

Rezumat

al raportului științific final pe Proiectul ”Sinteza și integrarea localizată a nanostructurilor de oxizi semiconductori pentru aplicații de detectare a gazelor și biomedicale”, cifrul Proiectului 17.80013.5007.09/6229STCU, directorul proiectului dr. hab. Oleg LUPAN

În proiectul ”Sinteza și integrarea localizată a nanostructurilor de oxizi semiconductori pentru aplicații de detectare a gazelor și biomedicale” s-a cercetat obținerea și caracterizarea nanomaterialelor noi funcționale, precum și utilizarea reală a acestora în calitate de senzori cu tangențe de aplicații în domeniul medical și chimic. A fost elaborat un procedeu de creștere controlată și localizată a nanostructurilor oxizilor semiconductori în rețele poroase pentru fabricarea mai eficientă a senzorilor de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 și H_2 cu sensibilitate sporită, selectivitate, fiabilitate și rapiditate înaltă. A fost dezvoltat un procedeu cost-eficient de creștere, dopare și funcționalizare cu metale nobile a semiconducturilor oxizi nanostructurați ca nanomateriale libere sau atașați la substraturi reducând numărul etapelor tehnologice, excluzând etapa de separare a structurilor de substrat. Au fost cercetate sensibilitățile și selectivitățile tuturor materialelor elaborate, ulterior integrare în prototipuri de dispozitive funcționale pentru aplicații senzoriale și biomedicale (în special pentru H_2 , CO/CO_2 , CH_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ acetonă, alcool respirabil și analit biologic), în particular prin simultaneitatea dopării și funcționalizării în același procedeu tehnologic de creștere chimică sau electrochimică la temperaturi relativ reduse, sub 95°C . Rezultatele obținute evidențiază importanța dopării cu fier a nanocolumnarelor din ZnO sintetizate prin metoda chimică la temperaturi $<95^\circ\text{C}$ pentru îmbunătățirea proprietăților senzoriale către $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, iar prin funcționalizarea suprafeței cu nanoparticule parțial oxidate de AgO/Ag (6–10 nm) a fost obținută îmbunătățirea proprietăților senzoriale ale structurilor nanocolumnare de AgO/Ag/ZnO:Fe și selectivitate. Astfel, sensibilitatea a fost mărită la 4.9 %/ppm pentru temperatura de operare de 300°C , precum și o limită de detecție teoretică de ~ 0.3 ppm, fără a scădea selectivitatea la vaporii de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Performanțele îmbunătățite au fost lămurite în baza proprietăților catalitice excelente ale nanoparticulelor AgO/Ag de a accelera reacțiile implicate în procesul de răspuns și recuperare. A fost demonstrat că funcționalizarea nanocolumnarelor de ZnO și ZnO:Pd cu nanoparticule de PdO/PdO₂ (de 5 – 15 nm) este mai eficientă pentru mărirea răspunsului la H_2 gaz comparativ cu doparea cu Pd. Eșantioanele funcționalizate au demonstrat o selectivitate excelentă la temperatura $25\text{--}200^\circ\text{C}$ cu sensibilitatea 0.08 - 0.098%/ppm. În cazul operării la temperatura camerei, recuperarea de lungă durată a fost soluționată prin autoîncălzire a materialului menținând o putere de consum mică de ~ 600 μW .

Rețelele 3-D hibride ultra-poroase în baza ZnO și Bi₂O₃ (20:1) formând structuri de tip miez (ZnO)-înveliș (@Bi₂O₃) a demonstrat răspuns de tip-p selectiv la gazul de H_2 ($S_{\text{H}_2} \sim 7\%$ /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 crează regiunea îmbogățită de goluri. Selectivitatea a fost atribuită proprietății structurilor de Bi₂O₃ de a detecta în mod selectiv gazul de hidrogen.

Formarea rețelelor 3-D hibride ultra-poroase în baza ZnO-T și microparticulelor de Zn₂SnO₄ (30:1) formând heterojuncțiuni multiple a demonstrat o modificare în selectivitate la gazul de CO (~28 %/ppm) la temperatura de operare de 275°C. Modificarea în selectivitate a fost atribuită formării heterojuncțiunilor de Zn₂SnO₄/ZnO-T înalt senzitive la CO, și care măresc numărul de bariere de potențial în rețea, și respectiv sensibilitatea rețelelor.

Integrarea nanofirelor individuale de ZnO cu diferite diametre (700 - 30 nm) a demonstrat influența critică a diametrului asupra proprietăților senzoriale la temperatura camerei în cazul detectării NH₃. Astfel s-a observat o creștere a răspunsului de la 1.2 la 170 prin micșorarea diametrului de la 700 la 30 nm. Influența concentrației nominale a Pd în Pd/ZnO nanofir individual asupra răspunsului la H₂ a fost studiată în detaliu și propus un mecanism corespunzător, nanofirul cu diametrul de 160 nm demonstrează un răspuns ultra-înalt.

Formarea rețelelor hibride ultra-poroase în baza ZnO-3-D și nano- și microparticulelor de Fe₂O₃ (20:1) și CuO (20:1) a demonstrat modificarea selectivității la vaporii de etanol. În cazul ZnO@Fe₂O₃ răspunsul este de $S_{\text{etanol}} \sim 1.2$ %/ppm la temperatura de operare de 250°C, iar pentru ZnO@CuO răspunsul este de $S_{\text{etanol}} \sim 3.3$ %/ppm la temperatura de operare de 350°C. Modificarea selectivității a fost atribuită proprietăților catalitice excelente a oxizilor de fier și cupru de a oxida moleculele de etanol. Pentru prima dată au fost fabricați nanosenzori în baza unei singure și două structuri 3-D individuale interconectate de ZnO:Fe, precum și în baza unei structuri individuale de Fe₂O₃/ZnO:Fe. S-a demonstrat influența esențială a joncțiunilor pentru fabricarea dispozitivelor cu performanțe înalte, precum și importanța funcționalizării structurilor individuale pentru îmbunătățirea esențială a proprietăților în baza efectelor catalitice.

În premieră au fost măsurate caracteristicile și selectivitatea nanofirelor de Fe₂O₃/Fe₃O₄ de 20-30 nm individuale și obținuți factori de selectivitate pentru acetonă la 20 °C față de etanol de 3, H₂ de 6, astfel nanosenzorii elaborați au o selectivitate mai bună la vaporii de acetonă, la fel ca în cazul rețelelor de Cu₂OCuO/Fe₂O₃, Fe₃O₄/FeO și Fe₂O₃/Fe₃O₄ crescute localizat în proiect. Au fost investigate mai multe nanodispozitive pe baza unui singur nanofir cu diametre diferite, obținând pentru cel mai mic diametru ≈25 nm a nanofirului răspunsul de ≈25 până la 100 ppm de acetonă și o limită de detectare foarte mică de 20 ppb. Nanotehnologia elaborată de creștere localizată prin oxidarea termică la temperaturi relativ joase (250-425°C) în aer a rețelelor de nanofire din oxid de fier/cupru poate fi extinsă și pentru alte nanomateriale semiconductoare. Au fost elaborate micro-încălzitoare pentru acești senzori, de asemenea au fost proiectate și asamblate circuite portabile de dirijare cu prototipurile de senzori-dispozitive funcționale utilizând senzorii și nanosenzorii elaborați și cercetați în acest proiect. Toate rezultatele au fost publicate în 41 lucrări științifice, inclusiv 12 articole în reviste internaționale cu impact factor mare, precum și protejate prin 2 brevete de invenție la tema proiectului dat.