mare în comparație cu cel al peliculelor columnare de ZnO nedopate. Mecanismul fizico-chimic de sesizare a gazelor de către peliculele columnare a fost propus și explicat prin modularea potențialelor de barieră create între granulele de ZnO:Fe, precum și prin interconectarea parțială a policristalelor [8]. În cazul granulelor parțial interconectate se poate obține un răspuns mai mare în urma modulării accentuate a barierei de potențial ( $\Delta qV_s$ ),  $S \approx \exp\left(\frac{\Delta qV_s}{kT}\right)$ ,

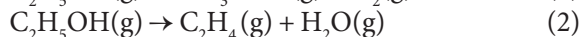
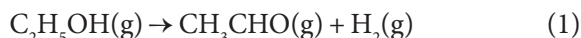


**Figura 2.** (a) Procesul de fabricare a structurilor de senzori în baza peliculelor columnare de ZnO și prezentarea lor pe etape majore. (b) Procesul de funcționalizare cu nanoparticule de PdO/PdO<sub>2</sub>. Reprintat din Ref. [33, 34, 35].

unde  $k$  este constanta lui Boltzmann, iar  $T$  – temperatura absolută [8]. Rezultatele obținute pot fi de o mare importanță în vederea utilizării tratamentului termic rapid pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale.

Ameliorarea în continuare a proprietăților senzoriale ale peliculelor columnare de ZnO:Fe s-a obținut prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule parțial oxidate de Ag (AgO/Ag) [33]. Prin metoda de depunere a nanoparticulelor, deja descrisă, a putut fi obținută o distribuție excelentă cu o densitate de  $\sim 0,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  și cu diametrul de  $\sim 7\text{-}10 \text{ nm}$ . Astfel, răspunsul s-a mărit la  $S \approx 63$  pentru 20 ppm de etanol la temperatura de operare de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  și o limită de detecție teoretică de  $\sim 0,35 \text{ ppm}$ , fără a micșora selectivitatea la vaporii de etanol [33]. Pentru comparare, răspunsul la 20 ppm de etanol pentru peliculele nefuncționalizate este de  $S \approx 15$ . Selectivitatea înaltă la vaporii de etanol față de gazul de hidrogen și metan a fost demonstrată pe cale experimentală, și anume prin introducerea în camera de test a 20 ppm de etanol vaporii, urmată de introducerea pe rând a unor concentrații mult mai mari de hidrogen și metan (1000 ppm) [33]. La introducerea hidrogenului și metanului nu s-a observat o deviere esențială a răspunsului, demonstrându-se selectivitatea excelentă la temperatura de operare de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [33]. Proprietățile îmbunătățite au fost lămurite în baza proprietăților catalitice excelente ale nanoparticulelor de AgO/Ag de a accelera reacțiile implicate în procesul de răspuns și recuperare [33].

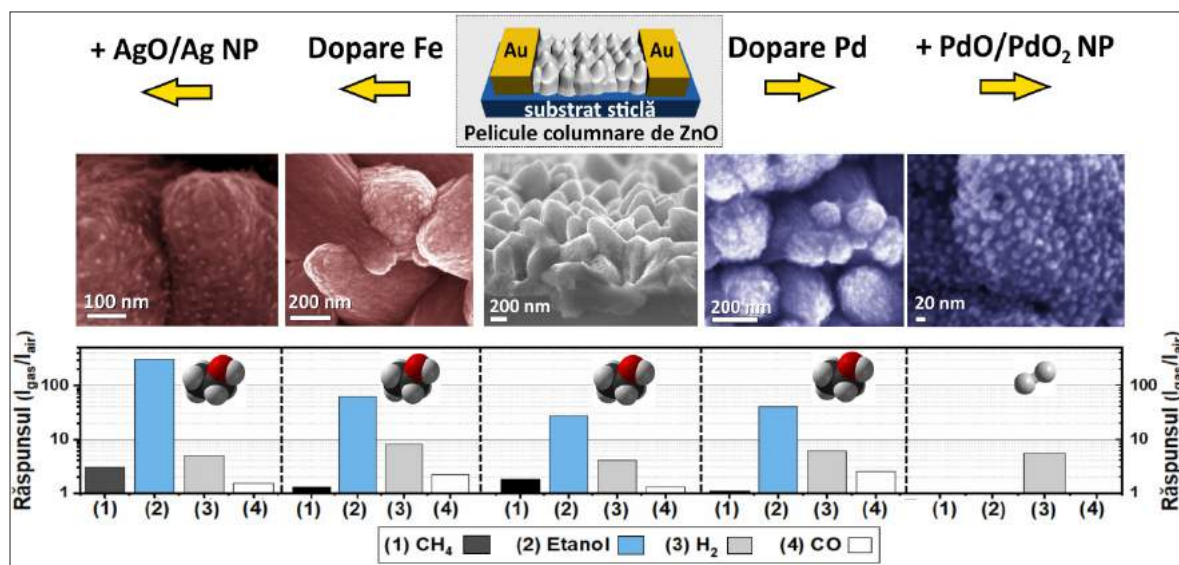
Pentru a confirma datele experimentale obținute, au fost efectuate calcule teoretice de tip DFT. Simulările mecanice cuantice au arătat că grupurile de oxizi de metale de tranziție modifică proprietățile chimice ale suprafeței (10-10) oxidului de zinc dopat, ceea ce conduce la îmbunătățirea sensibilității acestora la vaporii de etanol [33]. Folosind argumente termodinamice, s-a investigat doparea substituțională cu Fe a ionilor Zn simetric diferiți expuși la suprafață. Suprafața dopată cea mai favorabilă din punct de vedere energetic a fost decorată cu nanoparticule de  $(\text{AgO})_m$  de diverse dimensiuni ( $1 \leq m \leq 6$ ), care au fost amplasate în poziții relativ diferite față de atomul de Fe [33]. Lucrul de ieșire al electronilor simulat explică tendințele de reactivitate ale modelelor de suprafață, în timp ce imaginile de scanare ale microscopiei de tunelare sunt în concordanță cu datele experimentale atunci când grupul  $(\text{AgO})_m$  este plasat peste dopant [33]. Interfața formată între substrat și nanoparticule este esențială pentru a permite conversia etanolului în etanal, sugerând că dehidrogenarea joacă un rol cheie în detectarea vaporilor de etanol (Ec. 1), în comparație cu dehidratarea (Ec. 2) [33].



În continuare, cercetările au demonstrat că funcționalizarea suprafeței peliculelor columnare de ZnO cu nanoparticule de PdO/PdO<sub>2</sub> (diametrul de 5-15 nm și o densitate înaltă de  $\sim 1,7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) este mai eficientă pentru mărirea răspunsului la gazul de hidrogen în comparație cu doparea cu Pd [34]. În timp ce peliculele columnare au arătat un răspuns slab la gazul de H<sub>2</sub>, probele funcționalizate au demonstrat o selectivitate excelentă în regiunea temperaturii de operare de la 25 la  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  și un răspuns de la 17 la 45 pentru 1000 ppm de H<sub>2</sub>, respectiv [34]. Astfel, a fost demonstrată posibilitatea de operare chiar și la temperatura camerei a peliculelor columnare. Totuși, în cazul operării la temperatura camerei s-a observat o recuperare îndelungată ( $> 500 \text{ s}$ ), ceea ce nu este favorabil pentru aplicațiile practice în timp real. Recuperarea de lungă durată a fost soluționată prin metoda de autoîncălzire a peliculelor columnare, și anume prin aplicarea tensiunii de alimentare de până la 50 V, menținând o putere de consum relativ mică de  $\sim 600 \text{ } \mu\text{W}$ , fără a folosi microîncălzitoare. Astfel, timpul de recuperare a scăzut de la valori  $> 500 \text{ s}$  la  $\sim 90 \text{ s}$  [34].

Modificarea în selectivitate prin funcționalizarea cu nanoparticule de oxid de paladiu mixt PdO/PdO<sub>2</sub> ale peliculelor columnare de ZnO:Pd de la vaporii de etanol la gazul de hidrogen a fost explicată prin sensibilizarea chimică și electrică a nanoparticulelor. Mecanismul propus a fost divizat în două părți în funcție de temperatura de operare. Sensibilizarea electrică reiese din formarea barierelor Schottky la interfața PdO/ZnO:Pd [36]. PdO este un oxid de tip- $p$  cu lățimea benzii interzise de  $\sim 2,2 \text{ eV}$ , cu o stabilitate termică înaltă, cunoscut drept un acceptor puternic de electroni [36]. Astfel, regiunile epuizate de sarcini de la interfață vor conduce la îngustarea adițională a canalului de conducție al policristalelor de ZnO:Pd și, respectiv, la un răspuns mai mare la gaz [36].

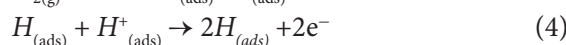
Sensibilizarea chimică reiese din proprietățile catalitice excelente ale metalelor nobile de a oxida gazele reducătoare ( $2\text{O}^- + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ). Datorită prezenței nanoparticulelor de PdO, mai multe specii de oxigen se vor adsorbi în urma efectului de „spillover” [34]. Aceasta s-a observat de asemenea și în rezultatele cercetărilor XPS [34]. Pd și/sau PdO se dovedește a fi un catalizator de disociere a oxigenului mult mai eficient decât ZnO, mai ales la temperaturi joase de operare [17, 37], ceea ce explică selectivitatea excelentă la gazul de hidrogen [38]. PdO de asemenea se arată a fi un material senzorial bun de H<sub>2</sub>, mecanismul său de sesizare depinzând de temperatura de operare [39]. De exemplu, Chiang ș. a. au observat că la introducerea gazului de H<sub>2</sub> la tempera-



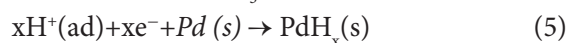
**Figura 3.** Peliculele columnare de ZnO pure în secțiune transversală (centru), dopate (cu Fe, stânga, și cu Pd, dreapta) și funcționalizate cu nanopuncte (din AgO/Ag, dreapta, și din PdO/PdO<sub>2</sub>, stânga) cu imaginile SEM respective și răspunsul/selectivitatea la gaze.

turi de operare mai mari de 100 °C, PdO se reduce la Pd ( $\text{PdO} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_{2(\text{g})}$ ) [39], ceea ce poate diminua semnificativ rezistența și, respectiv, crește răspunsul senzorului [39]. La temperaturi mai înalte, disocierea oxigenului joacă un rol dominant deoarece este un proces activat termic [40].

La temperaturi mai mici de 50 °C, sensibilizarea chimică se atribuie în general la disocierea moleculelor de hidrogen pe suprafața nanoparticulelor de PdO în specii atomice cu o reactivitate mai înaltă [38]:



Prin urmare, densitatea nanoparticulelor de PdO pe suprafața ZnO este critică [34]. Speciile atomice de hidrogen ( $\text{H}^+$ ) prin reacția cu nanoparticulele de PdO și PdO<sub>2</sub> vor forma hidrura de paladiu ( $\text{PdH}_x$ ) cu un lucru de ieșire al electronilor mai mic în comparație cu Pd sau PdO, ceea ce a fost demonstrat experimental prin măsurările spectrului XPS al nanostructurilor de WO<sub>3</sub> funcționalizat cu PdO [38]:



Formarea hidrurii  $\text{PdH}_x$  facilitează transferul purtătorilor de sarcină de la nanoparticule la ZnO și reduc esențial lățimea regiunii epuizate de electroni, ceea ce de asemenea mărește răspunsul la gazul de hidrogen și selectivitatea [34, 38].

Prezența fazei de PdO<sub>2</sub> reprezintă un factor important pentru mărirea răspunsului la hidrogen. PdO<sub>2</sub> este o fază metastabilă, iar stabilizarea Pd<sup>4+</sup> poate fi influențată de diferiți factori, precum prezența ZnO.

Menționăm că în literatură nu sunt date despre stabilitatea fazei de PdO<sub>2</sub> de pe suprafața structurilor de ZnO. Totuși, rezultatele lui Senftle ș. a. atestă că Pd<sup>4+</sup> de la suprafața Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>8</sub> poate oferi o barieră energetică de activare mai mică pentru descompunerea metanului în comparație cu stările de Pd<sup>2+</sup>, în special la temperaturi de operare joase [41]. Astfel, putem presupune că prezența PdO<sub>2</sub> poate accelera disocierea moleculelor de H<sub>2</sub> la temperaturi de operare relativ joase.

Pentru a generaliza unele rezultate obținute în baza peliculelor columnare de ZnO a fost elaborată figura 3. Aceasta prezintă imaginile SEM și selectivitatea peliculelor columnare în baza ZnO cercetate de echipa Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori. După cum se poate observa, prin doparea cu Fe și funcționalizarea ulterioară cu nanoparticule parțial oxidate de Ag (AgO/Ag) a peliculelor columnare de ZnO, este posibil de mărit esențial răspunsul și sensibilitatea la vaporii de etanol. În cazul dopării cu Pd și funcționalizării ulterioare cu nanoparticule de PdO/PdO<sub>2</sub> este posibil de modificat esențial selectivitatea de la vaporii de etanol la gazul de hidrogen, obținând un răspuns selectiv chiar și la temperatura camerei.

### 3. PELICULE COLUMNARE DE OXIZI DE CUPRU

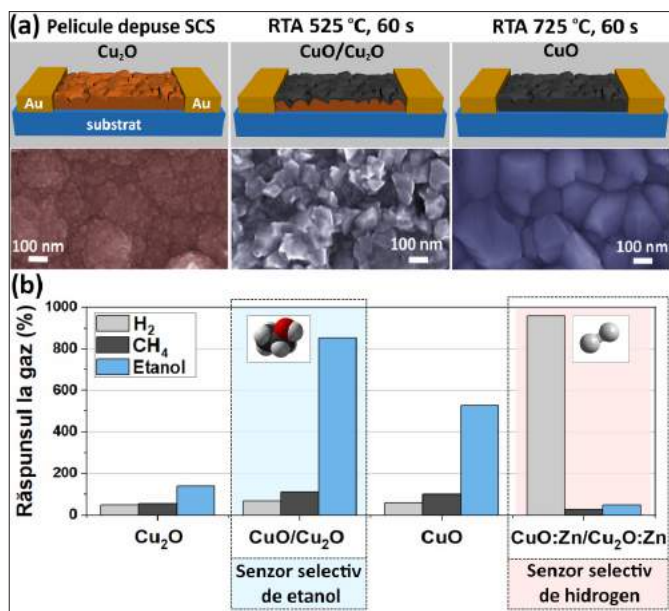
Oxizii de cupru sunt semiconductori cu o conductibilitate electrică de tip-*p* având proprietăți electrice și optice unice [12, 24, 42]. Printre avantajele dintre cele mai importante se numără oxidarea și reducerea oxizilor la temperaturi relativ joase [43]. În consecință, se pot obține heterojuncțiuni de CuO/Cu<sub>2</sub>O cu arii largi

[11, 42]. Principiul dat a fost folosit pentru elaborarea structurilor în bază de pelicule nanostructurate de oxizi de cupru cu proprietăți senzoriale superioare celor în baza nano- și microstructurilor de CuO sau Cu<sub>2</sub>O [11, 24, 42]. Peliculele nanostructurate de oxizi de cupru, precum și cele dopate cu Zn de asemenea au fost depuse prin metoda SCS [11, 24, 42]. În urma cercetării detaliate a peliculelor depuse, s-a observat că inițial pe substratul de sticlă cresc pelicule de Cu<sub>2</sub>O, iar prin tratamentul termic în aer are loc oxidarea în CuO ( $2Cu_2O_2 \rightarrow 4CuO$ ) [11, 24, 42]. Difuzivitatea moleculelor de oxigen și a atomilor de cupru este dependentă de temperatură conform ecuației de tip Arrhenius,  $D = D_0 e^{-Q/RT}$ , unde  $D$  este difuzivitatea,  $D_0$  – o constantă,  $Q$  – energia de activare a speciilor de difuziune și  $R$  – constanta universală a gazului ideal [38, 39]. Astfel, grosimea stratului format de CuO este dependentă de temperatura și durata tratamentului termic. Grosimile stratului de CuO ( $d_{CuO}$ ) au fost calculate teoretic conform ecuației [42, 44]:

$$d_{CuO}(t) = k_0 \exp(-Q/RT) \times t^{1/2} \quad (6)$$

unde  $t$  – timpul de tratament termic,  $k_0$  – constanta inițială de creștere a stratului de CuO.

S-a constatat că în cazul tratamentului termic rapid (RTA) la o temperatură de 525 °C timp de 60 s, grosimea stratului este de aproximativ 24 nm. Pentru a susține experimental această valoare, au fost măsurate spectrele XPS în urma pulverizării strat cu strat a suprafeței peliculelor nanostructurate [11, 24, 42]. Conform rezultatelor, spectrul tipic pentru Cu<sub>2</sub>O a început să fie detectat de XPS după pulverizarea cu Ar timp de 110 min, ceea ce corespunde unui strat de aproximativ 20-25 nm [11, 24, 42]. Grosimea respectivă este comparabilă cu lungimea Debye și astfel permite interfetei CuO/Cu<sub>2</sub>O să participe la procesul de sesizare a gazelor. Ca urmare, la suprafață se va obține un strat îmbogățit cu goluri mult mai gros. Anume din această cauză, probele cu grosimea de 20 nm a stratului extern de CuO au demonstrat cel mai mare răspuns (figura 4b) [11, 24, 42]. Mecanismul detaliat al nanoheterojonctiunilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O și influența rezistenței stratului de bază de Cu<sub>2</sub>O asupra răspunsului la vaporii de etanol este prezentat în detalii în lucrările noastre [11, 24, 42]. Astfel, s-a demonstrat că o rezistență mai mare a stratului de Cu<sub>2</sub>O poate conduce la un răspuns sporit datorită unei variații mai mari a rezistenței heterostructurilor la influența gazelor [11, 24, 42]. În cazul cercetărilor noastre, o rezistență sporită a stratului de Cu<sub>2</sub>O s-a obținut prin micșorarea grosimii până la 0,6 μm (valoarea minimă la care se poate depune un strat continuu de Cu<sub>2</sub>O prin metoda SCS) [42]. Datele teoretice au fost de asemenea susținute prin măsurările experimentale la gaze pentru diferi-



**Figura 4.** (a) Schema și imaginile SEM ale structurilor în baza peliculelor nanostructurate de Cu<sub>2</sub>O depuse SCS, Cu<sub>2</sub>O/CuO și CuO pentru senzori. (b) Răspunsul la gaze calculat pentru structurile în bază de oxizi de cupru, precum și cele din oxizi de cupru dopate cu Zn.

te grosimi ale stratului de Cu<sub>2</sub>O (de la 0,4 la 1,2 μm). În consecință, pentru prima oară s-a demonstrat posibilitatea de formare a heterojonctiunilor non-planare de CuO/Cu<sub>2</sub>O (20 nm/0,6 μm) la scară nanometrică în cazul peliculelor nanostructurate. Condițiile optime ale tratamentului termic rapid în cazul dat este de 525 °C timp de 60 s, fiind favorabile și din punct de vedere al consumului de energie.

După determinarea configurației optime a nanoheterojonctiunilor de CuO/Cu<sub>2</sub>O au urmat experiențele de dopare cu scopul de a obține o modificare în selectivitate. Astfel, în urma dopării cu Zn s-a observat o modificare în selectivitate de la vaporii de etanol la gazul de hidrogen (figura 4b) [11, 42]. Concentrația optimă de 3 wt% Zn pentru a obține un răspuns maximal a fost determinată pe cale experimentală [11, 42]. Pe lângă o modificare în selectivitate, s-a observat și o creștere în stabilitatea structurilor la valori mai mari ale umidității relative, ceea ce constituie un pas important pentru implementarea acestora în aplicații practice în timp real [11, 42]. Modificarea în selectivitate în urma dopării cu Zn a fost lămurită prin intensificarea proceselor de catalizare a oxidării moleculelor de hidrogen la suprafață, precum și inhibarea proceselor de dehidrogenare a moleculelor de etanol [11, 42]. Pentru a susține datele experimentale, au fost efectuate calcule computaționale de tip DFT [11], care au demonstrat că doparea cu Zn facilitează transferul de sarcină și deplasarea nivelului Fermi la oxidarea moleculelor de hidrogen [11].

## CONCLUZII

În lucrare este prezentată sinteza rezultatelor experimentale originale ale autorilor privind proprietățile senzoriale ale peliculelor columnare din oxizi semiconductori dopați și funcționalizați, depuse prin procesul tehnologic de creștere chimică din soluții SCS la temperaturi relativ joase ( $< 90$  °C). În cazul peliculelor columnare de ZnO a fost demonstrată posibilitatea de majorare a răspunsului la vaporii de etanol prin doparea cu 0,24 at% Fe și funcționalizarea ulterioară a suprafeței cu nanoparticule parțial oxidate de Ag (diametrul de 2-10 nm și o densitate de  $\sim 0.8 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup>). De asemenea, s-a demonstrat posibilitatea de modificare a selectivității de la vaporii de etanol la gazul de hidrogen prin doparea cu Pd (0,17 at%) și funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule de PdO/PdO<sub>2</sub> (diametrul de 5-15 nm și o densitate înaltă de  $\sim 1,7 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup>), datorită sensibilizării chimice și electrice a nanoparticulelor de PdO/PdO<sub>2</sub>. În cazul peliculelor nanostructurate de oxid de cupru s-a demonstrat că pentru a obține un răspuns maximal la vaporii de etanol este necesar de format nanoheterojuncțiuni de Cu<sub>2</sub>O/CuO. Structura optimă determinată este de 20 nm (CuO)/0,6 μm (Cu<sub>2</sub>O). Condițiile optime ale tratamentului termic rapid determinate constituie 525 °C-575 °C timp de 60 s. De asemenea, prin doparea cu Zn a astfel de nano-heterostructuri, s-a obținut o modificare în selectivitate la gazul de hidrogen. Rezultatele obținute demonstrează eficiența înaltă a metodei elaborate SCS de obținere a peliculei columnare de oxizi semiconductori dopați și funcționalizați cu proprietăți senzoriale superioare prin determinarea regimului eficient de sinteză și a tratamentului termic post-depunere.

**NOTĂ:** Lucrările au fost realizate în cadrul proiectelor STCU 5989 și 6229, proiectului instituțional inst-15.818.02.29A și proiectului pentru tineri cercetători 19.80012.50.04A, finanțate de către Guvernul R. Moldova. Cercetările au fost parțial finanțate și de Universitatea Tehnică a Moldovei, și de Universitatea din Kiel, Germania.

**MULȚUMIRI:** Subsemnatul, Oleg Lupan, dr. hab., prof. univ. la UTM, aduc sincere mulțumiri acad. Ion Tighineanu pentru coordonarea și susținerea cercetărilor științifice pe parcursul postdoctoratului în calitate de consultant al tezei de doctor habilitat, m. c. Teodor Șișianu pentru îndrumarea pe parcursul doctoratului la UTM, prof. univ., dr. Victor Șontea pentru coordonarea primelor cercetări științifice în cadrul practicii pentru Teza de licență la Facultatea de Electrofizică a UTM, selectarea și invitația insistentă de a lucra la Catedra Microelectronică și dispozitive semiconductoare a UTM în 1988.

Aduc mulțumiri Guvernului Republicii Moldova pentru acordarea Premiului Național în 2018.

## BIBLIOGRAFIE

1. Tiginyanu I.M., Lupan O., Ursaki V.V., Chow L., Enachi M., Nanostructures of Metal Oxides, In: Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2011, p. 396-479.
2. Lupan O., Chow L., ZnO Hydrogen Nanoscale Sensors, In: S. Li, J. Wu, Z.M. Wang, Y. Jiang (Eds.). Nanoscale Sensors, Springer International Publishing, Cham, 2013, p. 119-152.
3. Mishra Y.K., Modi G., Cretu V., Lupan O. et al. Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing, In: ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 14303-14316 (2015).
4. Hölken I., Neubüser G., Postica V., Lupan O., et al. Sacrificial Template Synthesis and Properties of 3D Hollow-Silicon Nano- and Microstructures, In: ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 20491-20498 (2016).
5. Tsiulyanu D., Ciobanu M. On the Influence of Surface Phenomena Upon Charge Transport in Te-Based Glassy Semiconductors, In: Phys. Status Solidi (b) 255, 1700447 (2018).
6. Gedamu D., Paulowicz I., Kaps S., Lupan O., et al. Rapid Fabrication Technique for Interpenetrated ZnO Nanotetrapod Networks for Fast UV Sensors, In: Adv. Mater. 26, 1541-1550 (2013).
7. Gröttrup J., Paulowicz I., Schuchardt A., et al. Three-dimensional flexible ceramics based on interconnected network of highly porous pure and metal alloyed ZnO tetrapods, In: Ceram. Int. 42, 8664-8676 (2016).
8. Postica V., Hölken I., Schneider V., et al. Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced UV and ultra-fast ethanol vapour sensing, In: Mater. Sci. Semic. Proc. 49, 20-33 (2016).
9. Lupan O., Chow L., Chai G., et al. Nanofabrication and characterization of ZnO nanorod arrays and branched microrods by aqueous solution route and rapid thermal processing, In: Mater. Sci. Eng. B 145, 57-66 (2007).
10. Lupan O., Chow L., Pauporté T., et al. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor, In: Sens. Actuators B 173, 772-780 (2012).
11. Cretu V., Postica V., Mishra A.K., Lupan O., et al. Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications, In: J. Mater. Chem. A 4, 6527-6539 (2016).
12. Lupan O., Postica V., Cretu V., et al. Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications, In: Phys. Status Solidi RRL 10, 260-266 (2015).
13. Lupan O. Structuri de dimensiuni reduse în bază de oxizi: Tehnologii, proprietăți și dispozitive, Teză de doctor habilitat în tehnică, Chișinău (2011), 335 p.
14. Lupan O., Postica V., Ababii N., et al. Influence of CuO nanostructures morphology on hydrogen gas sensing performances, In: Microelectron. Eng. 164, 63-70 (2016).

15. Wang Z. L. Nanostructures of zinc oxide, In: *Mater. Today* 7, 26-33 (2004).
16. Kim H.-J., Lee J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, In: *Sens. Actuators B* 192, 607-627 (2014).
17. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors, In: *Sens. Actuators B* 5, 7-19 (1991).
18. Chai, G.Y., Chow L., Lupan O., et al. Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV photodetector, In: *Solid State Sci.* 13, 1205-1210 (2011).
19. Ruiz A.M., Saka, G., Cornet A., et al. Cr-doped TiO<sub>2</sub> gas sensor for exhaust NO<sub>2</sub> monitoring, In: *Sens. Actuators B* 93, 509-518 (2003).
20. Lao C.S., Park M.-C., Kuang Q., et al. Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-Functionalization, In: *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12096-12097 (2007).
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: *Sens. Actuators B* 222, 249-256 (2016).
22. Postica V., Gröttrup J., Adelung R., Lupan O., Mishra Y., et al. Multifunctional Materials: A Case Study of the Effects of Metal Doping on ZnO Tetrapods with Bismuth and Tin Oxides, In: *Adv. Funct. Mater.* 27, 1604676 (2017).
23. Lupan, O., Postica V., Gröttrup, J., et al. Hybridization of Zinc Oxide Tetrapods for Selective Gas Sensing Applications, In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 4084-4099 (2017).
24. Lupan O., Cretu V., Postica V., et al. Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases, In: *Sens. Actuators B* 224, 434-448 (2016).
25. Lupan O., Chow L., Shishiyanu S., et al. Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications, In: *Mater. Res. Bull.* 44, 63-69 (2009).
26. 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* 516, 3338-3345 (2008).
27. Qu J., Ge Y., Zu B., et al. Transition-Metal-Doped p-Type ZnO Nanoparticle-Based Sensory Array for Instant Discrimination of Explosive Vapors, In: *Small* 12, 1369-1377 (2016).
28. Lupan O., Shishiyanu S., Ursaki V., Sontea V. et al. Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications, In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 1417-1422 (2009).
29. Chai G.Y., Lupan O., Rusu E.V., et al. Functionalized individual ZnO microwire for natural gas detection, In: *Sens. Actuators A* 176, 64-71 (2012).
30. Miller D.R., Akbar S.A., Morris P.A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review, In: *Sens. Actuators B* 204, 250-272 (2014).
31. Haberland H., Karrais M., Mall M., Thurner, Y. Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study, In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 3266-3271 (1992).
32. Solař P., Polonskyi O., Olbricht A., et al. Single-step generation of metal-plasma polymer multicore@shell nanoparticles from the gas phase, In: *Sci. Rep.* 7, 8514 (2017).
33. Postica V., Vahl A., Strobel J., Lupan O. et al. Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compounds sensing: Experiments and theory, In: *Journal of Materials Chemistry A* 6, 23669-23682 (2018).
34. Lupan O., Postica V., Hoppe M., et al. PdO/PdO<sub>2</sub> functionalized ZnO:Pd films for lower operating temperature H<sub>2</sub> gas sensing, In: *Nanoscale* 10, 14107-14127 (2018).
35. Postica V., Vahl A., Lupan O. et al. Enhancement in UV sensing properties of ZnO:Ag nanostructured films by surface functionalization with noble metallic and bimetallic In: *Journal of Engineering Science*, 25(3), 41-51, DOI:10.5281/zenodo.2557280 (2018).
36. Acharyya D., Huang K.Y., Chattopadhyay P.P., et al. Hybrid 3D structures of ZnO nanoflowers and PdO nanoparticles as a highly selective methanol sensor, In: *Analyst* 141, 2977-2989 (2016).
37. Kolmakov A., Klenov D.O., Lilach Y., et al. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles, In: *Nano Letters* 5, 667-673 (2005).
38. Annanouch F.E., Haddi Z., Ling M., et al. Aerosol-Assisted CVD-Grown PdO Nanoparticle-Decorated Tungsten Oxide Nanoneedles Extremely Sensitive and Selective to Hydrogen, In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 8, 10413-10421 (2016).
39. Young Tack L., Jun Min L., Yeon Ju K., et al. Hydrogen gas sensing properties of PdO thin films with nano-sized cracks, In: *Nanotechnology* 21, 165503 (2010).
40. 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* 84, 258-264 (2002).
41. Senftle T.P., van Duin A.C.T., Janik M.J. Role of Site Stability in Methane Activation on Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>8</sub> Surfaces, In: *ACS Catalysis* 5, 6187-6199 (2015).
42. Lupan O., Cretu V., Postica V., et al. Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors, In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 230, 832-843 (2016).
43. Rodriguez J.A., Kim J.Y., Hanson J.C., et al. Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: In Situ Time-Resolved XRD Studies, In: *Catalysis Letters* 85, 247-254 (2003).
44. Ramirez M., Henneken L., Virtanen S. Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder, In: *Applied Surface Science* 257, 6481-6488 (2011).