



**Universitatea Tehnică a Moldovei**

**ELABORAREA ȘI CERCETAREA  
NANOSTRUCTURILOR  
OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu PENTRU  
SENZORI DE  
COMPUȘI ORGANICI VOLATILI**

**Masterand: Lupanciuc Liviu**

**Conducător: Lupan Oleg**

**dr. hab., prof. univ.**

**Chișinău - 2019**

Ministerul Educației Culturii și Cercetării

Universitatea Tehnică a Moldovei

Programul de masterat „Inginerie Biomedicală”



Co-funded by the  
Tempus Programme  
of the European Union

Cu suportul proiectului TEMPUS Inițiativa Tempus Educație în  
Inginerie Biomedicală în Aria de Vecinătate Estică (BME-ENA)



Admis la susținere  
Șef department MIB:  
prof.univ.dr. Șontea Victor

„10” 01 2019

**ELABORAREA ȘI CERCETAREA  
NANOSTRUCTURILOR  
OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu PENTRU SENZORI DE  
COMPUȘI ORGANICI VOLATILI**  
Teză de master

Masterand: Lupan Liviu (Lupanciuc Liviu)

Conducător: Lupan Oleg (Lupan Oleg)

Chișinău – 2019

### Declarație de onestitate

Subscrisorul, Lupanaru Liviu, declar pe proprie răspundere că lucrarea de față este rezultatul muncii mele, pe baza propriilor cercetări și pe baza informațiilor obținute din surse care au fost citate și indicate, conform normelor etice, în note și în bibliografie.

Declar, că lucrarea nu a fost prezentată sub această formă la nici o instituție de învățământ superior în vederea obținerii unui grad sau titlu științific sau didactic.

Semnătura autorului, Lupanaru

## ADNOTARE

la teza de master cu tema “**Elaborarea și cercetarea nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu pentru senzori de compuși organici volatili**”,

Teza cuprinde introducerea, patru capitole, concluzii, bibliografia 44 titluri, 66 pagini text de bază, inclusiv 60 figuri și 1 tabele.

**Cuvinte cheie:** oxizi micști de FeO:CuO, nanostructuri de FeO:CuO, tratament termic, compuși organic volatili, etanol, 2-propanol, senzor, S.E.M, XRD, Micro-Raman.

**Domeniul de cercetare:** îl constituie aspectele teoretice și practice de obținere a nanostructurilor în calitate de senzori de COV a oxizilor micști de FeO:CuO.

**Scopul lucrării:** constă în elaborarea și cercetarea nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu pentru senzori de compuși organici volatili.

**Metodologia cercetării științifice:** se bazează pe proprietățile fizice și chimice exclusive a oxizilor micști de FeO-CuO și pe proprietățile catalitice și reactivitatea majoră a nanostructurilor din oxizi de Fe-Cu ce permit detectarea compușilor organici volatili.

**Noutatea și originalitatea:** oxizii de Fe-Cu nu sînt așa de populari ca oxizii de SnO<sub>2</sub> sau ZnO. Deci crearea nanostructurilor pe baza oxizilor de Fe-Cu este o idee nouă și originală. Procesul tehnologic utilizat în teza de master nu este costisitor și este ușor de reprodus, fără mari eforturi se poate de realizat producția în masă a nanostructurilor. Este nevoie de dispozitive portabile care vor fi sensibile la COV, fiindcă emisiile de COV sunt reglementate prin lege. În rezultat agenții economici for putea monitoriza și controla emisiile COV în atmosferă.

**Semnificația teoretică:** studierea unor oxizi ce nu sunt atît de populari, crearea nanostructurilor pe baza oxizilor micști de Fe-Cu.

**Valoarea aplicativă a lucrării:** Elaborare unei tehnologii ieftine de crearea a nanostructurilor din oxizi micști Fe-Cu. Crearea dispozitivelor portabile de înregistrate a emisiilor COV în atmosferă de către agenții economici sau persoane fizice pentru a avea un mediu mai ecologic.

## ANNOTATION

the master thesis with the theme :**Preparation and investigation of nanostructured Fe-Cu mixed oxides for volatile organic compound sensors**

This Thesis Project contains 66 pages of engineering analysis notes, 1 tables, 60 images, bibliography 44 titles. The structure of the project is constituted by the introduction, three chapters, conclusion and list of references.

**Keywords:** FeO:CuO oxides, FeO:CuO nanostructures, thermal treatment, volatile organic compounds, ethanol, 2-propanol, sensor, S.E.M, XRD, Micro-Raman.

**Field of research:** the theoretical and practical aspects of obtaining nanostructures as VOC sensors of FeO: CuO oxides.

**The purpose of the project:** is to elaborate and investigate Fe-Cu oxide nanostructures for volatile organic compounds sensors.

**Scientific research methodology:** based on the exclusive physical and chemical properties of FeO-CuO oxides and on the catalytic properties and major reactivity of Fe-Cu oxide nanostructures to detect volatile organic compounds.

**Novelty and originality:** Fe-Cu oxides are not as popular as SnO<sub>2</sub> or ZnO oxides. So creating nanostructures based on Fe-Cu oxides is a new and original idea. The technological process used in the master thesis is feasible and easy to reproduce, but massive production of nanostructures can not be achieved. There is a need for portable devices that will be sensitive to VOC compounds because VOC emissions are regulated by law. Also, the economic agents are able to monitor and control the VOC emissions in the atmosphere.

**Theoretical significance:** studying oxides that are not so popular, creating nanostructures based on Fe-Cu small oxides.

**Applied value of the project:** Elaboration of a cheap technology for the creation of Fe-Cu small oxide oxides. Creating portable VOC emission recording devices in the atmosphere by businesses or individuals to create a greener environment

## CUPRINS

<b>ABREVIERI</b> .....	2
<b>INTRODUCERE</b> .....	3-5

# **I. ANALIZA CERCETĂRILOR ACTUALE ÎN DOMENIUL OXIZILOR DE Cu ȘI Fe ȘI OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI.**

## **1.1. ANALIZA CERCETĂRILOR ACTUALE ÎN DOMENIUL OXIZILOR DE Cu PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI.**

1.1.1. Tipurile de oxid de Cu. ....	6
1.1.2. Proprietățile fizice, electrice, optice ale oxidului de Cu.....	8
1.1.3. Oxid de Cu în calitate de material pentru senzor de compuși organici volatili.....	9
1.1.4. Sinteza nanofirelor prin procesarea termică convențională pentru senzorii de compuși organici volatili în baza oxidului de Cu	10
1.1.5. Metodă de sinteză prin procesarea termică convențională și termică rapidă a senzorilor de compuși organici volatili cu performanțe în baza nanocristalelor de oxid de Cu în faze mixte	12
1.1.6. Metoda sintezei chimice din soluție pentru obținerea nanocristalitelor de CuO:Ag pentru aplicații în senzori de gaze.....	17

## **1.2. ANALIZA CERCETĂRILOR ACTUALE ÎN DOMENIUL OXIZILOR DE Fe PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI**

1.2.1. Metode chimice de obținere a FeO și metode chimice de obținere a FeO din Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22
1.2.2. Sinteza nanostructurilor de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cu proprietăți senzoriale la compuși organici volatili /nanocompozitul redus de oxid de grafen depus prin metoda pulverizării	23
1.2.3. Sinteza nanoparticulelor prin metoda tratamentului termic în sobă de oxid de fier pentru senzorii de gaz.....	26
1.2.4. Metoda chimică de obținere a senzorilor de compuși organici volatili din nanopulbere de oxid de fier și nanotuburi de carbon sensibil la acetone.....	28

## **1.3. ANALIZA CERCETĂRILOR ACTUALE ÎN DOMENIUL OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI.**

1.3.1. Prepararea nanocompozitelor subțiri pe bază de Cu și Fe prin pulverizare radio-frecvență și creșterea nanocompozitelor de oxid de Cu și oxid de Fe prin tratament termic în aer pentru aplicații	
---	--

în detectarea compuși organici volatili  
33

1.3.2. Sinteza prin metoda tratamentului termic a oxidului de Fe dopat cu Cu în calitate de material pentru sensor de gaz.....37

## **II. CREȘTEREA NANOSTRUCTURILOR OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu**

2.1. Metoda de creștere a nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu  
39

2.2. Instalația de depunere a contactelor metalice pe substratul inițial prin evaporarea termică în vid .....41

2.3. Instalația pentru tratament termic covențional a senzorilor de compuși organici volatili.....42

2.4. Instalația de măsurare a senzorilor la compuși organici volatili  
44

2.5. Metode de analiză a proprietăților nanofirelor de oxizi micști de Cu și Fe pentru detectarea compușilor organici volatili prin analiza difractometriei de raze X  
45

2.6. Metodele de analiză morfologică a nanofirelor de oxizi micști de Cu și Fe cu ajutorul microscopului electronic cu scanare  
46

## **III. CERCETAREA NANOSTRUCTURILOR OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI**

3.1. Analiza morfologică a nanostructurilor din oxizii micști de Fe-Cu  
50

3.2. Analiza structurală rezultatelor prin spectroscopia micro-Raman.....53

3.3. Cercetarea nanostructurilor oxizilor de Cu și oxizilor micști de Fe-Cu ca senzori de compuși organici volatili  
54

## **CONCLUZII**

61

## **BIBLIOGRAFIE**

63

## **ABREVIERI**

C.O.V- Compuși organici volatili

S.E.M - Microscop electronic cu scanare

XRD - Analiză difractometrică de raze X

CuO - Oxid de cupru

FeO - oxid de fier

T.E.M - Microscopul electronic cu transmisie

Micro Raman - Spectroscopia Raman

TA - Tratament termic

RTA – Tratament termic rapid

CVA - Caracteristică Volt-Amperică

$\tau_r$ -Timpul de răspuns, s

$\tau_d$  -Timpul de recuperare, s

NWs - Nanofire



## INTRODUCERE

Compușii organici volatili sunt compuși chimici organici despre care se știe că au o presiune a vaporilor crescută, în urma acestui factor se trage concluzia că au o volatilitate ridicată. COV este orice compus organic care se caracterizează prin punctul de fierbere inițial mai mic sau egal cu 250°C, măsurat la o presiune standard de 101,3 kPa. Se știe de existența a 150 de compuși cu această proprietate, în marea majoritatea predomină hidrocarburile ce sunt compuse din 4-12 atomi de carbon (parafine, olefine, aromatice). Există o metodă ce este considerată etalon în a determina dacă un compus chimic este non-COV este de a-i compara reactivitatea cu a etanului, care are cea mai mică reactivitate din lista inițială de compuși chimici organici [3].

Sursele COV sunt de trei categorii, surse staționare: **a)** Folosirea solvenților (curățarea diverselor suprafețe, activități de tipărire, industria pielăriei și încălțăminte, laminarea lemnului și a materialului plastic, conversia cauciucului); **b)** Industria petrolieră și manipularea produselor petroliere; **c)** Industria chimică (ex. fabricarea vopselelor, lacurilor, cernelurilor și adezivilor); **d)** Surse de ardere la scară mică (ex. încălzirea locuințelor și boilere industriale mici); **e)** industria alimentară; **f)** Industria metalurgică; **h)** Gestionarea și tratarea deșeurilor; **i)** Agricultură, etc.

Surse mobile este transportul rutier. Alte surse, se are în vedere resursele naturale de producere a COV care sunt reprezentate de vegetație (copacii sunt importante surse biologice de izopren și terpen), precum și termitelile, rumegătoarele și culturile (emisiile estimate sunt de 15, 75 și respectiv 100 milioane de tone pe an) .

Sursele interioare: vaporii de COV din exterior (ca rezultat al poluării atmosferice din surse antropice); materialele de construcție, parchet și mobilă (conțin adezivi, lacuri, plastifianți, vopsele); Substanțe provenind de la ocupanții incintelor (deodorante, cosmetice, parfumuri, dezinfectanți, medicamente); Fumul de țigară; Respirația umană; Arderea tămâiei și a bețișoarelor parfumate[4][5].

Emisiile de COV au un impact negativ asupra solului, aerului, și apelor subterane. Anumiți COV intră în reacție cu oxizii de azot în atmosferă, în prezența razelor solare, astfel se formează stratul de ozon troposferic. Stratul de ozon stratosferic este foarte benefic din motiv că absoarbe razele ultraviolete ce sunt emise de soare și în așa mod oamenii, plantele și animalele sunt protejați de expunerea la radiațiile solare periculoase.

Trebuie de menționat că concentrații crescute ale ozonului troposferic pot avea impact negativ asupra culturilor agricole, caselor și clădirilor. Compușii organici volatili au efecte neplăcute pentru

om. COV vor crea disconfort și vor irita ochii, gâtul și nasul, provocând greață, pierderea coordonării mișcărilor, dureri de cap, boli ale rinichilor, ficatului, și sistemului nervos central. Anumite grupe de COV cauzează cancer și dereglări în sistemul de reproducere la om și animale. Simptomele și semnele ce indică expunerea îndelungată la COV disconfortul și iritarea nazală și faringiană, apar reacții alergice pe corp, dureri de cap, respirație devine dificilă, scăderea nivelului de colinesterază (enzimă care distruge acetilcolina prin hidroliză și este sintetizată de ficat, a cărei concentrație în sânge scade în caz de insuficiență hepatică cronică) vărsături, amețeli, greață, oboseală [4][5].

Generarea de COV este reglementată atât la nivel european prin Directiva 1999/13/EC privind reducerea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților organici în anumite activități și instalații, cât și la nivel național prin Hotărârea Guvernului nr. 699/2003 privind stabilirea unor măsuri pentru reducerea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților organici în anumite activități și instalații, cu modificările și completările ulterioare.

Aceste reglementări au ca scop prevenirea și reducerea efectelor directe sau indirecte ale emisiilor de compuși organici volatili (COV) în mediu, în special în aer, precum și ale potențialelor riscuri ale acestora pentru sănătatea umană și pentru calitatea mediului și reprezintă principalul instrument de diminuare a emisiilor industriale de COV.

Reglementările acoperă o serie largă de activități industriale în care se utilizează solvenți, cum ar fi: tipărirea, curățarea suprafețelor, acoperirea vehiculelor, curățarea uscată, producerea de încălzăminte sau de produse farmaceutice. Ele stabilesc pentru agenții economici obligația de a respecta anumite valori limită de emisie impuse sau de a aplica o schemă de reducere care oferă operatorului posibilitatea de a atinge un nivel de reducere a emisiilor, echivalent cu cel atins în cazul în care s-ar aplica valorile limită de emisie. Acest nivel echivalent se poate realiza prin substituirea produselor cu conținut ridicat de solvenți cu produse cu un conținut mai scăzut sau fără solvenți și prin trecerea la procese de producție fără solvenți [16].

**Semiconductorul** este un material a cărei conductivitatea electrică este situată între conductivitatea electrică a unui metal (exemplu:Cu) și a unui izolator (exemplu: sticla). Sub influența câmpului electric rezistivitatea semiconductorilor poate fi schimbată. În conductori metalici, fluxul de electroni va reprezenta curentul. Iar în semiconductori curentul poate fi reprezentat fie de fluxul de "goluri", fie de fluxul de electroni din structura electronică a materialului. Semiconductorii sunt pilonul de dezvoltare a electronicii moderne.

Semiconductori în calitate de senzori de gaze au fost pe larg studiați, în scopul de fi utilizați în aplicațiilor practice, cum ar fi de senzori de monitorizare a mediului înconjurător și detectoare a scurgerilor de gaz. Luînd în considerație că lucrările lui Seiyama Taguchi, care este unul din pioneri, datează din 1962, a fost depus un efort tehnologic enorm în acest domeniu, care a avut ca scop îmbunătățirea stabilității răspunsului și selectivității, să fie o tehnologie cu o reproducere ușoară și rentabilă pentru utilizarea ei în practică.

Analizînd informația de mai sus se observă că societatea este în deficit de dispozitive care vor măsura și monitoriza concentrațiile de COV în mediul înconjurător cît și în locuințe. La fel încă un argument în favoare creării acestor dispozitive este faptul că emisiile COV sunt deja reglementate prin lege. Se presupune că următorii ani statele vor investi în dispozitive care vor putea să minimize efectele nocive ale COV asupra mediului cît și asupra omului, animalelor. Din figura 1.2 se observă că oxizi de Cu și Fe au un procentaj mai mic de studiu. Luînd în considerație tot ce a fost menționat mai sus s-a definit și scopul acestei lucrări: De a prepararea și cerceta nanostructurilor oxizilor mixti de Fe-Cu pentru senzori de COV.

# I. ANALIZA CERCETĂRILOR ACTUALE ÎN DOMENIUL OXIZILOR DE Cu ȘI Fe ȘI OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Cu PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI.

## 1.1. Analiza cercetărilor actuale în domeniul oxizilor de Cu pentru senzori de compuși organici volatili.

La momentul de față au fost utilizați mai mulți oxizi semiconductori în calitate de senzori de gaze. Din anul 1962 pînă la momentul actual s-au lucrat cu oxizi de tip n așa ca  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{In}_2\text{O}_3$  iar de p tip au fost folosiți  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Dacă facem o comparație oxizii de tip p au primit mai relativ mai puțină atenție ca față de cei de tip n [27][6][7][8].

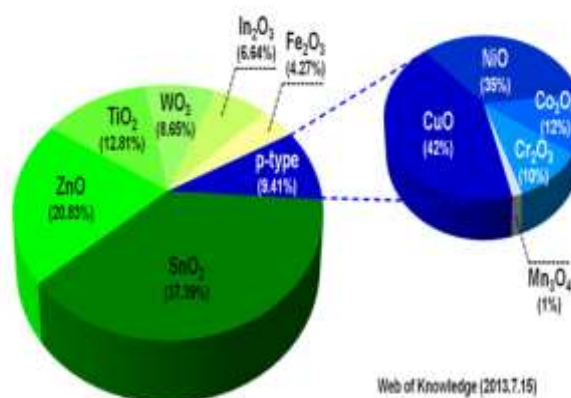


Figura 1.1. Studiul semiconductorilor de tip n și p [9].

### 1.1.1. Tipurile de oxid de Cu

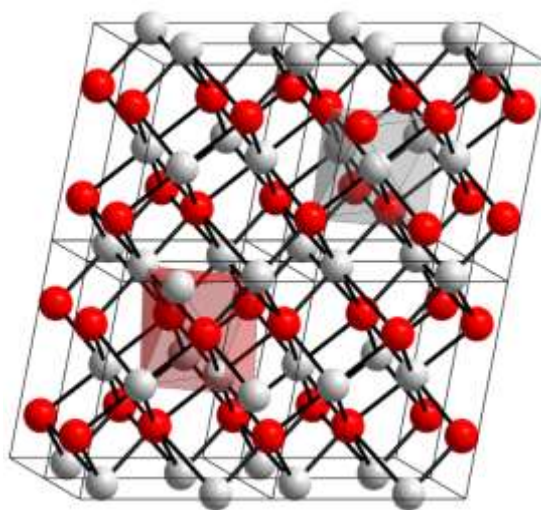
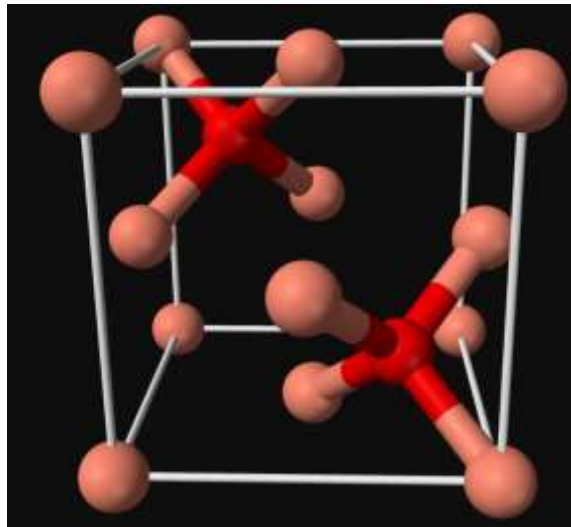


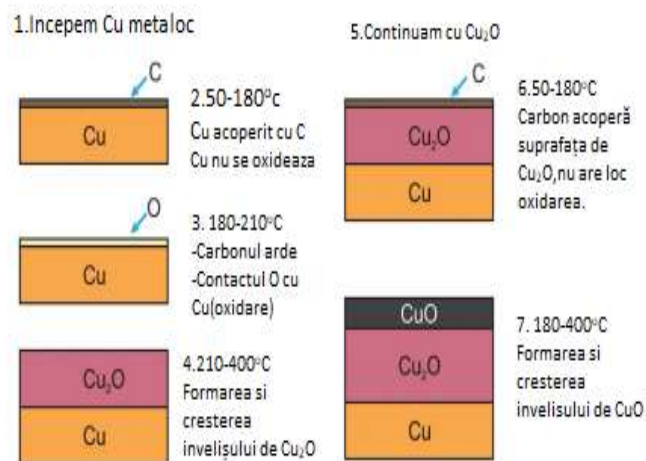
Figura 1.2. Structura cristalină a oxidului de Cu(II) [13].



**Figura 1.2.** Model bară și sferă a oxidului de Cu(I) [15].

Cu poate crea doi oxizi. Un oxid este oxidul de cupru (II) (CuO) avînd conductibilitatea electrică de tip-*p*, lățimea benzii interzise de 1.2 eV, este alcătuit din cristale de culoare neagră. Atomul de cupru este înconjurat de patru atomi de oxigen. Temperatura de topire a oxidul de cupru (II) este de 1447°C (sub presiunea O<sub>2</sub>) dar în condiții normale se disociază la temperatura de 1100°C. CuO este considerat un dielectric [13].

Al doilea oxid este oxidul de cupru (I) (Cu<sub>2</sub>O) (cuprit) este la fel unul dintre oxizii cuprului avînd conductibilitatea electrică de tip-*p*, cu lățimea benzii interzise de 2.2 eV reprezintă cristale de culoare roșie-cafenie, temperatura de topire este de 1242°C.



**Figura 1.5.** Tehnologia de obținere a Cu<sub>2</sub>O și CuO [12].

Acest oxid are un potențial de aplicații în multe domenii ca de exemplu materiale fotovoltaice, câmp de emisie, cataliză, FET-uri pe bază de oxizi metalici de tip *p* însă este studiat în calitate de oxid de

bază pentru senzorii de gaze și compuși organici volatili. Parametrii senzorilor, precum sensibilitatea, timpul de recuperare și răspuns, selectivitatea și funcționarea de lungă durată sunt dependenți de raportul suprafeței la volumul nanostructurilor, prezența porilor, mărimea cristalitelor, orientarea cristalografică și concentrația de dopare cu impurități.

Avantajul oxizilor de cupru este costul redus datorită abundenței sale în natură, rezistența chimică, simplitatea obținerii straturilor sau peliculelor, nanostructurilor – îi face extrem de atractivi pentru cercetare și diverse aplicații. Pentru utilizarea straturilor sau peliculelor de oxid de cupru în calitate de senzori de gaze este necesar să le atribuim următoarele caracteristici: viteză de reacție la aplicarea gazului, stabilitatea caracteristicilor electrice în timp, un diapazon larg de sensibilitate, selectivitate înaltă. Toate acestea se obțin combinând diferite metode de sinteză a peliculelor nanostructurate cu regimurile tehnologice corespunzătoare.

În aceeași măsură au demonstrat un potențial înalt și pentru alte aplicațiile senzoriale, în special pentru detecția vaporilor de etanol și compușilor organici volatili (VOCs), precum benzenul, acetonă și toluenul datorită proprietăților sale unice și specific senzoriale. Este cunoscut faptul că o concentrație foarte mică de impurități poate produce schimbarea radicală a proprietăților fizice ale semiconductorului oxidic [13][14].

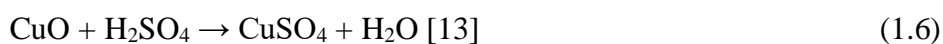
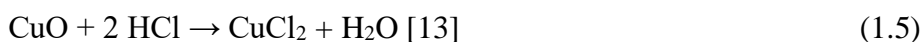
### **1.1.2. Proprietățile fizice, electrice, optice ale oxidului de Cu.**

#### **Proprietățile fizice a CuO:**

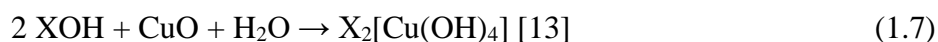
Este unul din oxizii cuprului. Este un compus anorganic. Constituit dintr-un atom de Cu oxidat maxim și un atom de oxigen. La temperatura camerei este solid de culoare neagră, solid și se topește la temperaturi mai mari decât 1200°C cu pierdere de oxigen.



Oxidul de cupru (II) este un oxid amfoter, și se dizolvă în acizi minerali, printre care se numără acidul clorhidric, acidul sulfuric sau acidul azotic pentru a forma sărurile de cupru (II) respective:



Cu bazele alcaline concentrate, oxidul de cupru (II) reacționează și formează combinații complexe specifice:



Poate fi redus la cupru metalic folosind hidrogen sau monoxid de carbon:



### **Proprietățile electrice a CuO:**

CuO (oxid de cupru), este o componentă cheie pentru superconductori de temperaturi înalte. Este un material de mare conductibilitatea electrică, Cu(cupru) la fel are și rezistivitatea scăzută. Rezistivitatea electrică la 20°C este de 0.015328 Ohm. Conductibilitatea lui electrică scade în dependența de volumul de impurități ce îl conține. Are un decalaj direct de bandă de 2eV [13].

### **1.1.3.Oxid de Cu în calitate de material pentru senzor de compuși organici volatili.**

Literatura demonstrează că heterojonțiunelor de tip *p* s-a acordat doar o mică atenție. Cele mai promițătoare material de tip *p* pentru aplicații senzoriale sunt CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care au demonstrate proprietăți senzoriale excepționale cu o detecție sigură și rapidă a astfel de gaze precum C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, și H<sub>2</sub>S.

În acest context, senzorii pe bază de nanocristale de oxid de cupru au atras o atenție deosebită datorită metodei de sinteză simplă, precum oxidarea termică în aer a foliilor de Cu, cu posibilitatea de a forma diferite morfologii, precum pelicule mezoporoase și nanostructurate, nanofire, nanobagete, nanocuburi, quasi-sfere, urchin-like micro-arhitecturi, structuri worm-like și fiber-like, și altele. Toate studiile au demonstrat un potențial promițător ale CuO și Cu<sub>2</sub>O pentru detectarea etanolului și al altor compuși volatili organici (COV).

După analizarea literaturii, apare necesitatea de a sintetiza eficient și sigur heterojonțiunile de CuO/Cu<sub>2</sub>O la scară nanometrică (10<sup>-9</sup>m). Pentru a atinge acest scop, nanotehnologiile cu tratamentul termic rapid (RTA) sau tratament termic convecțional (TA) sunt soluții excelente. La momentul

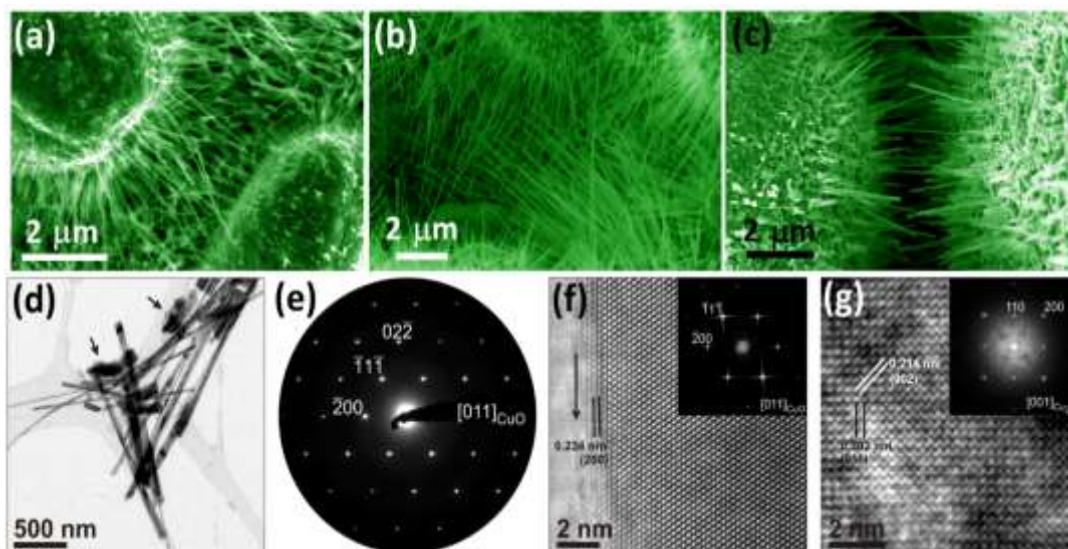
actual sunt puține rezultate raportate în privința la nanostructurilor de oxid de cupru tratate termic rapid (RTA) și tratate termic conventional (TA). În concluzie, controlul proprietăților de suprafață, interfață, și ale proprietăților senzoriale ale heterojoncțiunelor de CuO/Cu<sub>2</sub>O la scară nanometrică obținute prin procesul de RTA și TA în nanocristalele de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sunt încă slab studiate.

Procesul de controlul a mărimii cristalitelor în peliculele subțiri de oxid de cupru se folosește pentru a modifica proprietățile optice și electrice datorită efectului cuantic și a proprietăților îmbunătățite de suprafață. Studiile recente sunt indicative și demonstrează interesul sporit pentru sinteza și caracterizarea nanoparticulelor și a nanocristalitelor de *p*-type Cu<sub>2</sub>O în calitate de semiconductor oxid atractiv pentru fabricarea senzorilor, celulelor solare cu cost redus și a dispozitivelor optoelectronice. În pofida rezultatelor relevante menționate mai sus, un lucru detaliat de cercetare trebuie să fie efectuat pentru a dezvolta nanotehnologiile de sinteză oxidului de cupru de înaltă calitate cu proprietati semiconductoare. Odată cu aceasta, este important să se înțeleagă proprietățile structurale, electronice, și electrice modificate din cauza efectului de quantizare și efectelor de suprafață [10].

#### **1.1.4. Sinteza nanofirelor prin procesarea termică convențională pentru senzorii de compuși organici volatili în baza oxidului de Cu**

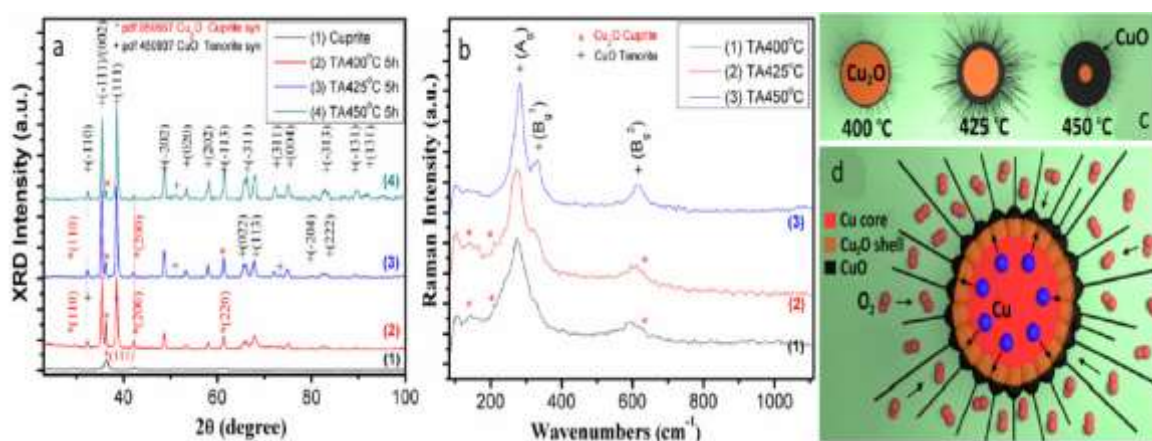
Ca material de start pentru sinteza rețelelor de nanofire de CuO s-au folosit micro-particule de Cu (99,9% de la Aldrich) cu diametrul de 5-20 μm. Ca substrat s-a folosit sticla cu contacte de Au/Cr (170 nm/10 nm, pulverizate în vacuum). Distanța între electrozi este de ≈100 μm. O picătură de etanol (50 μL) care conține micro-particule de Cu a fost plasată între contactele de Au/Cr folosind o micro-pipetă și apoi a fost uscată la 120°C folosind o placă fierbinte. Structurile rezultante au fost expuse la procesul de oxidare la temperaturile de 400, 425 și 450°C în aer timp de 5 ore într-o sobă electrică. Rata de ridicare a temperaturii a fost instalată de 40°C/min. În urma oxidării termice, structurile au fost lăsate să se răcească pînă la temperature camerei în sobă. Structurile rezultante au demonstrate o adezivitate bună la substrat și rezistă la un flux de pînă la cîțiva litri pe minută. Pentru măsurările la gaze, dispozitivele fabricate au fost plasate în apartul de măsurare [11].





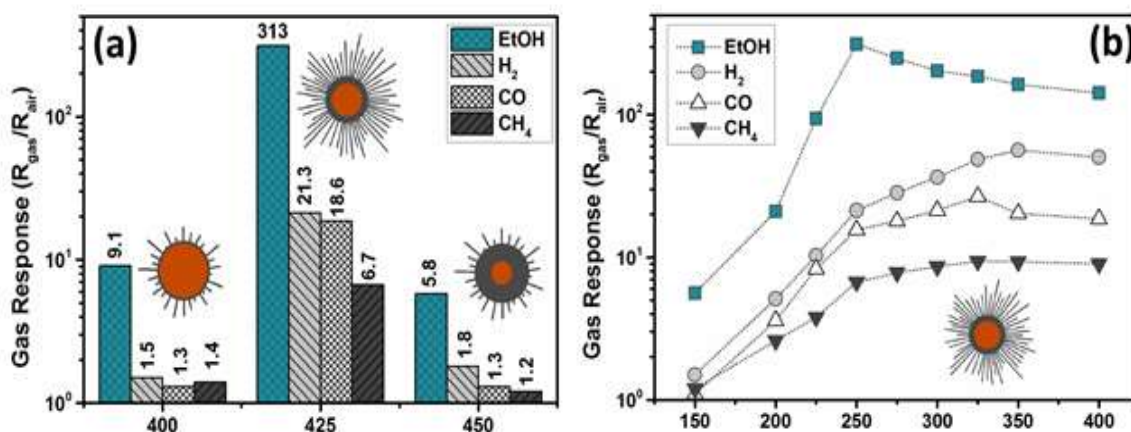
**Fig. 1.5.** Imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu oxidate la: (a) 400°C, (b) 425°C și (c) 450°C timp de 5 ore. (d) Imaginile TEM ale nanofirelor de CuO sintetizate la 425°C (e) Patternul PED, zona axei [011] al fazei de CuO și (f) micro-imaginile HRTEM respective ale nanofirului. (g) Imaginile HRTEM ale nanoparticulelor de Cu<sub>2</sub>O, vezi săgețile în (d) [11].

O problemă importantă a nanostructurilor sintetizate fără substrat este aglomerarea care a fost exclusă prin formarea morfologiei complexe (**Figura 1.5**). Micro-particulele de oxid de cupru, acoperite cu nanofire de CuO, evită aglomerarea nanofirelor și formează o rețea poroasă ceea ce intensifică procesele de difuzie-adsorbție-oxidare-desorbție al gazului de test și a moleculelor de oxigen, rezultând în proprietăți senzitorice excelente.



**Figura 1.6 (a,b)** Datele XRD și micro-Raman ale probelor oxidate la diferite temperaturi timp de 5 h, respectiv. (c) Ilustrarea schematică al structurii interne ale micro-particulelor oxidate la diferite temperaturi. (d) Mecanismul de creștere a nanofirelor de CuO bazat pe mecanismul de acumulare a stresului și difuzia ionilor de Cu [11].

**Figura 1.6.d** Demonstrează schematic structura internă ale micro-particulelor oxidate la diferite temperaturi. Acest mecanism de creștere al nanofirelor de CuO este reprezentat schematic (**figura 1.6d**) și poate fi generalizat în doi pași, și anume formarea straturilor poroase de CuO/Cu<sub>2</sub>O pe suprafața micro-particulei de Cu și creșterea nanofirelor de CuO pe nanoparticulele de CuO inițiate de difuzie a ionilor de Cu (**figura 1.6d**) [11].



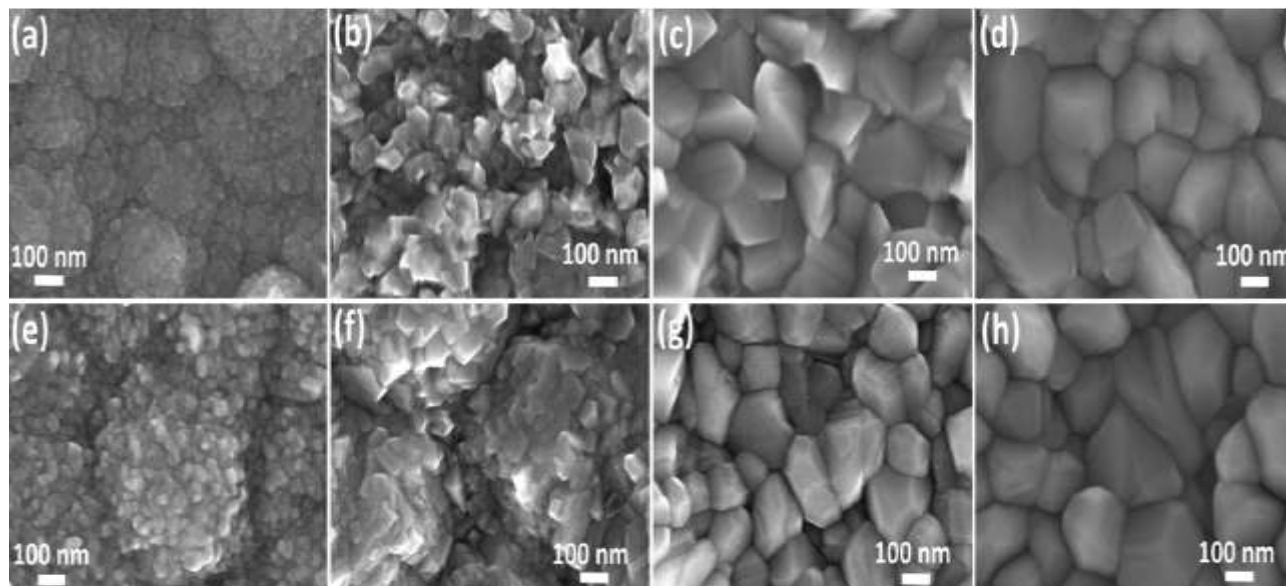
**Figura 1.7a** Demonstrează răspunsul la gaz al probelor tratate la 400, 425 și 450°C pentru 100 ppm de vapori de etanol (EtOH), H<sub>2</sub>, CO și CH<sub>4</sub> la temperature de operare (OPT) de 250°C. Toate probele au demonstrate o selectivitate înaltă la EtOH, iar temperature optimă de oxidare este de 425°C, cu un răspuns la EtOH de  $S_{EtOH} \approx 313$  și un factor de selectivitate de  $S_{EtOH}/S_{H_2} \approx 14.7$ ,  $S_{EtOH}/S_{CO} \approx 16.8$  și  $S_{EtOH}/S_{CH_4} \approx 46.7$ . Un răspuns mai mic al acestor probe la temperaturile de oxidare de 400 și 450°C poate fi lămurit cu densitatea mai mică a nanofirelor (**Figura 1.5a**) [11].

**Figura 1.7** Demonstrează răspunsul la gaz (la EtOH, H<sub>2</sub>, CO și CH<sub>4</sub>) în dependență de temperatura de operare a structurii sensor pe bază de probe tratate la 425°C, demonstrează un răspuns de formă a unei parabole în urma măsurării la diferite temperaturi, ceea ce este tipic pentru senzorii pe bază de oxizi semiconductori. Temperatura optimă de operare (OPT) pentru detectarea EtOH este 250°C, ceea ce este comparabil sau mai mic decât în cazul lucrărilor raportate anterior pe bază de CuO. Comparînd răspunsul la gaz pentru diferite probe oxidate la temperature diferite se poate observa că OPT nu depinde de raportul de aspect și densitate al nanofirelor. La temperature camerei s-a observat un răspuns relative mic de  $\approx 3.2$  la etanol [11].

### 1.1.5. Metodă de sinteză prin procesarea termică convențională și termică rapidă a senzorilor de compuși organici volatili cu performanțe în baza nanocristalelor de oxid de Cu în faze mixte

Acest metodă se bazează pe noi abordări, dezvoltate pentru a îmbunătăți performanțele pe bază de heterojuncții cu CuO/Cu<sub>2</sub>O. Vor fi studiate efectele tratării termice convenționale - TA și a celei rapide - RTA asupra caracteristicilor nanocristalelor de oxid de cupru și a răspunsurilor la gaze. A

fost găsit timp de răspuns, timp de recuperare mai rapid la vaporii de etanol pentru senzorii dezvoltăți pe nanoheterojuncțiunile de CuO/Cu<sub>2</sub>O. Apoi, prin doparea cu Zn senzorii bazați pe Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, s-a făcut posibilă reducerea considerabilă a timpului de răspuns și de recuperare. Mecanismul de sensibilizare a etanolului bazat pe interacțiunea cu speciile de oxigen iono-absorbante și pe reacția de oxidare a moleculelor de etanol a explicat îmbunătățirea rezultatelor obținute atât pentru probele de oxid de cupru dopate cu purină, cât și cu Zn [10].



**Figura 1.8.** Imagini SEM ale învelișurilor de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: crescute (a); și RTA tratate timp de 60 de secunde la: (b) 525°C; (c) 625°C; și (d) 725°C. Imagini SEM ale învelișurilor de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> dopate cu Zn: crescute (e); și TA tratate timp de 30 de minute la: (f) 400 ° C; (g) 550 ° C; și (h) 650°C [10].

### Caracterizările Micro-Raman ale nanomaterialelor de CuO și Cu<sub>2</sub>O

Dinamica rețelelor de CuO și Cu<sub>2</sub>O au fost investigate folosind spectroscopia micro-Raman. Investigațiile se atribuie la studiul naturii interacțiunilor electron-fonon în oxidul de cupru. Grupa de translație ale rețelei Cu<sub>2</sub>O este cubică. Cu<sub>2</sub>O are o simetrie cubică completă și la central zonei, unde au loc tranzițiile directe ale excitonilor, grupa  $k$  is este izomorfă cu punctul în  $O_h$ . Simetria modurilor normale din zona de centru sunt date de [42, 43]:

$$\Gamma_{Cu_2O} = A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + T_{2u} + T_{2g} \quad (1.10)$$

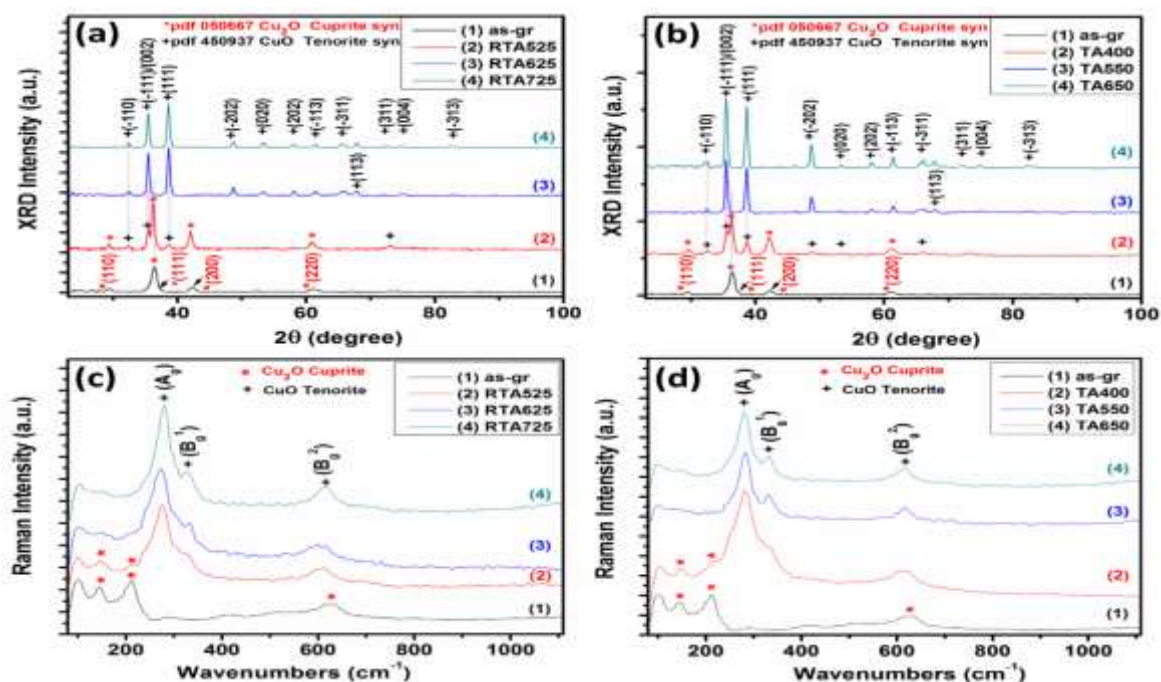
Cristalitele CuO au o structură cristalină monoclinică (grupa spațială  $C_{2h}^6[C2/c]$ ). Într-o celulă unitară ale rețelei cristaline sunt patru molecule și doar două în celula primitivă. Astfel, în consecință sunt posibile 12 moduri vibraționale în zona de centru. Doi atomi de cupru în celula

primitivă sunt în pozițiile cu simetria descrisă de  $C_1$  iar atomii de oxigen de către  $C_2$ . Corelând factorul de grupă cu simetria pozițiilor de la  $C_{2n}$ , modurile normale sunt descrise de:

$$\Gamma = 4A_4 + 5B_u + A_g + 2B_g \quad [10] \quad (1.11)$$

Trei moduri  $A_g + 2B_g$  sunt Raman active și patru moduri acustice sunt reprezentate de  $A_u + 2B_u$ . Cele șase moduri rămase sunt infraroșu active [42, 43].

În figura 9 măsurările micro-Raman au fost efectuate la temperatura camerei și conțin trei vîrfuri de bază la  $144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $212 \text{ cm}^{-1}$ ,  $628 \text{ cm}^{-1}$ , și sunt atribuite fazei de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (curba (1) în Fig. 10(c, d)). Vîrfurile corespunzătoare pentru faza cristalină de  $\text{CuO}$  nu au fost detectate în probele ce nu au fost tratate. Co-existența fazelor de  $\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{CuO}$  pentru probele tratate RTA la  $525^\circ\text{C}$  timp de 60s și TA la  $400^\circ\text{C}$  timp de 30 min au fost confirmate de datele prezentate în curba (2) din Fig.10(c, d), datorită vîrfurilor intense de la 298, 345, și  $632 \text{ cm}^{-1}$ . Luînd în considerație sensibilitatea înaltă al spectroscopiei micro-Raman pentru investigările de suprafață ale probelor, vîrfurile mai intense pentru faza de  $\text{CuO}$  (curba (2) în Fig. 10(c,d)) indică formarea fazei de  $\text{CuO}$  deasupra nanocristalelor de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La temperaturi mai înalte de tratare a probelor decît  $625^\circ\text{C}$  pentru RTA și  $550^\circ\text{C}$  pentru TA, vîrfurile pentru  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispar din spectrul micro-Raman (curba 3-4, Fig. 10(c,d)), și poate fi descrisă de formarea unui strat mai gros de  $\text{CuO}$  deasupra stratului de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [44]. În cazul probelor dopate cu Zn rezultatele au demonstrat aceeași tendință. Rezultatele măsurărilor micro-Raman sunt în concordanță cu datele XRD se confirmă transformarea graduală al fazei cristaline de  $\text{Cu}_2\text{O}$  în  $\text{CuO}$  împreună cu majorarea temperaturii.

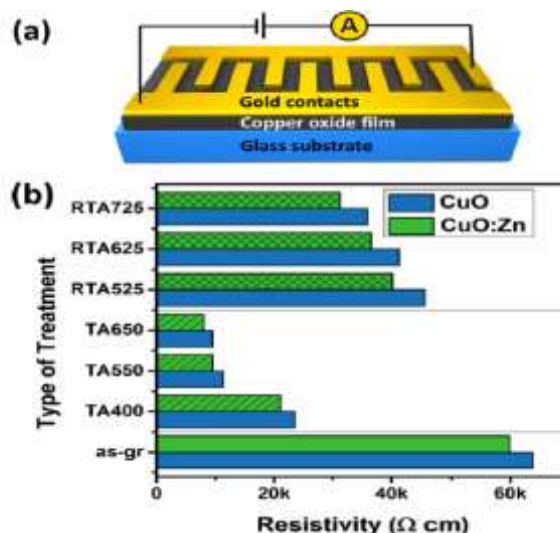




**Figura 1.9.** Rezultatele măsurărilor XRD și micro-Raman ale peliculelor nanocristaline de  $Cu_xO_y$ : (a,c) netratate și tratate termic rapid la 525°C, 625°C, 725°C timp de 60 s în aer; și (b,d) netratate și tratate termic la 400°C, 550°C, 650°C timp de 30 min în aer, respective [10].

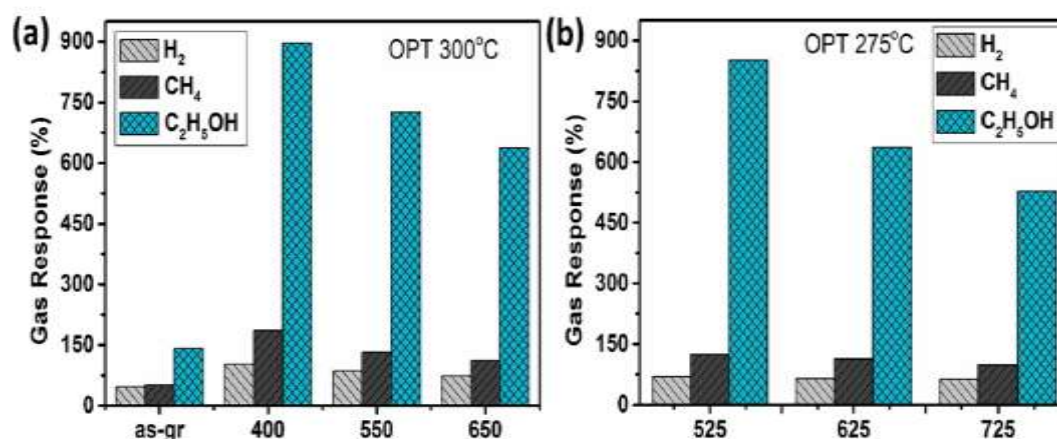
În figura 1.10a Reprezintă procesul de creare a senzorului. În prima etapă, pe substratul de sticlă, stratul de  $Cu_2O$  a fost crescut prin abordarea SCS la o temperatură relativ scăzută. Ulterior, structura rezultată a fost expusă la tratamentele RTA sau TA pentru a forma nanocristalite de  $CuO$  /  $Cu_2O$  sau  $CuO$  pe substrat, precum și pentru a controla morfologia și proprietățile lor electrice prin schimbarea valorii temperaturii. În ultimul pas, contactele de aur (grosime de 170 nm) au fost depuse pe învelișul de oxid de  $Cu$  printr-o mască metalică cu configurație meandrică (lățimea dintre electrozi a fost de 1 mm) [10].

În figura 1.10b Descrie rezistivitatea peliculelor de  $CuO$  și  $CuO:Zn$  față de tipul de tratare. În cazul RTA este efectat doar stratul de suprafață, din cauză timpul de tratare și temperatura de tratare. Se observă că rezistivitatea învelișurilor scade cu cât temperatura crește. Ceea ce duce la un strat mai subțire de  $CuO$  în regiunea inferioară a învelișului. În așa caz învelișul inferior a nanocristalelor de  $CuO$  poate avea o influență mai mare asupra rezistenței senzorului de  $CuO$  decât învelișul superior. Învelișul tratat prin TA are o rezistivitate mai mică decât RTA. Cauza poate fi următoare un timp mai mare de TA afectează interconexiunile făcându-le mai ferme și afectează și grosimea învelișurilor, devin mai subțiri. În final va fi o rezistivitate mai scăzută a senzorilor. Rezistivitatea a fost scăzută și prin dopare cu  $Zn$  din cauza creșterii defectelor [10].



**Figura 1.10.** a) Ilustrația schematică a structurii senzorilor bazată pe învelișurile de oxid de cupru și principiul măsurărilor electrice (b) Rezistența peliculelor de oxid de cupru pur doparea cu  $Zn$  RTA față de TA [10].

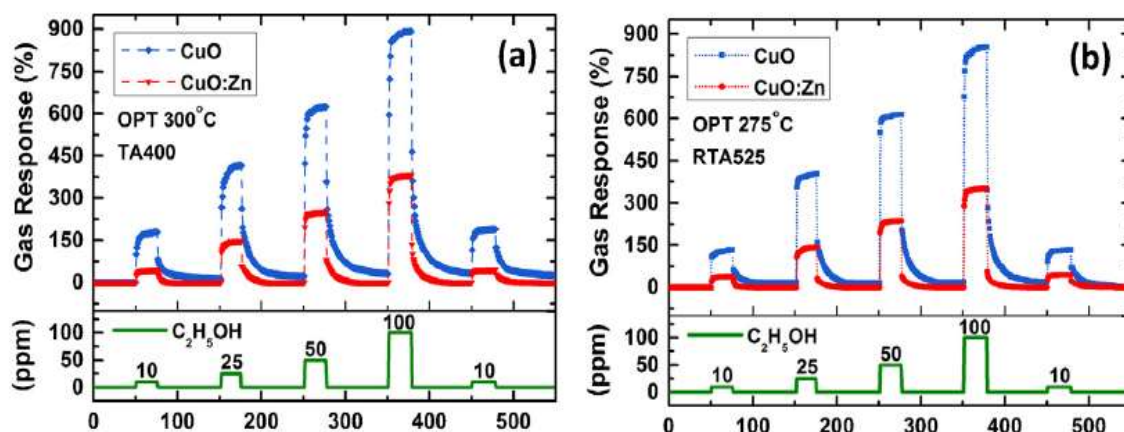
**Figura 1.11** Prezintă răspunsul la diferite gaze (100 ppm de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> și etanol) pentru probele de senzor bazate pe învelișurile de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> dopate cu Zn. Doparea cu aproximativ 0,95% a oxidului de Cu duce la o scădere considerabilă a selectivității la vaporii de etanol prin îmbunătățirea proprietăților de detectare a gazului de hidrogen. Modularea valorilor de răspuns și a selectivității prin reglarea concentrației de dopaj este cunoscută ca o soluție eficientă. În cazul specimenelor tratate la 400°C, răspunsul gazos a scăzut semnificativ de la ~ 897% până la ~ 381% (figura 1.11a). Răspunsul la hidrogen a crescut de la ~ 102% pentru probele pure de oxid de Cu iar pentru probele cu oxid de cupru dopate cu Zn la 136%. Însă s-a fost observată o scădere considerabilă a răspunsului la CH<sub>4</sub> (de la ~ 186% pentru învelișurile pure la ~81% pentru probele de oxid de cupru dopate cu Zn). Selectivitatea pentru probele tratate TA la 400°C a fost  $S_{EtOH} / S_{H_2} \sim 2.8$  și  $S_{EtOH} / S_{CH_4} \sim 4.6$ . Aceeași tendință în schimbarea răspunsului la gaz a probelor tratate TA a fost găsită în cazul Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> cu Zn tratate RTA. Selectivitatea pentru seturile de probe RTA tratate la 525°C a fost  $S_{EtOH} / S_{H_2} \sim 3$  și  $S_{EtOH} / S_{CH_4} \sim 5,1$ , ceea ce demonstrează o selectivitate mai mare la vaporii de etanol din probele tratate RTA în comparație cu cele tratate TA, similar cu cazul învelișurile pure de CuO [10].



**Figura 1.11.** Răspunsul gazelor din peliculele oxidului de cupru pur comparativ cu temperatura de: (a) tratare TA la 400°C, 30 min la temperatura de operare (OPT) de 300°C; (b) tratate termic rapid (RTA ,525°C, 60 s) la OPT de 275°C [10].

**Figura 1.12(a)** prezintă răspunsuri la gaze, la diferite concentrații de vapori de etanol pentru structurile senzorilor pe bază de învelișuri de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> dopate cu Zn și tratate TA la 400°C timp de 30 de minute. Au fost aplicate patru impulsuri de vapori de etanol cu concentrația de 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm și 100 ppm și cu o concentrație finală de 10 ppm, pentru a testa repetabilitatea senzorilor. De asemenea, au fost aplicate consecutiv trei impulsuri cu 100 ppm pentru a verifica stabilitatea senzorilor. Se observă că ambele tipuri de senzori au demonstrat o bună stabilitate și repetabilitate

în timpul experimentelor noastre. Pentru probele tratate cu RTA **figura 1.12(b)**, aceeași tendință a fost observată ca și în cazul probelor tratate cu TA [10].



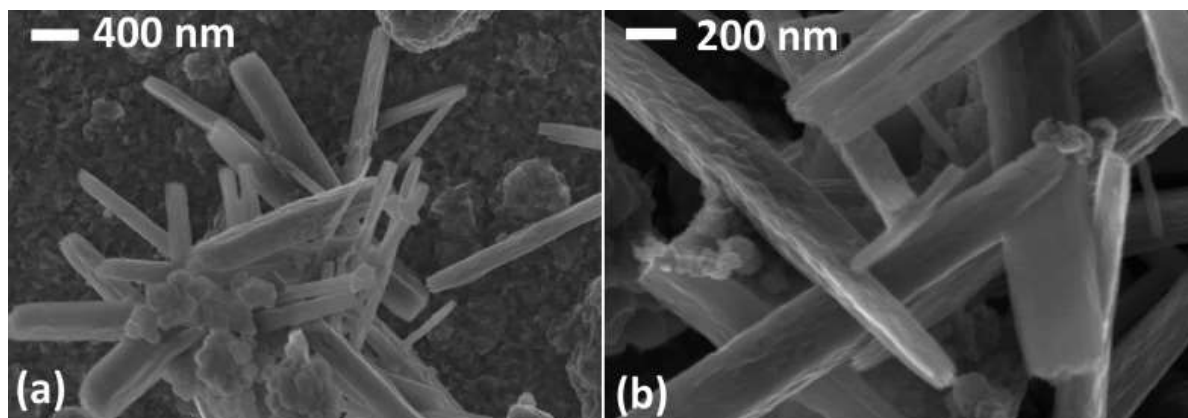
**Figura 1.12.** Răspunsuri la gaze la diferite concentrații de vapori de etanol din  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  pure și cu Zn dopate: (a) TA la  $400^\circ\text{C}$  timp de 30 min și studiat la temperatura de operare (OPT) de  $300^\circ\text{C}$ ; (b) RTA la  $525^\circ\text{C}$  timp de 60 s și OPT de  $275^\circ\text{C}$  [10].

### 1.1.6. Metoda sintezei chimice din soluție pentru obținerea nanocrystalitelor de $\text{CuO}:\text{Ag}$ pentru aplicații în senzori de gaze

Sticla cu dimensiunile de ( $76 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ) a fost utilizată în calitate de substrat, curățirea a fost îndeplinită în  $\text{HCl}$  36% timp de 10 min, după clătirea a avut loc în apă deionizată, se mai face o curățire în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 96% timp de 10 min, se mai realizează o clătire în apă deionizată, are loc ultima curățire în soluție de  $\text{HNO}_3$  de 68% timp de 10 min și ultima clătire se face tot în apă deionizată ( $5,5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ ). Soluția finală de  $\text{Cu}$  de 0,1M s-a produs dintr-un amestec de sulfat de  $\text{Cu}$  ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$ ), azotat de argint ( $\text{AgNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) și tiosulfat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Pe baza de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  au fost create pelicule de nanostructurate care au fost depuse pe substratul de sticlă și apoi ulterior sunt uscate în fluxul de aer fierbinte la o temperatură de  $150^\circ\text{C}$  timp de 5 min, la final vor fi tratate termic rapid (RTA) timp de 60s la temperatura de  $525^\circ\text{C}$ . Depunerilor ce sunt studiate au o grosime aproximativ de  $0,8 \mu\text{m}$  în secțiune transversală conform analizei probelor. La finalul lucrării, pe suprafața peliculelor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  se va efectua depunerea unei pelicule subțire de aproximativ  $1 \mu\text{m}$  de aluminiu metallic pentru formarea contactelor electrice ale structurii sensorului de gaze [17].

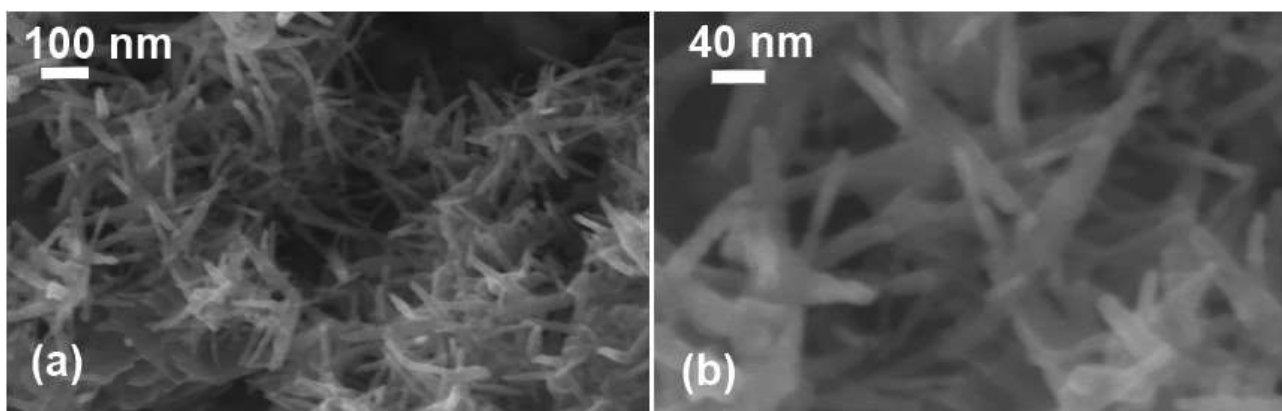
În **figura 1.13**, sunt prezentate imagini SEM ale probelor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  după tratament RTA. S-a observat vizual că depunerea de pe sticlă își schimbă culoarea de la portocalie la neagră. În urma cercetărilor cu instrumentul SEM se observă că pe suprafața peliculei nanostructurate s-au format mai multe tipuri de nanocrystalite de oxid. Astfel, în urma tratamentului RTA s-a format o peliculă

din nanocristalite care constituie o depunere pe substratul din sticlă, în timp ce la suprafață s-a format o serie de aglomerații insulare de structuri de tip nano și micro-panglică (bandă). Nanopanglicele au grosimea de aproximativ 100-200 nm și lungimea de până la 2 μm. În cazul tratamentului RTA, diametrul nanostructurilor variază într-o gamă de 50-300 nm, pe când lungimea nu depășește câțiva micrometri conform observațiilor experimentale [17].



**Figura 1.13.** Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de CuO:Ag depuse prin metoda SCS tratate termic rapid la 525°C timp de 60 s: (a) la scară de 400 nm și (b) la scară de 200 nm.

În **figura 1.14** sunt prezentate imaginile SEM ale depunerii de oxid de cupru nano-cristalite tratate termic (TA) la 450°C timp de 30 min. După cum se observă, pe suprafața depunerilor a avut loc creșterea în aglomerări pe ace unu-dimensionale a nanostructurilor oxide. În cazul tratamentului TA diametrul nanostructurii nu variază în mod esențial, având valori într-un interval de 20-40 nm. Lungimea nanostructurilor nu depășește 200 nm [17].

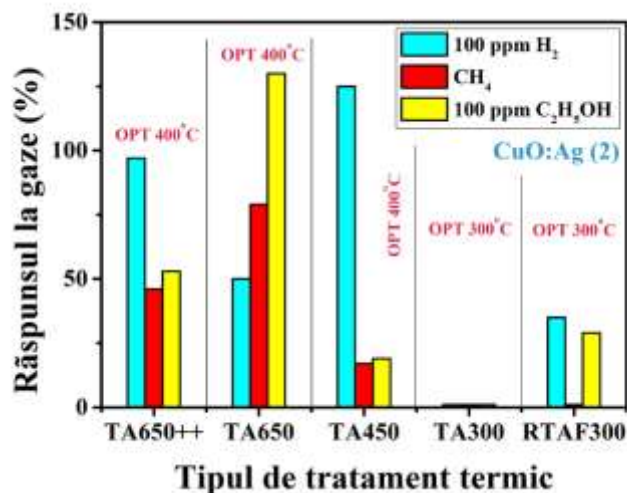


**Figura 1.14.** Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de CuO:Ag depuse prin metoda SCS tratate termic la 450 °C timp de 30 min: (a) la scară de 100 nm și (b) la scară de 40 nm.

În **figura 1.15** este reprezentat graficul de bare cu răspunsurile peliculelor nanostructurate de oxid de cupru obținute la diferite temperaturi de tratament. Putem afirma că cel mai înalt răspuns la



aplicarea unei atmosfere de hidrogen gaz, îl prezintă peliculele din oxid de cupru cercetate la temperatura de operare de 400°C. Se observă că prin modificarea temperaturii de tratament termic și a temperaturii de operare (300°C-400°C) este posibil de a obține structuri senzor cu o selectivitate foarte înaltă față de gaze [17].



**Figura 1.15.** Graficul de bare ce indică răspunsurile senzorilor nanostructurați la trei tipuri de gaze pentru determinarea selectivității structurilor cercetate [17].

Răspunsul (S) față de gaze a probelor a fost calculat conform relației [17]:

$$S \sim \left| \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}} \right| \quad [17] \quad (1.12)$$

unde  $R_{aer}$  reprezintă rezistența probei în aer, iar  $R_{gaz}$  reprezintă rezistența în urma expunerii acesteia la gaze de test.

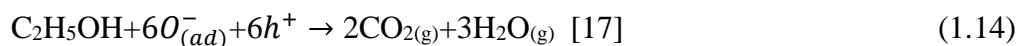
### Meganismul de detectare a gazului pentru senzorii pe bază de Cu<sub>x</sub>O

În general, sunt raportate două mecanisme principale de detectare a moleculelor de gaz în straturile cu conductibilitate de tip-*p* sau peliculele din oxid de cupru. Primul mecanism este bazat pe interacțiunea cu speciile de oxigen absorbite „modelul de adsorbție a ionilor”. Al doilea mecanism implică descompunerea și/sau reacția de oxidare a moleculelor vaporilor de etanol la suprafața oxidului de cupru.

Primul mecanism predomină la temperaturi mai mari de 150°C, atunci când speciile de oxigen sunt adsorbite pe suprafața semiconductorului după cum este expus mai jos:



unde  $O_2(g)$  reprezintă moleculele de oxigen din aerul înconjurător,  $S$  este un loc de adsorbție la suprafața nano-cristalului de oxid de cupru, iar  $O_{(ad)}$  - sunt atomii de oxigen și speciile ionizate de oxigen pe suprafața oxidului de cupru,  $h^+$  reprezintă golurile generate în nanocristalele din oxid de cupru. Atunci când structura sensorului este expusă la o atmosferă de vapori de etanol, are loc interacțiunea dintre oxigenul atomic cu moleculele de vapori de etanol la suprafața nano-cristalelor. Ca urmare, moleculele de etanol se oxidează la molecule de  $CO_2$  și  $H_2O$ , fapt care poate fi reprezentat prin următoarea reacție:



Astfel, o moleculă de etanol interacționează cu șase ioni de oxigen adsorbiți, iar șase electroni eliberați din moleculele de etanol interacționează cu golurile din oxidul de cupru. Ca rezultat, are loc reducerea regiunii de acumulare a golurilor (HAL) și, corespunzător, creșterea rezistenței totale a sensorului. Mai mult decât atât, luând în considerare că pelicula de oxid de cupru este formată din anocristalite interconectate, este important să se ia în calcul și variația potențialelor de barieră dintre nanocristalite, care modulează conductivitatea electrică a materialului sensorului, conform următoarei ecuații:

$$G_p \sim \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \quad [17] \quad (1.15)$$

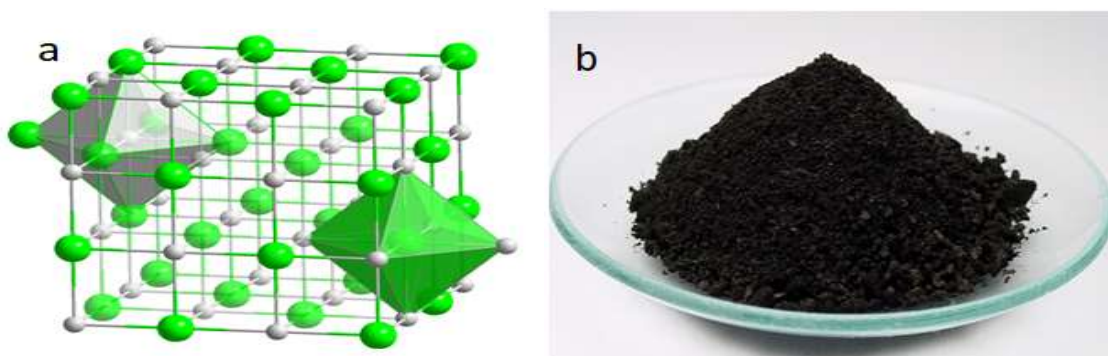
După cum se observă din datele experimentale XRD, în cazul probelor tratate TA la  $400^\circ C$  sau tratate RTA la  $525^\circ C$ , peliculele nanostructurate sunt compuse din faze cristaline mixte de  $CuO$  și  $Cu_2O$ . Structurile dotate cu nanoparticule din două faze se evidențiază prin formarea unei heterojoncțiuni care prezintă o metodă eficientă de creștere a parametrilor senzorilor, precum ar fi: răspunsul și selectivitatea dispozitivelor datorită extinderii locale a regiunii de acumulare a golurilor. Din cauza proprietăților diferite între fazele  $CuO$  și  $Cu_2O$ , faza  $Cu_2O$  poate adsorbi mai eficient speciile de oxigen din aer, astfel  $CuO$  și  $Cu_2O$  demonstrează valori de răspuns diferite la gazele reducătoare ca vaporii de etanol,  $H_2S$  etc [17].

## 1.2 Analiza literaturii privitor la oxizii de Fe pentru senzori de compuși organici volatili

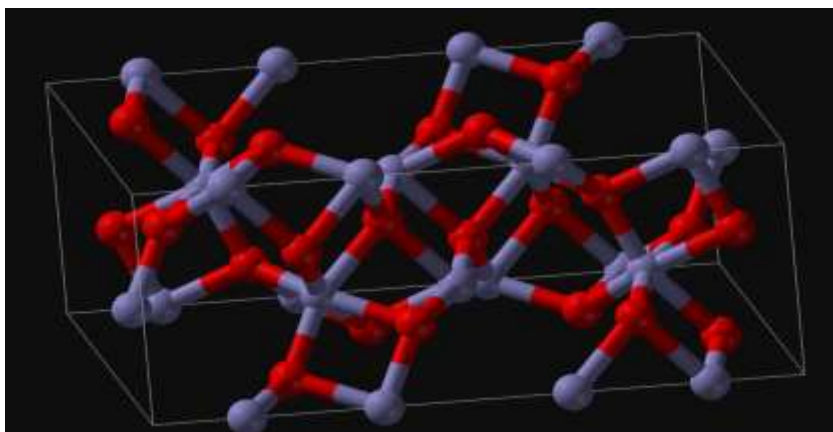
Oxidul de fier poate avea valențele II ( $FeO$ ) și III ( $Fe_2O_3$ ) sau  $Fe_3O_4$  ( $FeO * Fe_2O_3$ ), numit și magnetit. Este întâlnit în natură sub denumire de magnetitul mineral. Acesta este unul dintre numeroșii oxizi de fier, ceilalți fiind oxidul de fier ( $FeO$ ), care este rar, și oxidul de fier ( $Fe_2O_3$ ) cunoscut și ca și hematit, este un mineral de culoare maronie, obținut prin oxidarea fierului în condițiile existenței unui surplus de oxigen. El reprezintă principala sursă de obținere a fierului. În compoziția  $Fe_3O_4$  (II, III) intră atât ionii  $Fe^{2+}$ , cât și ionii de  $Fe^{3+}$  și câteodată este interpretat ca  $FeO$

\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Oxid de fier este întâlnit în laboratoare sub forma unei pulbere neagre și este stabil doar la temperaturi de peste 833K (560°C) și este de culoare neagră. Pulberea are așa caracteristici ca magnetismul permanent și este ferimagnetic, uneori se afirmă că pulberea este feromagnetică ceea ce este incorect.

Oxidul de fier (II) sau oxidul feros este compusul anorganic cu formula  $\text{FeO}$ . Forma sa minerală este cunoscută sub numele de wüstite. Unul dintre mai mulți oxizi de fier este o pulbere de culoare neagră, uneori confundată cu rugina, cea din urmă fiind formată din oxid de fier (III) hidratat (oxid feric). De asemenea, oxidul de fier (II) se referă la o familie de compuși nestoichiometrici înrudiți. Unul din acești oxizi este oxidul de Fe avînd conductibilitatea electrică de tip- $n$ , lățimea benzii interzise( $E_g$ ) are valoarea de 0,86 eV la 293K iar la 800K ( $\text{FeO}$  cu valența II) este de 0,93eV iar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 2,1eV. Atomul de Fe este înconjurat de patru atomi de oxigen. Temperatura de topire a oxidul de Fe (II) este de 1377°C iar punctul de fierbere este de 3414°C iar la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1566°C de topire și de fierbere 1987°C. Densitatea este egală 5.745g/cm<sup>3</sup>, iar valoarea masei molare este de 71.844 g/mol, starea de agregare solidă. Deși acești oxizi formează straturi protectoare la suprafața pieselor, porozitatea acestor straturi este atât de mare încât obiectele din fier expuse efectelor atmosferei ruginesc continuu până la distrugerea lor completă. Oxidul feric este opac la radiații ultraviolete și infraroșii, proprietate ce își găsește aplicații la fabricarea geamurilor termoabsorbante. În combinație cu carbonul, fierul poate forma soluții solide sau carbura de fier  $\text{Fe}_3\text{C}$  (numită și cementită). În funcție de temperatură și de conținutul de carbon, soluțiile solide sunt ferita, austenita. [19][20][21][22][23].



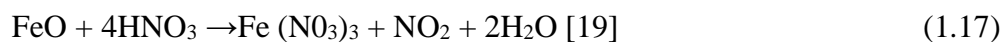
**Figura 1.16.** a) Structura cristalină a oxidului de fier (II), b) pulberea de oxi de fier(II) [22].



**Figura 1.17.** Diagrama bare și sferă a structurii de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III).

### 1.2.1. Metode de obținere FeO

FeO reacționează ușor cu acid clorhidric diluat și acid azotic concentrat.



Nu reacționează cu apă și săruri. Prin reacția cu hidrogen, la o temperatură de 350°C și carbon la o temperatură de peste 1000°C este redus la fier pur.



Oxidul de fier (II) se obține în diferite moduri:

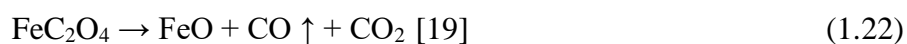
1. Ca rezultat, reacția de reducere a oxidului de fier cu monoxid de carbon.



2. Prin încălzirea fierului la o presiune scăzută de oxigen



3. Descompunerea oxalatului feros în vid



4. Interacțiunea fierului cu oxizi de fier la o temperatură de 900-1000°C.



În natură, există oxid de fier ca magnetit mineral. Utilizate în topirea la scară industrială a fontei în furnale, un proces de înnegrare (albăstrelii) din oțel. Face parte din coloranți și ceramic [19][20][21][22].

### Metode de obținere FeO din Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

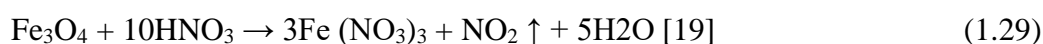
Formulă chimică Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Această formulă poate fi scrisă într-un alt mod: FeO • Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este un conductor bun al curentului electric și este magnetic. Se formează în timpul arderii fierului și sub acțiunea aburului supraîncălzit de fier.



Încălzirea la 1538°C face ca acesta să se degradeze.



Reacționează cu acizi:



Alcali reacționează atunci când se topesc:



Reacționează cu oxigenul în aer:



Recuperarea are loc prin reacția cu hidrogen și monoxid de carbon:

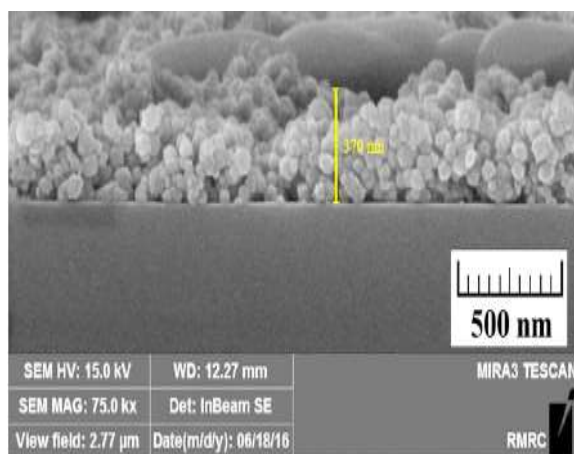


Nanoparticulele magnetice ale oxidului de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> au găsit aplicații în imagistica prin rezonanță magnetică. Ele sunt, de asemenea, utilizate în fabricarea de medii magnetice. Oxidul de fier Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este parte a vopselelor, care sunt fabricate special pentru nave de război, submarine și alte echipamente. Electrozii sunt fabricați din magneți topiți pentru anumite procese electrochimice [19][20][21][22].

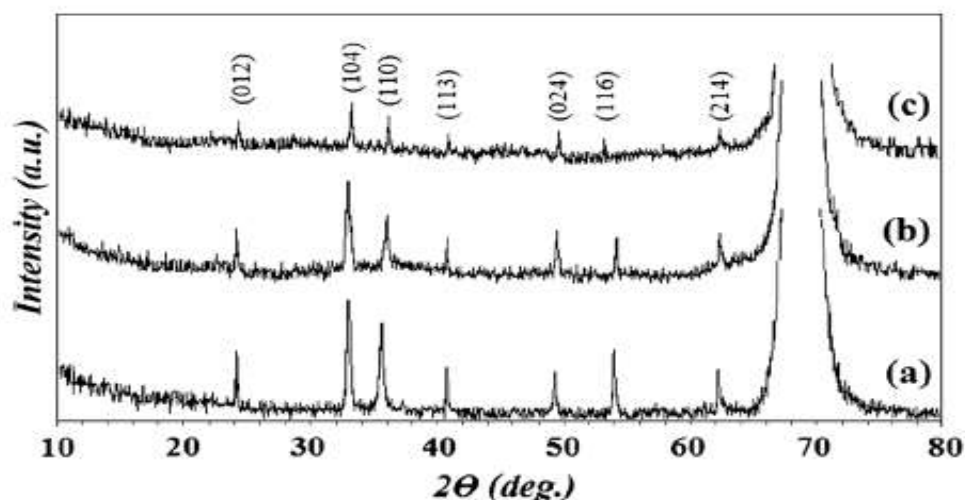
**1.2.2. Sinteza nanostructurilor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu proprietăți senzoriale la compuși organici volatili/nanocompozitul redus de oxid de grafen (rGO, grafit) depus prin metoda pulverizării.**

Nanostructurile de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / oxid de grafen (GO) este unul din materialele care au fost studiate pe scară largă pentru diverse aplicații, cum ar fi bateriile cu litium-ion, catalizatori, descompunerea percloratului de amoniu (AP) și senzori. Potrivit literaturii, se poate deduce că grafenul ar putea crea un contact Schottky la interfață cu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Interfața  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / GO este o barieră Schottky îndreptată în sus, rezultând astfel captarea și migrarea ușoară a electronilor din nanostructurile de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la grafen. Prin urmare, performanța de detectare a gazului a fost foarte mult îmbunătățită în prezența grafenului. S-a utilizat metoda chimică pentru a sintetiza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / GO nanostructurile cu conținut diferit de GO (3%, 4%, 5%) și a investigat nanostructura și etanol de detectare a probelor. Rezultatele arată că nanostructurile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / GO ar putea fi un candidat bun pentru a detecta etanolul și probabil alți compuși organici volatili (COV) vapori [24].

Înainte de depunere, substraturile Si (400) (cu dimensiunile de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) au fost oxidate într-un cuptor cu tub orizontal (Exciton, 200-30 / 6, TH, echipat cu controler programabil) cu un debit de oxigen de  $200 \text{ cm}^3$  pe minut, la temperatură de  $1100^\circ\text{C}$  pentru a obține un strat de  $\text{SiO}_2$ . Straturile subțiri de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / rGO cu conținut diferit de rGO (0.03g, 0.04g, 0.05g) iar masa  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (4,55g) au fost crescute prin ultrasunete pe straturile curățate de  $\text{SiO}_2$  / Si, folosind un sistem de depunere pe bază de pulverizatoare. După prepararea pulberilor cu conținut diferit de GO, pulberile au fost dispersate în etanol cu rapoarte egale și pulverizate pe substraturi. Distanța dintre duză și substrat a fost de 15 cm, iar debitul soluției a fost de 5 ml / min. Dimensiunea duzei a fost de 0,5 mm. Temperatura substratului a fost menținută constantă la  $100^\circ\text{C}$  folosind un termostat, care a fost echipat cu un termocuplu cu o precizie de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Toate probele, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  (3%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / rGO (4%) și  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$  (5%) au fost depozitate în aceleași condiții și au prezentat aceeași grosime de  $370 \pm 30 \text{ nm}$ . Pentru fabricarea elementului sensibil la gaz bazat pe nanostructurile  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ , o pereche de electrozii cu dimensiunile de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  au fost depuse pe stratul subțire prin metoda de evaporare e-beam 6(fascicul de electroni) folosind o mască realizată pentru această cerere [24].

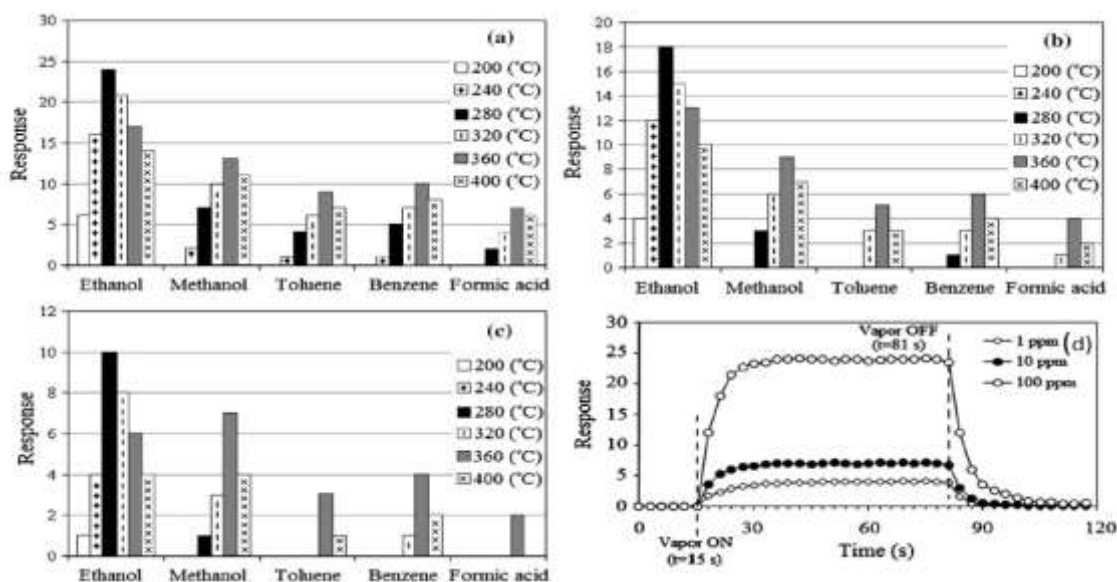


**Figura 1.18.** Imaginea FESEM a secțiunii transversale a porțiunii selectate a nanostructurii de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO (3%) [24].



**Figura 1.19.** Difracție cu raze X al nanostructurilor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO cu conținut diferit de rGO: (a) 3%, (b) 4% și (c) 5% [24].

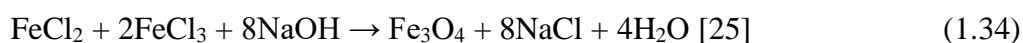
Figura **figura 1.20** reprezintă variații dinamice ale răspunsului nanostructurile a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / rGO (3%) la vapori de etanol cu concentrații diferite (1 ppm, 10 ppm și 100 ppm) la temperatura de operare de 280°C și RH de 20 %. Datele obținute din curbele reprezentate în **figura 1.20**, și anume răspunsul, timpul de răspuns și timpul de recuperare. Rezultatele arată un răspuns rezonabil, și răspunsuri scurte și timp de recuperare pentru eșantion chiar și pentru cea mai mică concentrație de etanol (adică 1%). Din aceste rezultate, se poate deduce că proba de (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO) prezintă cea mai mică valoare de detecție și cel mai scurt timp de răspuns și de recuperare la o temperatură de operare rezonabilă. Reproducibilitatea senzorului este evaluată de către schimbarea comportamentului de sesizare după numeroase momente de comutare între starea "ON" și starea "OFF". Pentru a studia reproducibilitatea senzorului de etanol pe bază de nanostructuri de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ rGO (3%), proba s-a testat de cinci ori la vapori de etanol cu concentrație de 100 ppm la temperatura de operare de 280°C și umiditate relativă de 20%. Din **figura 1.20 (a), (b), (c)**, se poate deduce că nanostructurile de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO sunt mai selective la etanol decât la ceilalți vapori studiați în această cercetare și cea mai bună sensibilitate este obținută la temperatura de operare de 280°C [24].



**Figura 1.20.** Răspunsul electric al nanostructurilor  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{rGO}$  cu conținut diferit de rGO la diferite vapori de VOC la temperaturi diferite și o umiditate relativă (RH) de 20%: (a) 3%, (b) 4%, (c) 5%, (d) răspunsul dinamic al nanostructurilor  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{rGO}$  (3%) pentru diferite concentrații de vapori de etanol la temperatura de funcționare de  $280^\circ\text{C}$  și umiditatea relativă de 20% [24].

### 1.2.3. Sinteza nanoparticulelor de oxid de fier pentru senzorii de gaz

În prezent, abordarea de jos în sus sau de sus în jos poate fi foarte ușor utilizată cu succes pentru sinteza oxidilor metalici pentru gaz aplicații senzoriale, în special pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (magnetit). Se știe că oxidul de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  este considerată o combinație de oxizi de  $\text{FeO}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , care sunt utilizați pentru senzorii de gaz.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au fost preparat prin celebra ecuație:

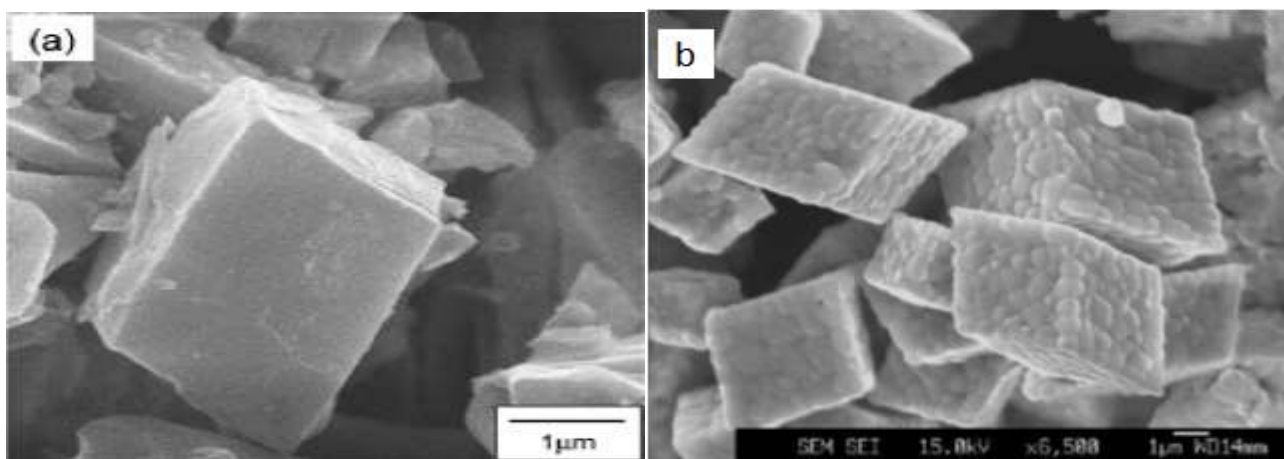


în conformitate cu raportul molar de Fe (II) și Fe (III) cu 1: 2. Apoi după s-au format nanomateriale de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bazate pe nanomateriale de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  care au fost tratate termic în cuptor și în  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  sau aer conform ecuației



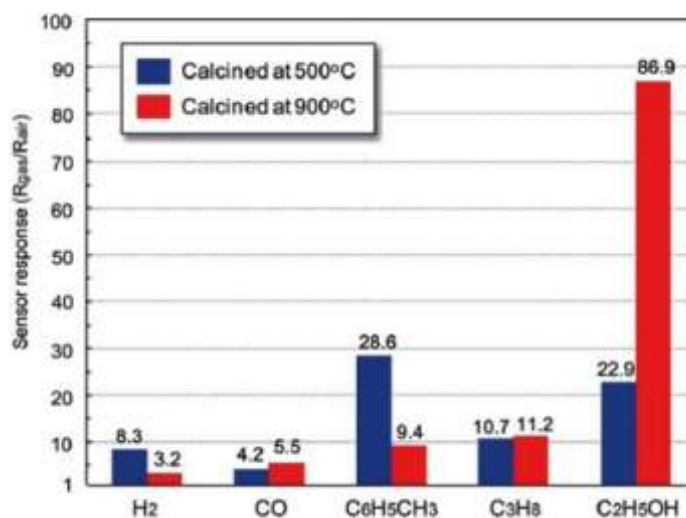
Toată varietatea de oxizi de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au fost reduse prin  $\text{H}_2$  pentru a forma o varietate de oxizi de  $\text{FeO}$  [25].





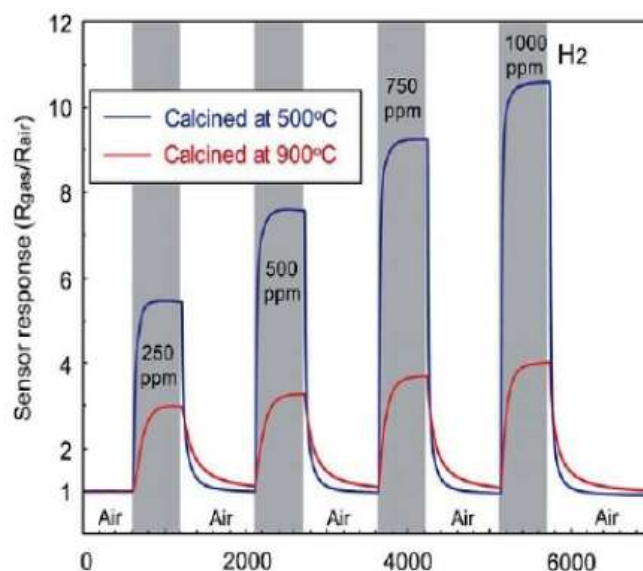
**Figura 1.21.** (a)Imaginile SEM ale structurilor nanometrice de oxid de Fe cu formă de hexaedru ascuțit, tratat termic la 500°C la scara de 1µm iar (b) tratate termic la 900°C la scara 10µm [25].

**Figura 1.22.** prezintă de răspunsul la diferite gaze ale senzorului tratat termic la 500 și 900°C. S-a determinat că senzorul cu a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de formă poliedrică a fost foarte sensibil la hidrocarburi și C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH în comparație cu gazele H<sub>2</sub> și respectiv CO. Cu toate acestea, după cum se arată în **figura 1.22**, timpul de recuperare pentru hidrocarburi și C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH a fost destul de lent datorită vitezei de desorbție. Viteză lentă de recuperare a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poate fi îmbunătățită prin adăugarea unui element străin de dopaj sau funcționalizare cu catalizatori. După cum se arată în **figura 1.22**, dispozitivul de senzor tratat termic la 500°C a fost cel mai sensibil la detectarea lui C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>. Cu toate acestea, în cazul de senzorului tratat termic la 900°C, răspunsul cel mai ridicat al senzorului a fost obținut la detectarea C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Această tendință poate fi explicată prin diferența semnificativă în porozitatea celor doi senzori. După efectuarea studiului dat se poate de sugerat că Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-au dovedit a fi bun oxid pentru senzorii de decție a gazelor.



**Figura 1.22.** Răspunsul senzorilor de oxid de fier la diferite gaze, tratament termic la 500°C și 900°C [25].

Ca concluzie din **figura 1.23** se observă că nanoparticulele sintetizate prin tratarea termică pot fi utilizate ca o nouă metodă de producere a deformațiilor atomice de suprafață pentru a spori rezistența, durabilitatea și stabilitatea structurilor de oxid de Fe ca efect al tratării termice va fi îmbunătățirea caracteristicile senzorilor la detectarea gazele țintă, cum ar fi H<sub>2</sub> (500ppm), CO (500ppm), Toluen-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (50ppm), Propan-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (50ppm), și Etanol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (50ppm) [25].



**Figura 1.23.** Răspunsul senzorului la tratat termic la 500°C și 900°C la temperatura de operare 300°C și la diferite concentrații de H<sub>2</sub> [25].

**Figura 1.23.** reprezintă dependența răspunsului senzorului față de concentrația de H<sub>2</sub>, de la concentrație joasă până concentrații înalte. Răspunsul senzorului la gazul hidrogen (H<sub>2</sub>) a fost majorat cu creșterea concentrației H<sub>2</sub> fără să intre în zona de saturație la concentrațiile ridicate de H<sub>2</sub>. Sensor tratat termic la 500°C devine mai sensibil la o schimbare a concentrației de H<sub>2</sub> datorită mărimii cristaline mici a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25].

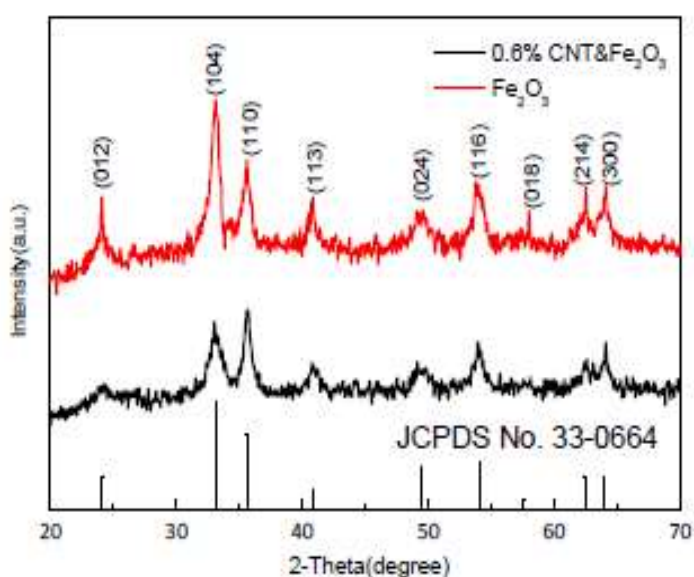
#### **1.2.4. Sinteza unui senzor de COV compus din nanopulbere de oxid de fier (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și nanotuburi de carbon sensibil la acetonă.**

Nanotuburile de carbon (350 mg) au fost încălzite la 300°C timp de 2 ore pentru a îndepărta majoritatea impurităților. După, o soluție amestecată de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat și HNO<sub>3</sub> concentrat într-un raport de volum de 3:1 a fost amestecate la temperatura camerei. Pulberea din nanotuburi de carbon a fost adăugată în soluția acidă mixtă și a fost efectuată dispersia ultrasonică timp de 2 ore. Soluția finală s-a încălzit la reflux la 8°C timp de 2 ore și apoi a fost răcită la temperatura camerei. Dispersia ultrasonică a fost apoi repetată timp de 3 ore. Folosind un filtru cu miez de nisip și tehnica de filtrare în vid, nanotuburile de carbon au fost spălate în mod repetat cu apă deionizată până la PH

neutru și apoi uscate sub o lampă infraroșie timp de 3 ore pentru a obține nanotuburi de carbon modificate chimic [26].

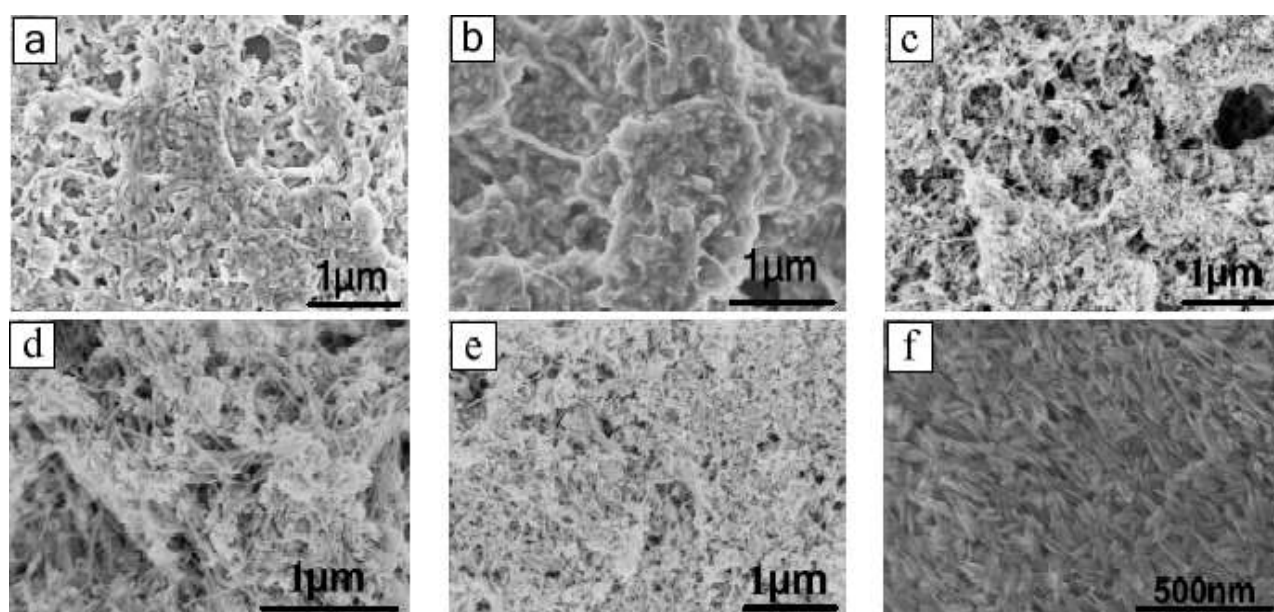
O cantitate de 2,5g de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  a fost cântărită și dizolvată în 70 ml apă deionizată, în timp ce 2,9g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  au fost dizolvate în 80 ml de apă deionizată. Ultima soluție a fost agitată și încălzită la o temperatură de  $60^\circ\text{C}$ . Reacția a fost finisată prin picurarea soluției de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  la o viteză de 2 ml/min în soluția de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . După terminarea adăugării prin picurare, reacția continuată timp 3 minute. După stratificare, supernatantul a fost decantat și filtrat. Precipitatul rezultat a fost spălat cu apă deionizată până când nu au rămas ioni de  $\text{SO}_2^{-4}$ . El a fost spălat în continuare cu alcool anhidru pentru a îndepărta apa și a fost uscat pentru a se obține precursorul  $\text{FeOOH}$ . Precipitatul obținut a fost tratat termic la  $200^\circ\text{C}$  timp de 2 ore, obținându-se proba de nanopulbere de oxid de fier [26].

**Analiza XRD** al oxidului de fier este prezentat în **figura 1.24** fiindcă nanoparticulele de oxid de fier care au fost preparate prin precipitare au o structură completă cristalină, toate vârfurile de difracție sunt în concordanță cu vârful  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS Nr. 33-0664) fără vârfuri de impurități. Picurile caracteristice de difracție care corespund unghiurilor de difracție de  $24,14^\circ$ ,  $33,13^\circ$ ,  $35,59^\circ$ ,  $40,85^\circ$ ,  $49,47^\circ$ ,  $54,12^\circ$ ,  $57,61^\circ$ ,  $62,47^\circ$  și  $63,97^\circ$  corespund planelor de cristal și au indicii (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300). Aceasta indică faptul că probele preparate au fost o formă cristalină pură a structurii de hexaedru. Se poate observa că vârful oxidului de fier este slăbit de dopajul cu nanotuburi de carbon, dar este încă limpede datorită cantității reduse de dopaj [26].



**Figura 1.24.** Analiza XRD al oxidului de fier [26].

**Figura 1.25** prezintă morfologia suprafeței sensibile la gaze care au fost sinterizate la temperaturi diferite de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C și, respectiv, 300°C. **Figura 1.25f** prezintă morfologia suprafeței oxidului de fier pur. Se poate vedea în mod clar în **figura 1.25(a), (b)** că nanotuburile de oxid de fier și de carbon se lipesc unele de altele dacă temperatura de sinterizare este prea mică. **Figura 1.25(c), (d)** prezintă o suprafață mai uniformă a celor două materiale care conțin o mulțime de goluri care facilitează absorbția gazului. De asemenea, proba prezentată în **figura 1.25(d)** este mai bună decât proba din **figura 1.26(c)**. În **figura 1.25(e)**, majoritatea particulelor sunt particule de oxid de fier, deoarece temperatura ridicată de sinterizare are ca rezultat o pierdere mai mare a nanotuburilor de carbon. **Figura 1.25(f)** este o probă de particule pure de oxid de fier care seamănă cu ace și are un rezultat de adsorbție de acetonă mai bun [26].

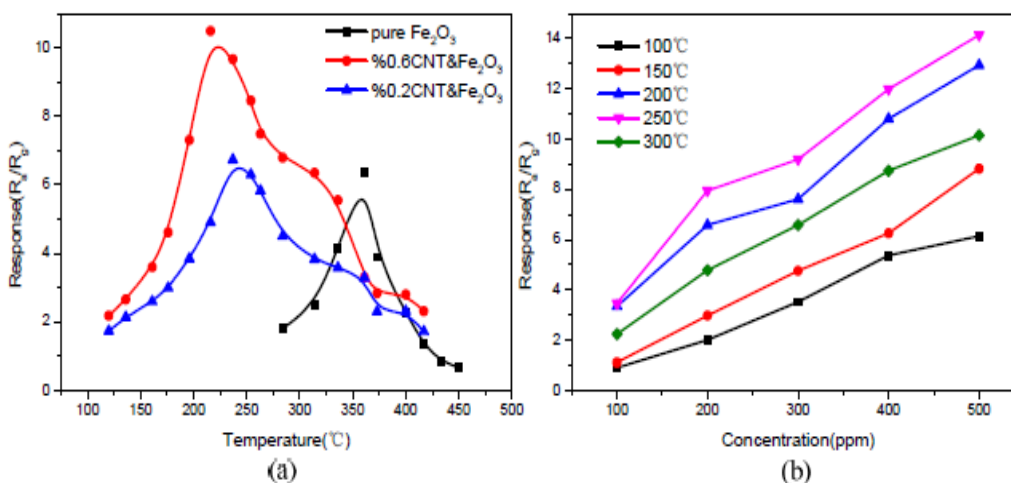


**Figura 1.25.** Imaginea SEM (a) 0,6%CNT și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $T=100^\circ\text{C}$ );(b) 0,6% CNT și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T=150^\circ\text{C}$ ); (c) 0,6%CNT și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $T=200^\circ\text{C}$ ); (d) 0,6%CNT și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T=250^\circ\text{C}$ ); (e) 0,6%CNT și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $T=300^\circ\text{C}$ ) și (f)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $T=200^\circ\text{C}$ ) [26].

**Figura 1.26(a)** Reprezintă rezultatul variației temperaturii asupra răspunsului sensorului la o concentrația acetonei de 400 ppm pentru diferite cantități de dopaj. Răspunsul sensorului crește odată cu creșterea temperaturii până la atingerea temperaturii optime de funcționare. După acest punct, chiar dacă temperatura continuă să crească, răspunsul scade. Comparând probele cu doparea de 0%, 0,2% și 0,6%, se poate observa că senzorii din nanotub de carbon dopat au temperaturi de funcționare mai scăzute și răspunsuri mai mari în comparație cu senzorul de gaz pur de oxid de fier. Se observă că, atunci când temperatura de lucru a senzorului de gaz de oxid de fier pur este mai mică de 283°C, nu există nici un răspuns și atunci când temperatura de lucru este de 361°C, se obține un răspuns maxim de 6,34. Totuși, pentru o cantitate de dopaj de 0,6%, senzorul de gaz

dopat prezintă un răspuns la 120°C și atinge un răspuns maxim de aproximativ 10,49 la 220°C. Nanoparticulele de oxid de fier sunt relativ de dimensiuni mici și au o activitate de suprafață mare care oferă o mai mare sensibilitate. Temperatura de sinterizare are o mare influență asupra sensibilității materialului la răspuns la gaz, deoarece temperaturile extreme pot determina creșterea nanoparticulelor prea mari, reducând activitatea suprafeței. Prin urmare, temperatura de sintetizare are o mare influență asupra proprietăților de detectare a gazului din material [26].

**Figura 1.26(b)** Reprezintă răspunsul sensorului de (0,6% CNT și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la diferite concentrații a acetonei și la temperaturi diferite. Când temperatura de sinterizare este menținută la 250°C, răspunsul sensorului de gaz este mai mare în comparație cu alte temperaturi. Prin urmare, temperatura optimă de sintetizare este valoarea de 250°C [26].

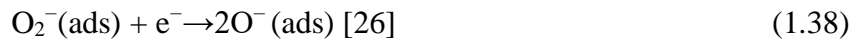


**Figura 1.26 (a)** Răspunsul diferitor probe la concentrația acetonei de 400 ppm la diferite temperaturi de operare; **(b)** Răspunsul unui sensorului la diferite temperaturi de sinterizare și concentrații de acetonă [26].

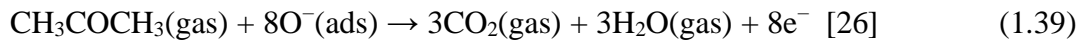
### Mecanismul de detectarea a acetonei de către oxidul de fier:

Oxidul de fier este un semiconductor de tip *n*. La temperatura camerei, când acest material sensibil la gaze este expus la aer, o cantitate mare de molecule de oxigen intră în contact cu materialul sensibil care captează electronii din banda de conducție pentru a forma ioni negativi de oxigen. Reacția are loc așa cum se arată în ecuațiile (1.24) - (1.26). În același timp, se formează un strat de epuizare a electronilor datorită pierderii de electroni de pe suprafața materialului sensibil la gaz, care are ca rezultat o valoare crescută a rezistenței materialului [26]:

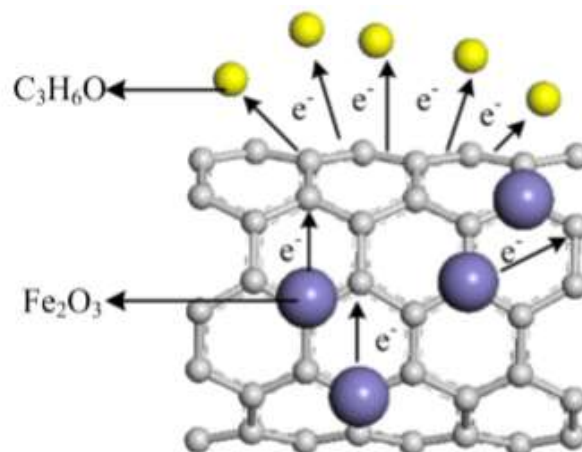




Când senzorul este plasat sub vaporii de acetonă care formează un gaz reducător, aceștia reacționează cu ionii negativi de oxigen, așa cum se arată în ecuația (1.27). Electronul este returnat la suprafața materialului, ceea ce duce la reducerea grosimii stratului de epuizare a electronului pe suprafața materialului. Drept rezultat, valoarea rezistenței materialului scade [26]:



Datorită funcției de lucru a electronilor din nanotuburile de carbon adsorbția este mai mare decât cea a oxidului de fier pur, electronii captați de moleculele de oxigen sunt acum furnizați de oxidul de fier prin nanotuburi de carbon așa cum se arată în Figura 28. Nanotubul de carbon are o structură tubulară și o suprafață mai mare care duce la o îmbunătățire eficientă a capacității de adsorbție prin adsorbția mai multor molecule de gaze. Astfel, schimbarea valorii rezistenței a crescut, crescând astfel răspunsul senzorului. Pe de altă parte, structura poroasă a nanotuburilor de carbon poate accelera în mod eficient fluxul de gaz, transferul de electroni și modificarea rezistenței, reducând astfel timpul de recuperare a răspunsului senzorilor. Doparea nanotuburilor de carbon care sunt semiconductori de tip p poate reduce rezistența oxidului de fier care este un semiconductor de tip n. Când o cantitate mică de nanotuburi de carbon este adăugată la oxidul de fier, amplitudinea crescută a valorii rezistenței este mult mai mică decât amplitudinea scăzută a valorii rezistenței la oxid de fier. Astfel, valoarea rezistenței scade și răspunsul crește. Atunci când cantitatea adăugată de nanotuburi de carbon depășește un anumit interval de cantitate, creșterea valorii de rezistență a nanotuburilor de carbon și scăderea valorii de rezistență a oxidului de fier este aproape aceeași. Astfel, chiar dacă modificarea rezistenței nu este evidentă, răspunsul este redus. Ca rezultat, există o cantitate optimă de dopaj în procesul de dopaj [26].



**Figura 1.27.** Mecanismul de adsorbție a ionilor de acetonă de către  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [26].

### **1.3. Analiza literaturii privitor la oxizii de Fe-Cu pentru senzori de compuși organici volatili**

#### **1.3.1 Prepararea nanocompozitelor subțiri pe bază de Cu și Fe prin pulverizare radio-frecvență și creșterea nanocompozitelor de oxid de Cu și oxid de Fe prin tratare termică în aer pentru aplicații în compuși organici și COV.**

Aplicațiile avansate în inginerie adesea necesită multi-materiale funcționale cu o gamă largă de proprietăți reglabile. Datorită dificultății de a îndeplini o astfel de necesitate, nu este destul să se utilizeze doar semiconductori de tip p, există o creștere a necesității combinării materialelor cu proprietăți complementare pentru a atinge anumite obiective tehnologice. Creșterea recentă a interesului pentru compozitele subțiri de peliculă fabricate din oxizi de metal semiconductori de tip n și p a fost în mod special excitat din cauza unor probleme specifice, legături. Acest tip de compozit prezintă, într-adevăr, caracteristicile catalitice și sensibilitatea ridicată și neobișnuită, selectivitate ridicată la reducerea sau oxidarea speciilor de gaz, comparativ cu omologii lor individuali. Datorită proprietăților lor interesante de detectare a CO, etanol sau acetone [28].

#### **Metoda experimentală de elaborare peliculelor subțiri pe bază de Cu și Fe**

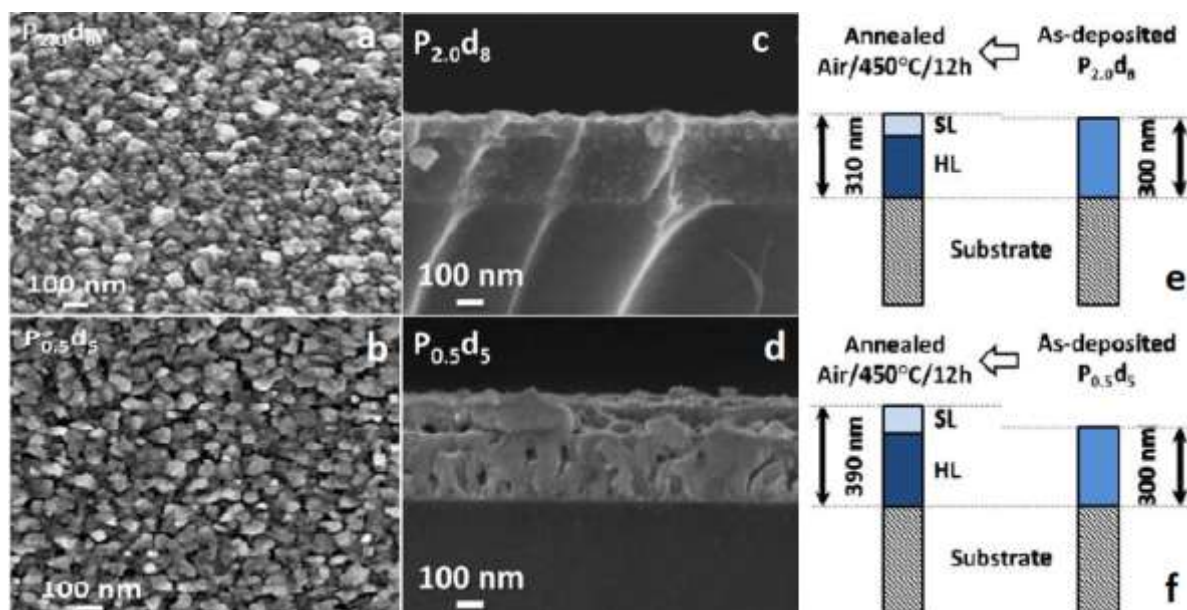
În prima etapă, filmele subțiri s-au preparat prin pulverizare nereactivă de radiofrecvență dintr-o țintă ceramică micronică  $\text{Cu}:\text{FeO}_2$  utilizând un aparat Alcatel A450. Învelișurile obținute sunt alcătuite din nanoparticule de cupru, care sunt încorporate într-o matrice de oxid. Aceste nanostructuri subțiri de metal /oxizi nanocompozite s-au obținut cu diferite conținuturi de metale și oxizi în funcție de condițiile de depunere (presiunea de argon P variind de la 0,5 la 2,0 Pa și distanța sursa de  $\text{Cu}:\text{FeO}_2$  și substrat d de 5 până la 8 cm). Vor fi prezentate patru probe depuse cu presiuni extreme (0,5 și 2,0 Pa) și distanțe dintre sursa de  $\text{Cu}:\text{FeO}_2$  și substrat (5 și 8 cm) și au fost notate  $P_{0.5d5}$ ,  $P_{0.5d8}$ ,  $P_{2.0d5}$  și  $P_{2.0d8}$ . Toate probele depuse au fost preparate cu o grosime constantă de 300 nm. În etapa a doua, aceste probe s-au tratat termic în aer la temperatura de 450°C timp de 12 ore pentru a se obține nanostructuri de oxid subțire din oxid de cupru și de fier pe bază de fier [28].

Studiile de difracție cu raze X de temperatură în condiții de temperatură (TXRD) s-au efectuat utilizând un difractometru (Bruker D8 Advance) echipat cu un detector (Bruker LynxEye 1D) și cu un atașament (HTK1200N Anton Paar) la temperatură înaltă în geometria h-h. Modelele de difracție au fost scanate pe un interval de 29-46° în 2 ore cu o treaptă de 0.022°, un timp de numărare de 1,5s / treaptă și cu o rată de temperatură de 25°C de la temperatura camerei până la 500°C. Modelele de



incidență XRD și GIXRD măsurate la temperatura camerei, au fost colectate pe un aparat Siemens D5000 (cu pasul  $\alpha = 1^\circ$ ) echipat cu un detector (Bruker SolX). Modelele de difracție au fost scanate într-un interval de  $20-80^\circ$  în 2 ore cu o treaptă de  $0,03^\circ$  și cu timpul de 7 s/treaptă. Spectrele Raman s-au colectat utilizând un microscop Horiba Scientific Raman echipat cu o lungime de undă a laserului de 532 nm și o lentilă aobiectivului 100x. În timpul măsurării, puterea laser rezultată la suprafața probei a fost ajustată la 1,1 mW. Spectrul final este media a trei acumulări de 300s. Examinarea mai multor regiuni a arătat că probele sunt omogene [28].

Studiile microstructurale au fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic cu scanare JEOL JSM 6400 (FE-SEM). Eșantioanele au fost tăiate cu un vârf de diamant și au fost imediat fixate aproape de suportul probei pentru analizele FE-SEM în secțiune transversală. Compoziția chimică ale peliculelor, a fost determinată cu sonda electronică (EPMA), au fost realizate cu un aparat Cameca SX 50. Efectuarea analizelor a peliculele depuse au fost efectuate pe substrat de siliciu. Substratul de Si este fără oxigen fiindcă cu acid fluorhidric s-a îndepărtat stratul subțire de  $\text{SiO}_2$ . Valoarea medie finală se va calcula după efectuarea a minim zece măsurări [28].

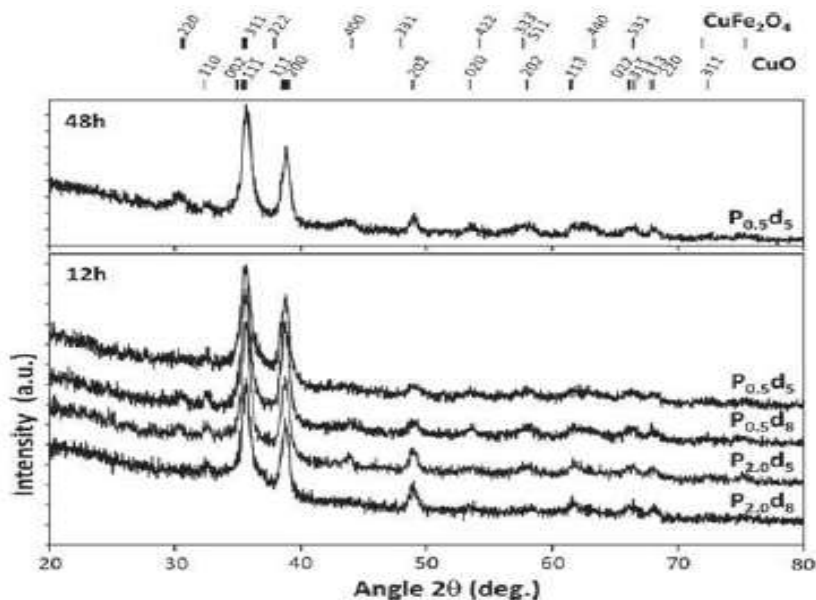


**Figura 1.28** este analiza FE-SEM (a) este viziunea în plan cu distanța dintre sursa de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  și substrat de  $d=8\text{cm}$  și presiunea argon  $P=2.0$ , (b)  $P=0.5$ ,  $d=5\text{cm}$  iar (c) veziunea în secțiunea cu  $d=8\text{cm}$ ,  $P=0.5$ , (d)  $P=0.5$ ,  $d=5\text{cm}$  (e) și (f) indică dimensiunile fiecărui strat (SL= $\text{CuO}$ , HL= $\text{CuFe}_2\text{SO}_4$ , substrate=Si) [28].

**Figura 1.29** prezintă modelele GIXRD ale peliculelor subțiri  $\text{P}_{0.5d_5}$ ,  $\text{P}_{0.5d_8}$ ,  $\text{P}_{2.0d_5}$  și  $\text{P}_{2.0d_8}$ , tratate în aer timp de 12 ore la  $450^\circ\text{C}$ . Toate vârfurile caracteristice ale fazei tenorite sunt prezente. Cu toate acestea, faza  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  lipsește surprinzător în modelele GIXRD, cu excepția unui vârf de intensitate

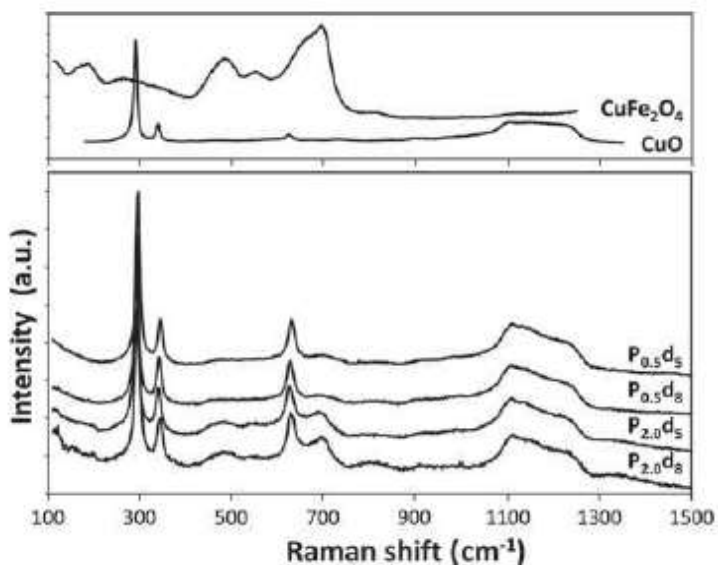


mică situat în jurul valorii de  $30^\circ$  în 2 ore, care poate fi atribuită  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (220) reflecției Bragg. Tratată în aer la  $450^\circ\text{C}$  timp de 48 de ore proba  $\text{P}_{0.5}\text{d}_5$  confirmă, totuși, prezența cupro-spinelului. Vârful caracteristic ale modelelor cu raze X rămân minuscule, după cum se arată în graficul superior [28].



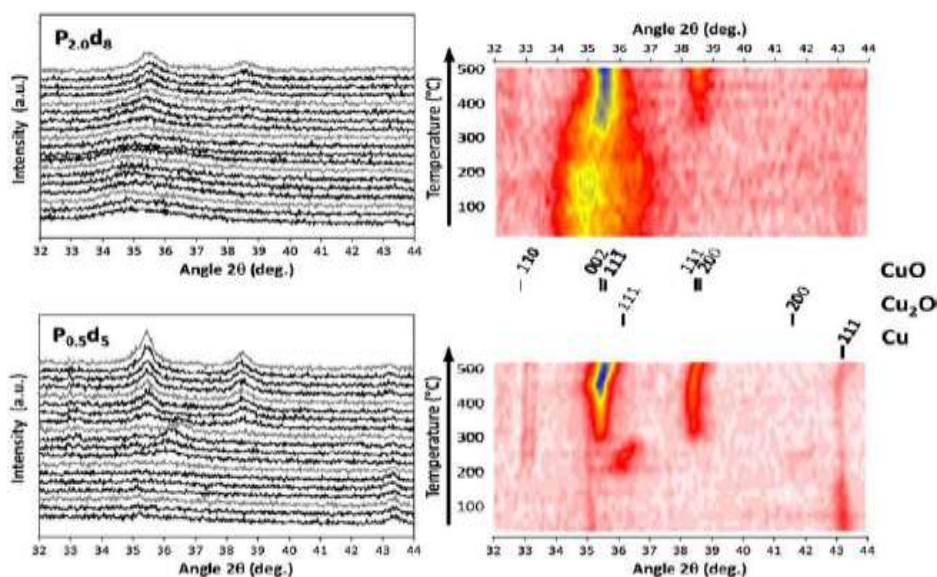
**Figura 1.29** Analiza GIXRD a probelor cu distanța dintre sursa de  $\text{CuFeO}_2$  și substrat  $d=5\text{cm}$ , presiunea argon  $P=0.5$ ,  $P=0.5$ ,  $d=8\text{cm}$ ,  $P=2.0$ ,  $d=5\text{cm}$ ,  $P=2.0$ ,  $d=8\text{cm}$ .

Probele au fost tratate termic timp de 12 ore la  $450^\circ\text{C}$  iar altă proba cu  $d=5\text{cm}$ ,  $P=0.5$  au fost tratate 48 ore [28].

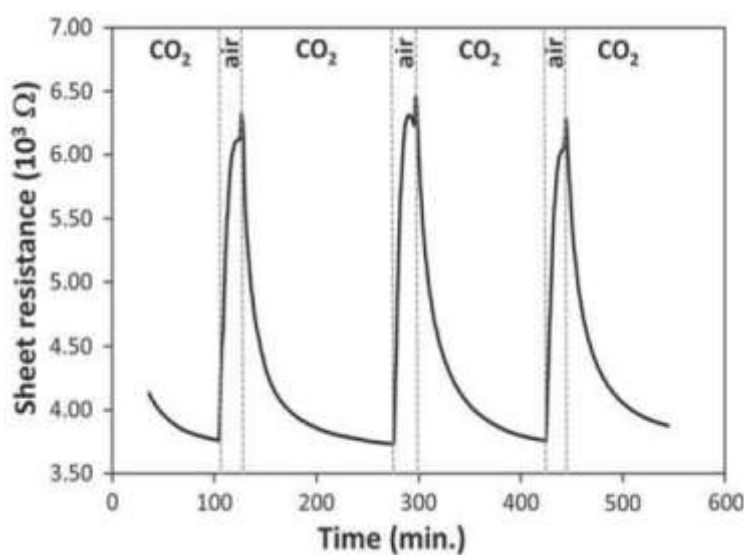


**Figura 1.30** Prezintă spectrele Raman ale probelor  $P_{0.5d_5}$ ,  $P_{0.5d_8}$ ,  $P_{2.0d_5}$  și  $P_{2.0d_8}$  ce au fost tratate timp de 12 ore la  $450^\circ\text{C}$  sub aer. Spectrele Raman a pulberilor  $\text{CuO}$  și  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sunt de asemenea prezentate pentru comparația lor [28].

Pentru a observa formarea fazelor descrise în, au fost efectuate experimente pe probele XRD corespunzătoare celor două condiții de depunere. Probele  $P_{0.5d_5}$  și  $P_{2.0d_8}$  au fost astfel studiate prin XRD de la  $25$  la  $500^\circ\text{C}$  în figura de mai jos [28].



**Figura 1.31** Analiza XRD a probelor cu distanța dintre sursa de  $\text{CuFeO}_2$ -substrat  $d=5\text{cm}$  și presiunea argon  $P=0.5$ ,  $P=0.5$ ,  $d=8\text{cm}$ ,  $P=2.0$ ,  $d=5\text{cm}$ ,  $P=2.0$ ,  $d=8\text{cm}$  de la  $25^\circ\text{C}$  până la  $500^\circ\text{C}$  cu interval de  $25^\circ\text{C}$ . Intensitățile sunt reprezentate în culori în imaginile de alături [28].



**Figura 1.32** Răspunsul este reprezentat sub forma evoluției rezistenței electrice ( $R_{air}/ R_{CO_2}$ ) a probei de  $CuO-CuFe_2O_4 (P_{0.5d_5})$  în timp cu concentrația de  $CO_2$  în valoare de 5.000 ppm la temperatură de operare  $250^\circ C$  [28].

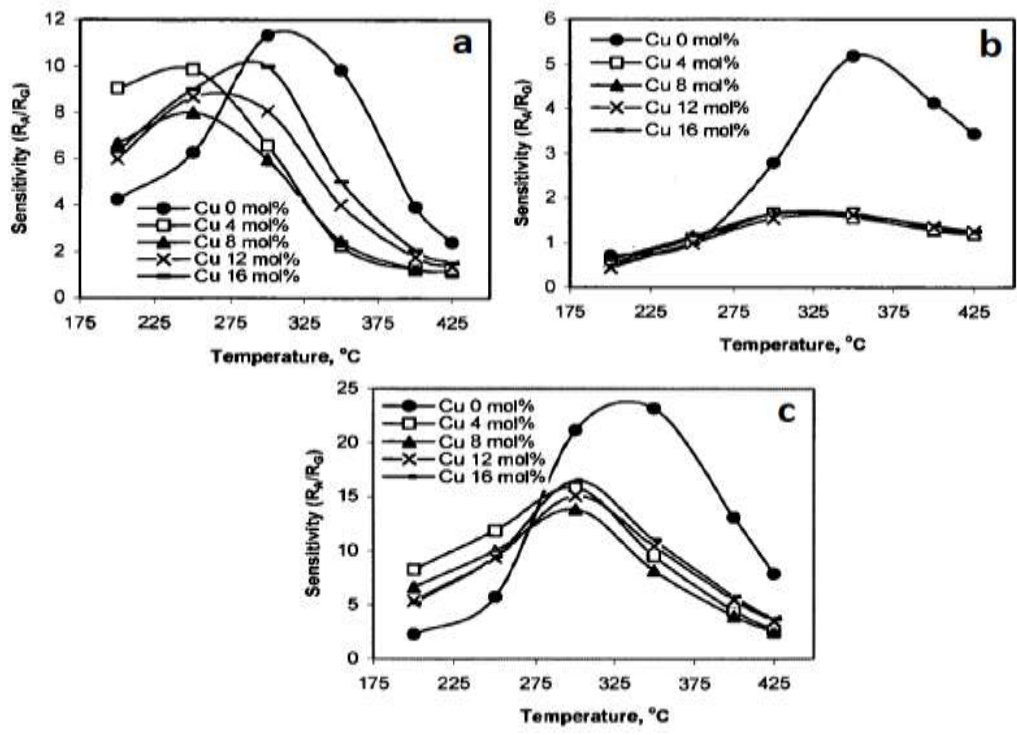
### 1.3.2 Oxid de Fe dopat cu Cu în calitate de material pentru sensor de gaz.

Tabelul 1.1 Compozitia materialul [29].

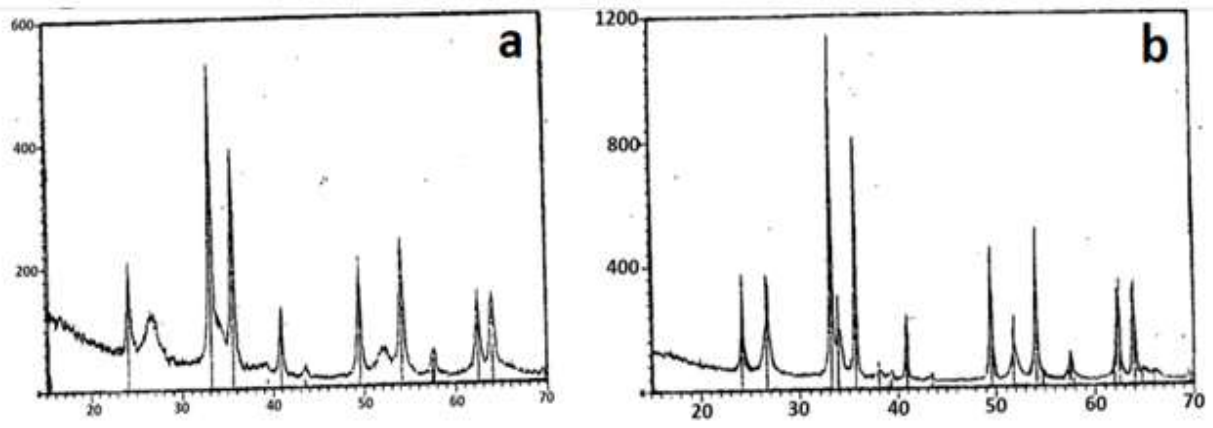
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	90 mol%	86 mol%	82 mol%	78 mol%	74 mol%
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	10 mol%	10 mol%	10 mol%	10 mol%	10 mol%
$CuSO_4$	0 mol%	4 mol %	8 mol%	12 mol%	16 mol%

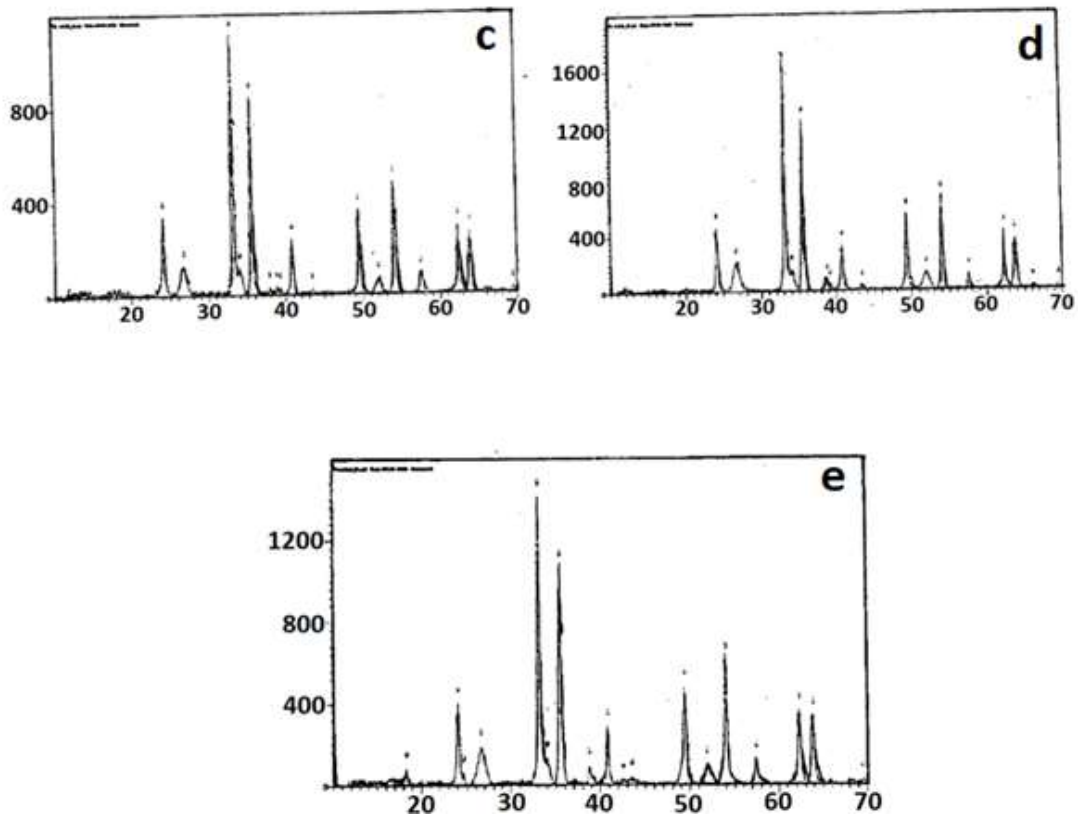
**Figura 1.33** reprezintă răspunsul senzorului la concentrația  $CO$  (3000 ppm),  $CH_4$  (5000 ppm) și  $H_2$  (6500ppm) în dependență de proporția de  $Cu$  adăugată, sintetizate la  $700^\circ$  și valoarea  $pH$  de 7,20. Este evident că temperatura de funcționare pentru sensibilitatea maximă la  $CO$  scade substanțial cu adaosul de  $Cu$ , fiind cea mai scăzută aproximativ între  $225^\circ C$  și  $250^\circ C$  pentru senzori cu 4 mol%  $Cu$  și apoi crește la aproximativ  $300^\circ C$  pentru cei cu 16 mol% de  $Cu$ . Corespunzător acestei variații, temperaturile de funcționare prezintă un punct de inflexiune la cel mai mic la aproximativ 4% mol  $Cu$ , apoi se întorc la  $300^\circ C$  pentru senzori cu 16moli %  $Cu$ , care este aproape de temperatura de funcționare a senzorilor fără adăugare de  $Cu$  așa cum se arată în **figura 1.33**.

În comparație cu rezultatele obținute de la senzorii fără adaos de  $Cu$ , sensibilitatea senzorului la  $CH_4$  și  $H_2$  scade în mod semnificativ în proporția adăugării Cuprului și ambele temperaturi de operare scad în jos de la  $350$  la  $300^\circ C$ . Totuși, se pare că acest efect nu este sensibil la cantitatea de adăugare a Cuprului. Acest rezultat este semnificativ și poate fi utilizat pentru a îmbunătăți selectivitatea  $CO$  față de  $CH_4$  și  $H_2$  [29].



**Figura 1.33** Sensibilitatea senzorului în funcție de temperatură și de adaosul de Cu Concentrația CO de 3000 ppm (a), CH<sub>4</sub> de 5000 ppm (b) and H<sub>2</sub> de 6500ppm (c) [29].



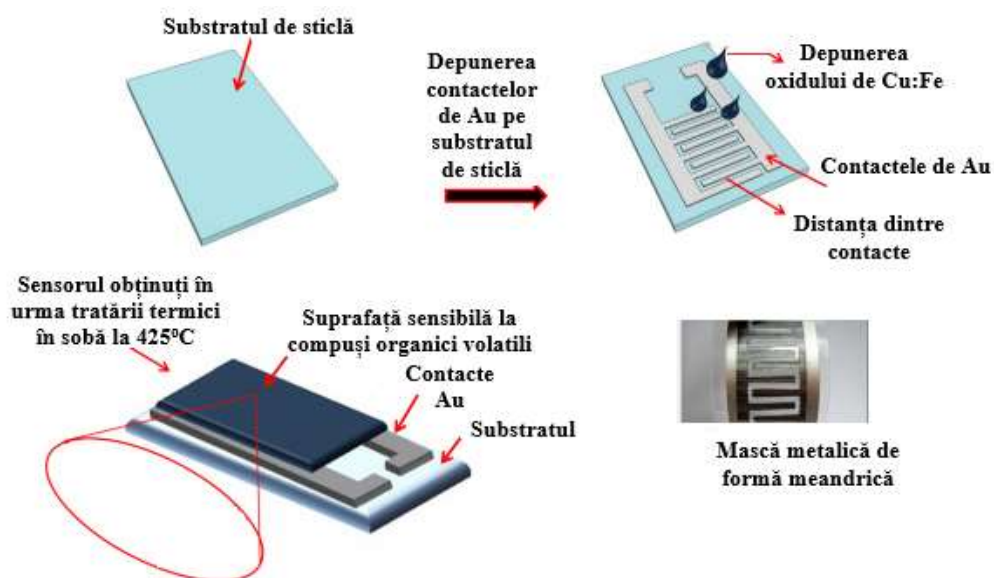


**Figura 1.34** Analiza XRD pentru probele sinterizate la 700°C cu 0% mol (a), 4% mol (b), 8% mol (c), 12% mol (d) și 16% mol Cu (e), Axa OX intensitatea – Axa OY unghiul [29] .

## II. Prepararea nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu

### 2.1. Metoda de preparare a nanostructurilor din oxizi micști de Fe-Cu

În tehnologia de obținere a senzorilor de compuși organici volatili sunt aceleași etape ca și pentru senzorii de gaz, etapele din (**figura 2.1**) au devenit tradiționale în procesul de obținere a senzorului.



**Figura 2.1.** Tehnologia de fabricare a senzorilor .

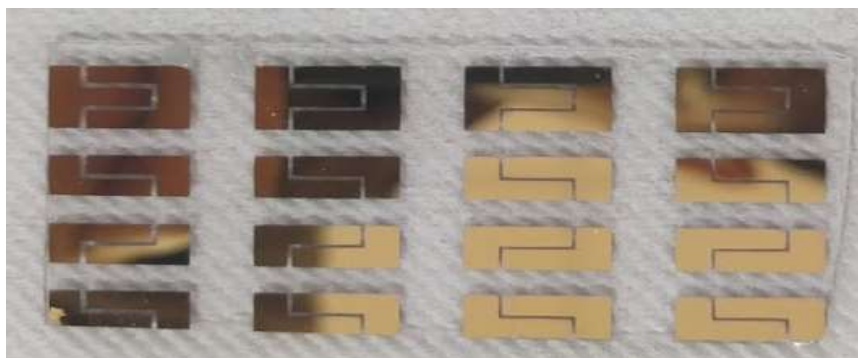
**a)** Ca substrat pentru senzor s-a folosit sticla cu dimensiunea (76 mm × 26 mm × 2 mm), sticla a fost curățată în alcool etilic și prelucrată în soluție de HCl 36% timp de 10 min, apoi s-a clătit în apă deionizată, spălat în soluție H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> timp de 10 min.



**Figura 2.2.** Substratul de sticlă.

**b)** Al doilea pas este depunerea contactelor de Au cu ajutorul unei măști metalice, se va folosi metoda de depunere "spray pyrolysis" instalația va fi descrisă mai jos (**figura 2.3**).

Contactele metalice se vor depune cu ajutorul măștii de tip meandru, în final se va obține o suprafață omogenă și cu o configurație de tip meandru cu grosimea de 1 mm. În studiul dat în calitate de metal pentru contacte s-a folosit Au.



**Figura 2.3.** Substratul de sticlă după depunerea contactelor.

c) Depunerea stratului de oxid pe contactele depuse în pasul doi .



**Figura 2.4.** Substratul de sticlă după depunerea contactelor de Au și a oxidilor.

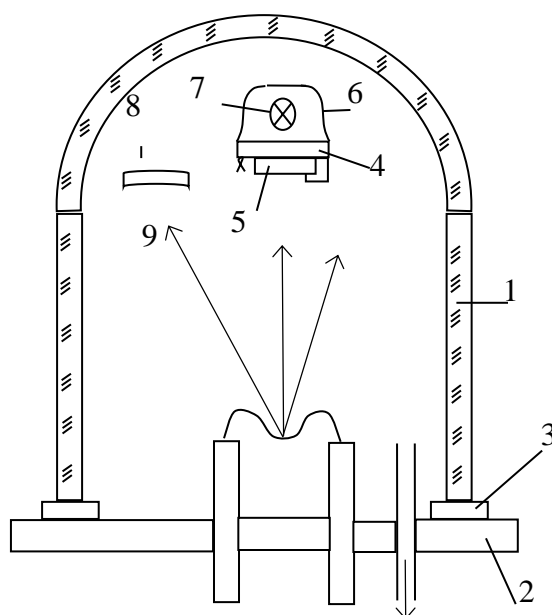
d) Tratamentele termice (TA) a  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}(60\mu\text{m})$ ,  $\text{CuO}:\text{Fe}(60\mu\text{m})$  în proporție de 1:1, la diferite temperaturi de tratare, pantă și timp pentru creșterea nanofirelor.  $425^\circ\text{C}$ , 10min, 4h și  $425^\circ\text{C}$ , 2h, 4h, se fac în două exemplare pentru analiza XRD, SEM și RAMAN iar pentru măsurări alt exemplar.



**Figura 2.5.** Proba sensibilă la COV după tratarea termică [11].

**2.2. Instalația de depunere a contactelor metalice pe substratul inițial prin evaporarea termică în vid**





**Figura 2.5.** Echipamentul tehnologic interior al instalație de depunere în vid [31].

1 – clopot de sticlă; 2 – plită de bază; 3 – garnitură de etanșare; 4 – fixator de substrat; 5 – substrat; 6 – ecran; 7 – tub halogenic pentru încălzirea substratului; 8 – traductor al grosimii peliculei depuse; 9 – termocuplu pentru măsurarea temperaturii substratului [31].

### Conectarea instalației:

- ✓ Conectați alimentarea instalației ВУП – 4 și pompa de vid preliminar apăsând butonul “Сеть” și “ФН”.
- ✓ Deschideți robinetul de apă pentru răcirea pompei cu vid înalt. Închideți supapa de vid înalt și conectați pompa de difuzie apăsând butoanele “BB” și “DH”. Timp de intrare a pompei de difuzie în regim de lucru este de 25-30 min;
- ✓ Curățați substratul inițial cu toluen sau acetone și fixați-l în fixatorul de substrat;
- ✓ Cântăriți cantitatea de substanță cu ajutorul balanței și plasați-o în vaporizator fără a atinge vaporizatorul pentru a nu-l deterioara.
- ✓ Instalați termocuplul, controlați încălzirea substratului și măsurați distanța  $r$  dintre vaporizator și substrat;
- ✓ Instalați clopotul și închideți supapa de umplere cu aer, conectați butonul „ПВ”, în volumul de lucru al instalației vom obține vid preliminar. În timpul pompării determinăm dependența presiunii în volumul de lucru față de timp. Cu ajutorul traductorului cu termocuplu controlăm presiunea reziduală.
- ✓ Peste 5-7 min după atingerea vidului de 6,6 Pa, apăsați butonul „BB”, deschideți supapă de vid de vid înalt și continuați determinarea dependenței  $P = f(t)$ .



- ✓ Apăsăm butonul „Нагреватель,Охладитель” și cu mânerul autotransformatorului fixăm tensiunea necesară pentru încălzirea substratului pînă la temperatura dată.Pentru determinarea temperaturii folosim datele milivoltmetrului;
- ✓ Cînd temperatura substratului aproximativ de 150-200°C și vidul în volumul de lucru este de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  mm col Hg apăsăm butonul „ИСП” și cu ajutorul mânerului autotransformatorului „Пер. напряжения” de la punctul de comandă din dreapta mărim curentul de încălzire a vaporizatorului pînă la valoarea de care avem nevoie;
- ✓ La terminarea procesului deconectați vaporizatorul, încălzitorul, substratul, și deconectați butonul „DH”;
- ✓ Determinați experimental viteza de condensare a peliculei și comparați-o cu valoarea teoretică;
- ✓ Determinați grosimea peliculei cu ajutorul microscopului МИИ – 4 și distribuie grosimii cu lungimea substratului;
- ✓ Măsurați rezistența superficială a peliculei folosind metoda cu 4 sonde;
- ✓ Cu ajutorul bandei adezive determinați calitativ adeziunea [31];

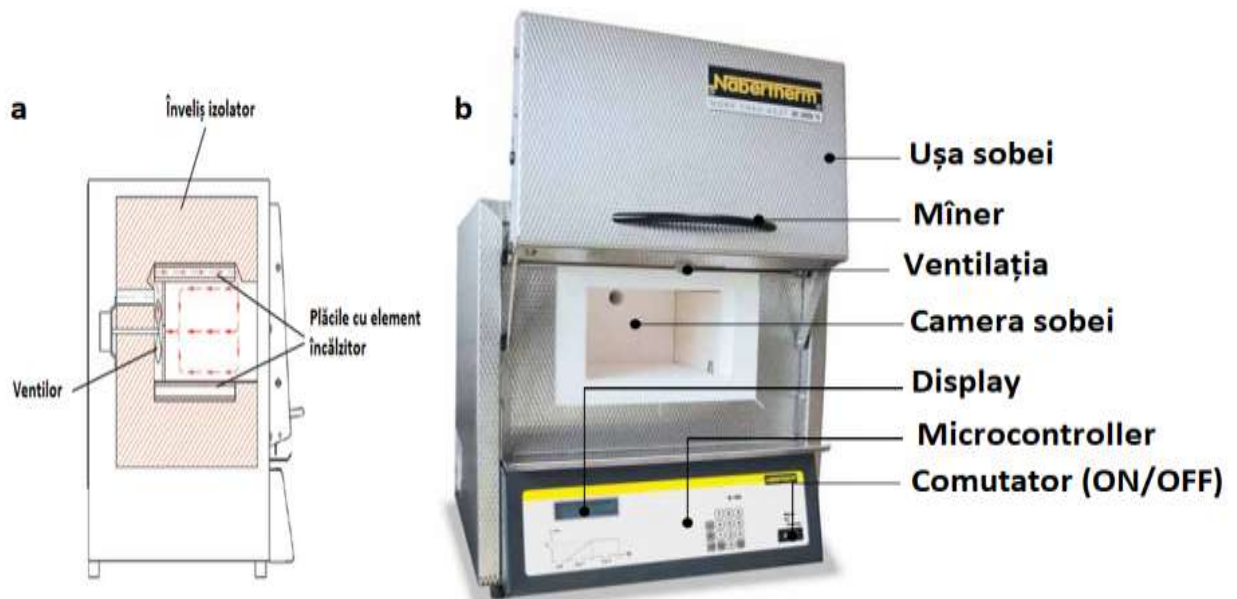
### 2.3. Instalația pentru tratament termic covențional a senzorilor de compuși organici volatili

Seria LT 5/11 HA - L 15/11 HA se bazează pe cuptorul de ardere L 3/11 ff. Acestea sunt echipate suplimentar cu un sistem de recirculare a aerului care asigură un transfer perfect de căldură la mufe și o uniformitate foarte bună a temperaturii. În combinație cu controlerul precis de lucru, ele pot fi folosite și pentru implanturile de titan. În special în gama de temperaturi scăzute sunt obținute rate uniforme de încălzire [33][34][35].

#### Caracteristici:

- ✓  $T_{max}$  1100°C
- ✓ Încălzirea se face cu ajutor la două plăci ceracime amplasate sus și jos în sobă.
- ✓ Plăci ceramice încălzesc cu ajutorul unui element integrat de încălzire care este protejat împotriva stropirii și ușor de înlocuit.
- ✓ Parta izolatoare este foarte durabilă ca măsură de precauție este întărită cu module din fibră de vid.
- ✓ Carcasă realizată din foi de oțel inoxidabil texturate (proiectare anti- rugină).
- ✓ Carcasă cu pereți dubli pentru evitarea încălzirii carcasului.
- ✓ Ușa de ridicare (LT), este proiectată să țină la distanță partea fierbinte departe de operator.
- ✓ Evacuarea aerului din sobă se face prin peretele din spate al cuptorului.

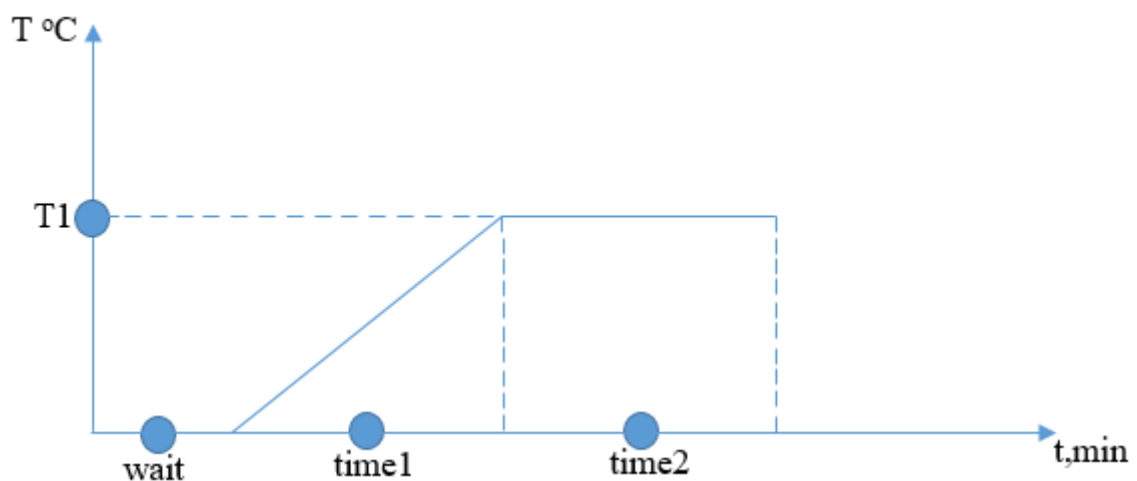
- ✓ Releu silențios de control al puterii sobei.
- ✓ Ventilatoare de circulație pentru o mai bună transmisie și distribuție a căldurii, în special în timpul încălzirii și răcirii sobei [32][33][34][35].



**Figura 2.6.** (a) structura dispozitivului, (b) Dispozitivul de TA senzorilor [33][34][35].

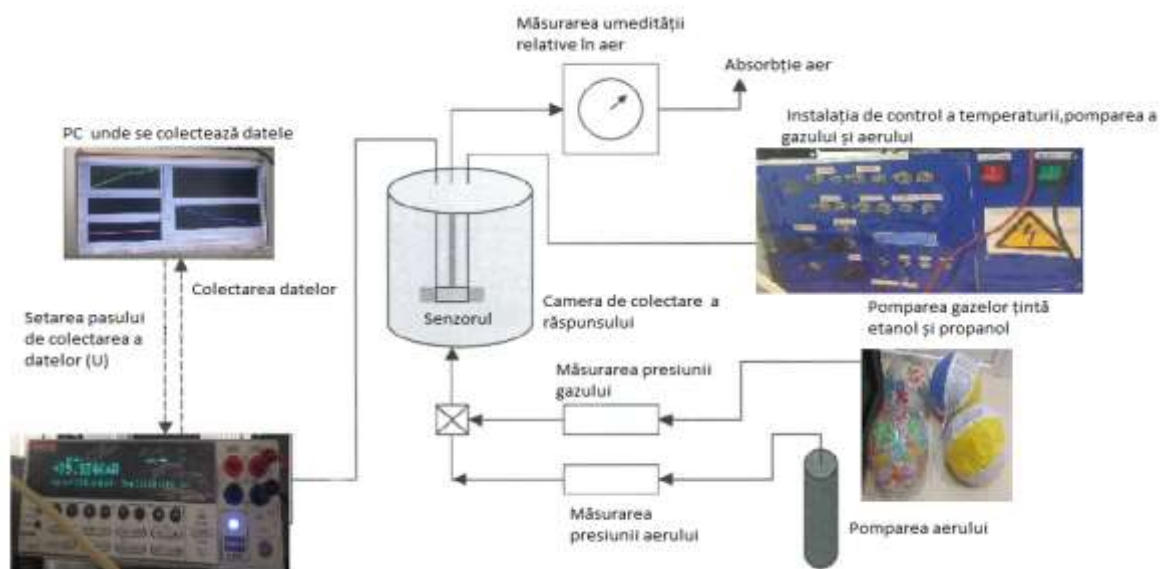
#### Tratarea termică în sobă:

- ✓ Probele se pun într-o tavă de ceramică fără ale atinge cu mâinile.
- ✓ Ne asigurăm că tot este închis și se pornește instalația.
- ✓ Pe axa OX se setează timpul de așteptare (wait) pînă la încălzire, timpul în care temperatura va crește pînă la temperatura de tratare(time1) și apoi timpul cît se va trata termic proba (time2) iar pe axa OY este temperatura (T1).
- ✓ Se așteaptă răcirea sobei de sine stătător pînă la temperatura camerei și apoi probele se extrag din sobă.



**Figura 2.7.** Graficul ce indică timpul de așteptare(wait), timpul de ridicare a temperaturii(time1) și durată tratării termice(time2), temperatura (T1) [33][34][35].

## 2.4. Instalația de măsurare a senzorilor la compuși organici volatili



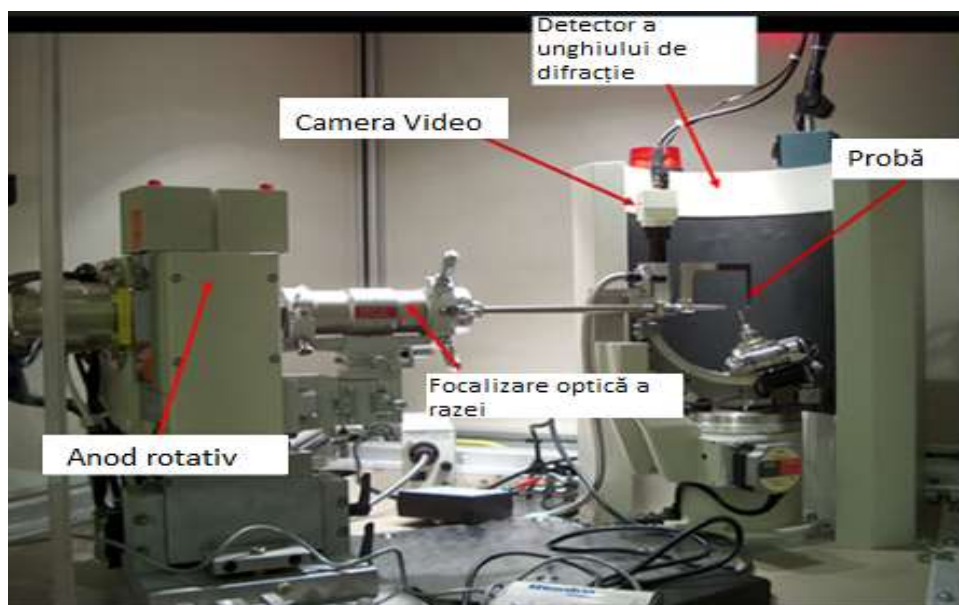
**Figura 2.8.** Instalația de colectarea a răspunsului.

### Instrucțiunea de colectare a datelor:

- ✓ Mai întâi se vor conecta toate dispozitivele ce fac parte din instalație: multimetru, PC și instalația de control.
- ✓ După în fiecare balon se va picura concentrația necesară de COV (100ppm) și apoi în baloane va fi pompat aer.
- ✓ Se fac setările necesare în PC se deschide softul de înregistrat a răspunsului la gaze și a CVA-lui și OriginPro.
- ✓ În camera de colectare a răspunsului se instalează proba care se dorește să fie studiată, se asigură că acele au contact cu proba, aerul și gazul se vor pompa și că termocuplul are contact stabil cu suprafața care va fi încălzită.
- ✓ Se pornește softul de colectare a răspunsului se așteaptă 60sec pentru ca semnalul să devină mai stabil apoi se colectează CVA la temperatura camerei și răspunsul la gaz.
- ✓ Răspunsul și CVA se vor salva în file-uri cu extensia .dat, fie care probă va avea mapă personală.
- ✓ Apoi temperatura se mărește cu pasul de 50°C pînă la temperatura 300°C și la fiecare pas se colectează CVA și răspunsul la gaz, se vor colecta trei impulsuri în caz că răspunsul este prezent.

- ✓ Dacă se obține răspuns la concentrația de 100ppm se ia proba cu cel mai bun rezultat obținut și se testează la concentrații diferite a gazului (50ppm, 100ppm, 500ppm).
- ✓ Datele obținute se vor analiza cu softul OriginPro și se vor construi graficele CVA, de răspuns și de răspuns la diferite concentrații.
- ✓ La final graficele vor fi reprezentate în formă de comparație între gaze.

## 2.5. Metode de analiză a proprietăților nanofirelor de oxizi mici de Cu și Fe pentru detectarea compușilor organici volatili prin analiza difractometriei de raze X



**Figura 2.8** Dispozitivul de analiză XRD [37].

### Caracterizarea XRD

XRD (X-ray diffraction) - spectroscopia prin difracția razelor X - prezintă o metodă de studiu a structurii cristalografice a materialelor cu ajutorul radiației Roentgen. În urma interacțiunii fasciculului de raze X incident cu proba, fluxul incident este împrăștiat de către suprafața materialului sub diferite unghiuri, creând anumite maxime (în cazul materialelor cristaline). Dacă intensitatea razelor X detectate este reprezentată în funcție de unghiul de difracție  $\theta$ , atunci este obținut modelul de difracție, care este specific pentru fiecare material în parte. Având la dispoziție baza de date a structurilor cunoscute, pot fi identificate fazele din materiale, dimensiunile cristaline, orientările cristalografice ș.a. [38].

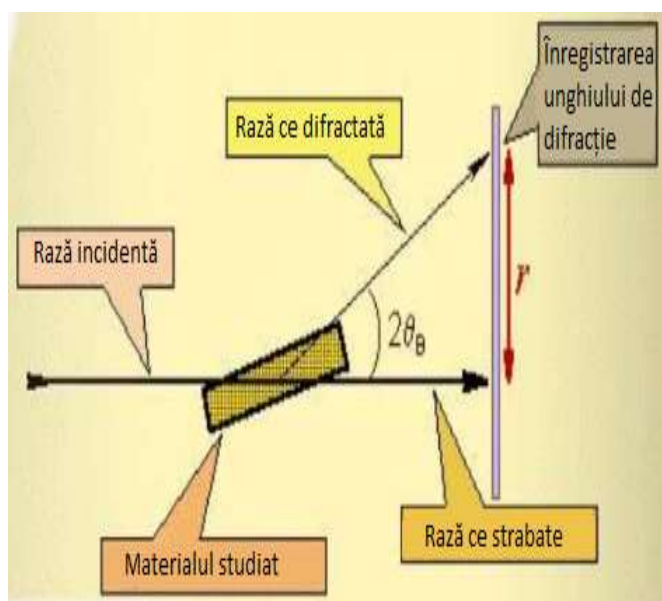
În spectroscopia XRD sunt utilizate razele X deoarece acestea au lungimea de undă ce corespunde distanței dintre atomi (0,1-10Å). În cazul în care atomii în material sunt aranjați într-o structură regulată, atunci împrăștierea acestora se prezintă prin minime și maxime a intensității de difracție.

În spectroscopia XRD cristalul se amplasează într-un goniometru și este în permanență rotit și concomitent expus fluxului incident de radiație X. În rezultat se obține tabloul de difracție compus din spoturi amplasate regulat în spațiu numite reflexii. Utilizând metoda transformatei Fourier precum și alte date caracteristice materialului, imaginea bidimensională obținută din diferite rotații poate fi convertită în tabloul tridimensional al densității electronice din cristal. Maximele care se obțin în urma reflexiei sunt determinate de formula Bragg-Wulf:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [38]. \quad [38] \quad (2.1)$$

unde  $n$  – este indicele de refracție,  $\lambda$  – este lungimea de undă a radiației X,  $d$  – distanța dintre plane,  $\theta$  – este unghiul de difracție.

În dependență de densitatea materialului studiat, informația vizând structura cristalină a materialului este colectată de la suprafața probei în adâncime începând cu câțiva micrometri și până la câteva sute de micrometri. [38].



**Figura 2.9.** Pricipiul de analiză XRD [36].

## 2.6. Metodele de analiză morfologică a năfirelor de oxizi micști de Cu și Fe cu ajutorul microscopului electronic cu scanare

Un microscop electronic de scanare furnizează informații detaliate despre suprafață prin urmărirea unei probe într-un model raster cu un fascicul de electroni.

Procesul începe cu un pistol de electroni care generează un fascicul de electroni energetici pe coloană și pe o serie de lentile electromagnetice. Aceste lentile sunt tuburi, înfășurate în bobină și denumite solenoizi.

Bobinele sunt ajustate pentru a focaliza fasciculul de electroni incident asupra eșantionului; Aceste ajustări produc fluctuații ale tensiunii, crescând / scăzând viteza în care electronii intră în contact cu suprafața specimenului.

Controlat prin calculator, operatorul SEM poate ajusta fasciculul pentru a controla mărirea, precum și pentru a determina suprafața care urmează să fie scanată.

Grinzile sunt focalizate pe etapa în care este amplasată o mostră solidă. Cele mai multe probe necesită o pregătire înainte de a fi introduse în camera de vid.

Din varietatea diferitelor procese de preparare, cele două metode utilizate cel mai frecvent înainte de analiza SEM sunt acoperirea prin pulverizare a probelor neconductoare și deshidratarea majorității probelor biologice.

În plus, toate eșantioanele trebuie să poată manipula presiunea scăzută din interiorul camerei de vid. Interacțiunea dintre electronii incidente și suprafața eșantionului este determinată de viteza de accelerare a electronilor incidenti, care transportă cantități semnificative de energie cinetică înainte de focalizarea pe eșantion.

Când electronii incidentului intră în contact cu proba, electronii energetici sunt eliberați de suprafața probei. Modelele scatter create de interacțiune dau informații despre dimensiunea, forma, textura și compoziția eșantionului.

O varietate de detectoare sunt utilizate pentru a atrage diferite tipuri de electroni împrăștiați, inclusiv electroni secundari și backscatteri, precum și raze X. Electronii de backscatter sunt electroni incidentali reflectați înapoi; Imaginile oferă date de compoziție referitoare la detectarea elementelor și a compușilor. Deși informațiile topografice pot fi obținute cu ajutorul unui detector de backscatter, acesta nu este la fel de precis ca un SED. Spectrele electronilor diferiți determină structurile cristaline, precum și orientarea mineralelor și micro-țesăturilor. Razele X, emise de sub suprafața probei, pot furniza informații despre element și minerale.

SEM produce imagini alb-negru, tridimensionale. Mărirea imaginii poate fi de până la 10 nanometri și, deși nu este la fel de puternică ca omologul său TEM, interacțiunile intense care au loc pe

suprafața specimenului oferă o profunzime mai mare, o rezoluție mai mare și, în cele din urmă, o mai detaliată Imagine de suprafață.

### **Domeniile de întrebuințare a SEM-lui:**

SEM-urile au o varietate de aplicații într-o serie de domenii științifice și industriale, în special în cazul în care caracterizările materialelor solide sunt benefice. Pe lângă informațiile topografice, morfologice și compoziționale, un microscop electronic cu baleiaj poate detecta și analiza fracturile de suprafață, poate furniza informații în microstructuri, poate examina contaminările de suprafață, poate să prezinte variații spațiale în compozițiile chimice, să furnizeze analize chimice calitative și să identifice structurile cristaline. SEM-urile pot fi un instrument esențial de cercetare în domenii precum știința vieții, biologie, gemologie, medicină și criminalistică, metalurgie. În plus, SEM-urile au aplicații practice industriale și tehnologice, cum ar fi inspecția semiconductorilor, linia de producție a produselor minuscule și asamblarea microcipurilor pentru calculatoare [39].



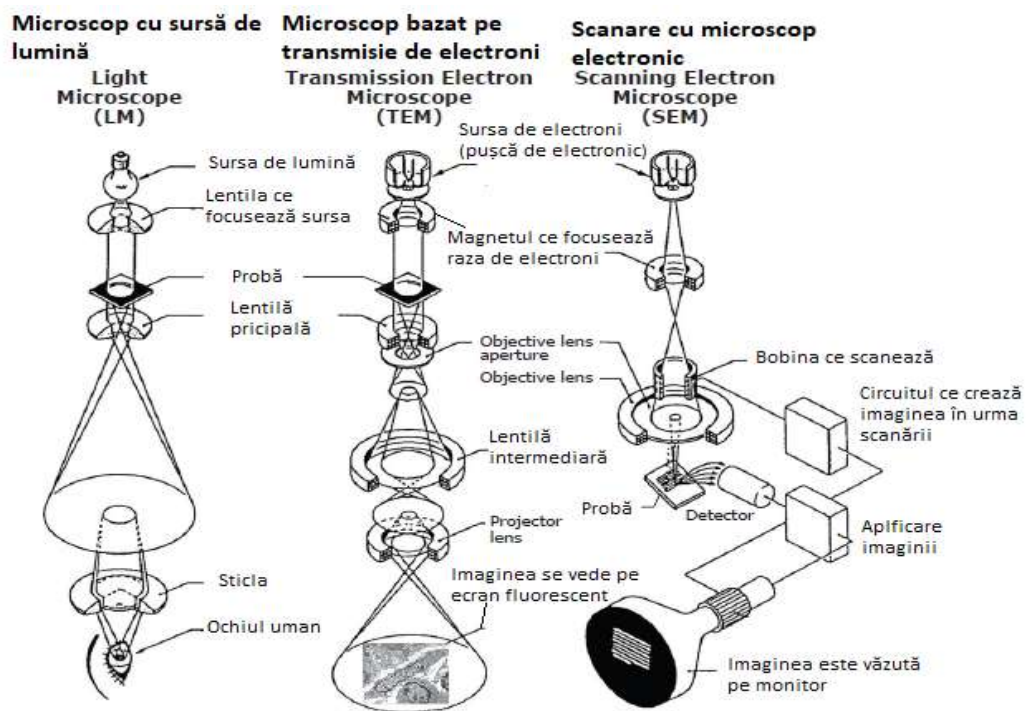
**Figura 2.10.** Microscop SEM [41].

### **Unele diferențe dintre TEM și SEM**

- SEM se bazează pe electroni împrăștiați, în timp ce TEM se bazează pe electroni transmiși.
- SEM se concentrează pe suprafața eșantionului și pe compoziția sa, în timp ce TEM oferă detalii despre compoziția internă. Prin urmare, TEM poate prezenta multe caracteristici ale probei, cum ar fi morfologia, cristalizarea, stresul sau chiar domeniile magnetice. Pe de altă parte, SEM prezintă doar morfologia probelor.



- Proba din TEM trebuie să fie tăiată mai subțire, în timp ce nu există o astfel de necesitate dacă eșantionul se va analiza cu microscopul SEM.
- TEM are o rezoluție mult mai mare decât SEM.
- SEM permite analizarea unei cantități mari de probă, în timp ce TEM ermite o cantitate mică de probe să fie analizate.
- SEM se utilizează pentru suprafețe, pudre, microstructuri lustruite și gravate, cipuri IC, segregare chimică, în timp ce TEM este utilizat pentru imagistica dislocărilor, precipitații mici, limite de granulație și analiza fisurilor și defectelor în materiale.
- În TEM, imaginile sunt afișate pe ecran fluorescent, în timp ce în SEM, imaginea este afișată pe monitor.
- SEM oferă de asemenea o imagine tridimensională, în timp ce TEM oferă o imagine bidimensională.



**Figura 2.11.** Diferența dintre microscopul cu lumină, SEM și TEM [40].



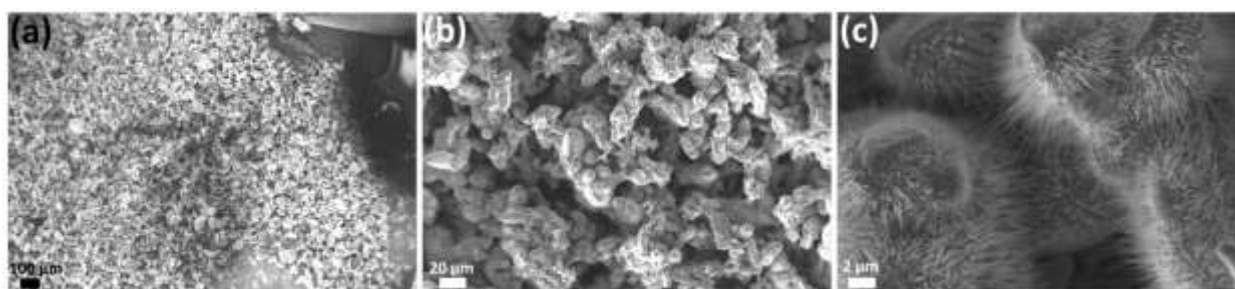
### III.CERCETAREA NANOSTRUCTURILOR OXIZILOR MICȘTI DE Fe-Ce PENTRU SENZORI DE COMPUȘI ORGANICI VOLATILI

#### 3.1.Analiza morfologică a nanostructurilor din oxizii micști de Fe-Cu



**Figura 3.8.** Imaginile SEM a rețelelor de nanofire de CuO tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min: a) mărire joasă; b) mărire medie si c) mărire înaltă.

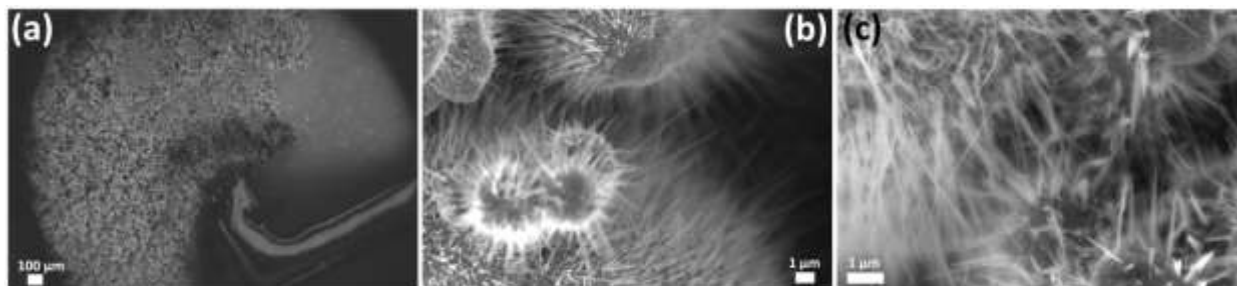
**Figura 3.8.** arată imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu oxidate la 425 °C pentru o perioadă de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de de ~40 °C/min. **Figura 3.8a** reprezintă imaginea SEM a microparticulelor oxidate și conectarea lor cu contactele din Au depuse prealabil pe substrat din sticlă. **Figura 3.8b** reprezintă imaginea SEM a câtorva micro-particule oxidate unde se observă pe suprafața lor nanofirele crescute la temperature de oxidare de 425 °C. După cum se poate observa din **figura 3.8c**, obținem o densitate înaltă de nanofire foarte subțiri pe suprafața micro-particulelor cu o lungime de la 3.5 pînă la 5 μm.



**Figura 3.9.** Imaginile SEM a rețelelor de nanofire de CuO tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min: a) mărire joasă; b) mărire medie si c) mărire înaltă.

**Figura 3.9.** arată imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu oxidate la 425 °C pentru o perioadă de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min. **Figura 3.9a** reprezintă imaginea SEM a microparticulelor oxidate și conectarea lor cu contactele din Au depuse prealabil pe substrat din sticlă. **Figura 3.9b** reprezintă imaginea SEM a micro-particulelor oxidate unde se observă pe suprafața lor nanofirele crescute la temperatura de oxidare de 425 °C. După cum se poate observa

din **figura 3.9c**, obținem o densitate înaltă de nanofire foarte subțiri pe suprafața micro-particulelor cu o lungime de la 4 pînă la 9  $\mu\text{m}$ . Observăm că nanofirele de pe probele tratate termic la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de de  $\sim 3.4$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sunt mai dense și mai lungi față de cele cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.10** Imaginile SEM a rețelelor de nanofire de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10  $\mu\text{m}$ ) tratate termic la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ : a) mărire joasă; b) mărime medie și c) mărime înaltă.

**Figura 3.10** arată imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu și Fe (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10  $\mu\text{m}$ ) oxidate la 425  $^{\circ}\text{C}$  pentru o perioadă de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . **Figura 3.10a** reprezintă imaginea SEM a microparticulelor oxidate și conectarea lor cu contactele din Au depuse prealabil pe substrat din sticlă. **Figura 3.10b** reprezintă imaginea SEM a câtorva micro-particule oxidate unde se observă pe suprafața lor nanofirele crescute la temperatură de oxidare de 425  $^{\circ}\text{C}$ . După cum se poate observa din **figura 3.10c**, obținem o densitate înaltă de nanofire foarte subțiri dar și nanopanglici cu lungimea mai scurtă față de nanofire pe suprafața micro-particulelor, lungimea nanofirelor de la 2.5 pînă la 5  $\mu\text{m}$ , iar lungimea nanopanglicilor de la 0.4 pînă la 2.5  $\mu\text{m}$ .



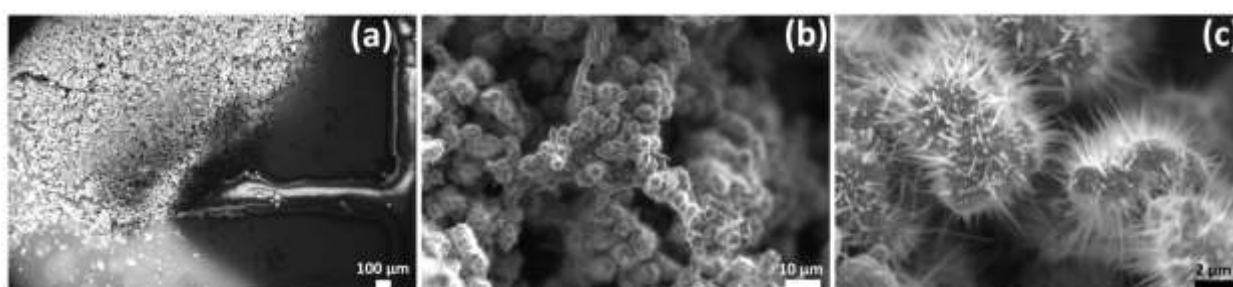
**Figura 3.11** Imaginile SEM a rețelelor de nanofire de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10  $\mu\text{m}$ ) tratate termic la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 3.4$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ : a) mărime joasă; b) mărime medie și c) mărime înaltă.

**Figura 3.11** arată imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu și Fe (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10 μm) oxidate la 425 °C pentru o perioadă de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min. **Figura 3.11a** reprezintă imaginea SEM a microparticulelor oxidate și conectarea lor cu contactele din Au depuse prealabil pe substrat din sticlă. **Figura 3.11b** reprezintă imaginea SEM a câtorva micro-particule oxidate unde se observă pe suprafața lor nanofirele crescute la temperatura de oxidare de 425 °C. După cum se poate observa din **figura 3.11c**, obținem o densitate înaltă de nanofire foarte subțiri dar și nanopanglici cu lungimea mai scurtă față de nanofire pe suprafața micro-particulelor, lungimea nanofirelor de la 2 pînă la 6 μm, iar lungimea nanopanglicilor de la 0.4 pînă la 2 μm.



**Figura 3.12** Imaginile SEM a rețelelor de nanofire de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de de ~40 °C/min: a) mărire joasă; b) mărime medie și c) mărime înaltă.

**Figura 3.12** arată imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu și Fe (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) oxidate la 425 °C pentru o perioadă de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min. **Figura 3.12a** reprezintă imaginea SEM a microparticulelor oxidate și conectarea lor cu contactele din Au depuse prealabil pe substrat din sticlă. **Figura 3.12b** reprezintă imaginea SEM a câtorva micro-particule oxidate unde se observă pe suprafața lor nanofirele crescute la temperatura de oxidare de 425 °C. După cum se poate observa din **figura 3.12c**, obținem o densitate înaltă de nanofire foarte subțiri dar și nanopanglici cu lungimea mai scurtă față de nanofire pe suprafața micro-particulelor, lungimea nanofirelor de la 2.5 pînă la 9 μm, iar lungimea nanopanglicilor de la 0.4 pînă la 3.5 μm.

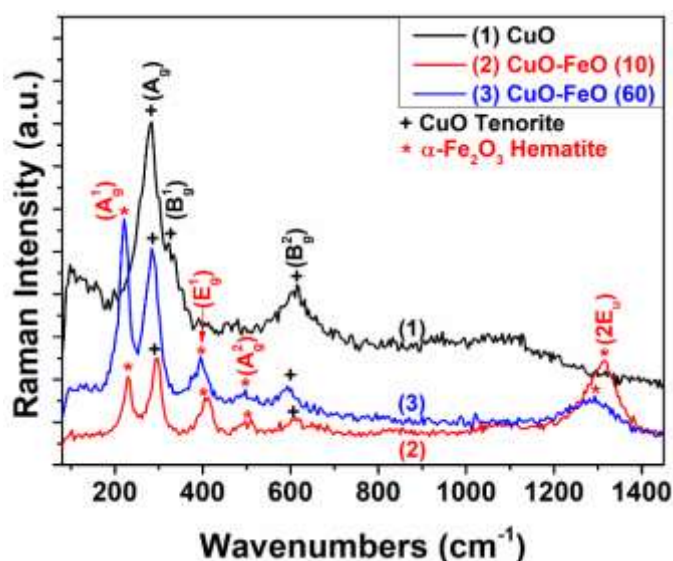


**Figura 3.13** Imaginile SEM a rețelelor de nanofire de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de de ~3.4 °C/min: a) mărire joasă; b) mărime medie si c) mărime înaltă.

**Figura 3.13** arată imaginile SEM ale micro-particulelor de Cu si Fe (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) oxidate la 425 °C pentru o perioadă de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min. **Figura 3.13a** reprezintă imaginea SEM a microparticulelor oxidate și conectarea lor cu contactele din Au depuse prealabil pe substrat din sticlă. **Figura 3.13b** reprezintă imaginea SEM a câtorva micro-particule oxidate unde se observă pe suprafața lor nanofirele crescute la temperatura de oxidare de 425 °C. După cum se poate observa din **figura 3.13c**, obținem o densitate înaltă de nanopanglici pe suprafața micro-particulelor, lungimea nanopanglicilor de la 0.4 pînă la 2.5 μm.

### 3.2. Analiza structurală a rezultatelor prin spectroscopia micro-Raman

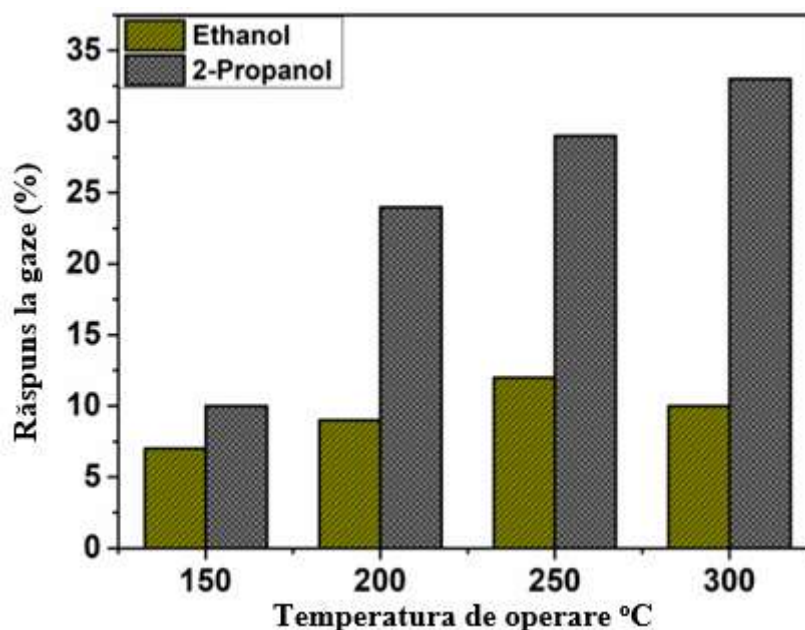
Datorită sensibilității ridicate a spectroscopiei micro-Raman, această tehnică poate fi aplicată cu succes pentru investigațiile regiunilor de suprafață. Prezența fazei de CuO în micro-particule oxidate a fost confirmată prin investigații micro-Raman (vezi **figura 3.14** (curba 1), unde vârfurile  $A_g$  ( $283\text{ cm}^{-1}$ ),  $B^1_g$  ( $323\text{ cm}^{-1}$ ) și  $B^2_g$  ( $614\text{ cm}^{-1}$ ) corespund fazei de CuO (Tenorite) ceea ce demonstrează prezența acestui material. Coexistența fazelor de CuO și  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  în micro-particule oxidate a fost confirmată prin investigații micro-Raman (vezi **figura 3.14** (curbele 2 și 3), unde pe lângă vîrfurile  $A_g$  ( $283\text{ cm}^{-1}$ ),  $B^1_g$  ( $323\text{ cm}^{-1}$ ) și  $B^2_g$  ( $614\text{ cm}^{-1}$ ) care corespund fazei de CuO (Tenorite) mai apar și vîrfurile  $A^1_g$  ( $224\text{ cm}^{-1}$ ),  $E^1_g$  ( $398\text{ cm}^{-1}$ ),  $A^2_g$  ( $504\text{ cm}^{-1}$ ) și  $2E_u$  ( $1312\text{ cm}^{-1}$ ) care corespund fazei  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hematite).



**Figura 3.14.** Spectru micro-Raman a probelor de CuO NWs (curba 1), CuO-FeO NWs (10) (curba 2) și CuO-FeO NWs (60) (curba 3) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min.

### 3.3. Cercetarea nanostructurilor oxizilor de Cu și oxizilor micști de Fe-Cu ca senzori de compuși organici volatili

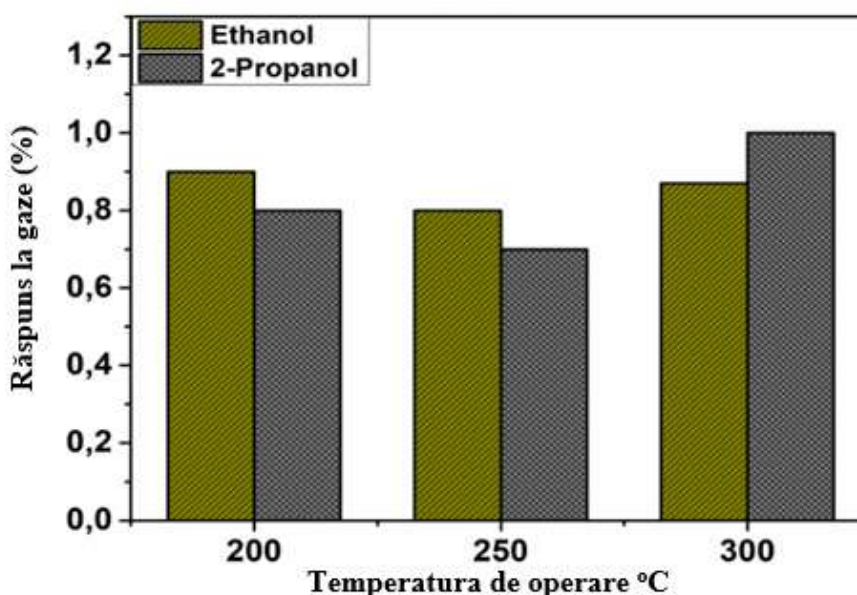
În figura 3.1 se reprezintă dependența sensibilității probei de CuO față de temperatură. Proba de CuO se evidențiază cu un răspuns de 12,5% la vapori de etanol, care este mai mare față de restul răspunsurilor la vapori de etanol a acelei probe, acest răspuns s-a obținut temperatura optimă de 250°C. La fel observăm că la aceeași temperatură dar la vapori de propanol proba de CuO oferă un rezultat mai bun rezultat, raportul  $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$  este egal cu 30%, mai mare ca la vaporii de etanol la aceeași temperatură de 250°C dar cu raportul  $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$  11%. Putem afirma că temperatura optimă de lucru a probei CuO la detectarea vaporilor de etanol este de 250°C iar la detectarea vaporilor de propanol temperatura optimă este de 300°C cu un răspuns de 32,5%. Se mai poate de observat că răspunsul la vaporii de propanol este direct proportional cu temperature la etanol nu avem aceeași depență. Din figură se observă că proba de CuO manifestă sensibilitate la vapori de etanol și propanol de la 150°C. La temperaturi mai mici nu au fost cules nici un răspuns.



**Figura 3.1.** Răspunsul la gaze (Ethanol și 2-Propanol) față de temperatura de operare a rețelelor de nanofire de CuO NWs, tratată termic TA la 425°C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min.

În figura 3.2. este prezentat răspunsul probei de CuO în amestec cu FeO(10 μm) în proporție de 1:1 la vapori de etanol și propanol. Proba data are cea mai impunătoare sensibilitate la vaporii de propanol de 1% la temperatura de 300°C pe când la vaporii de etanol este același răspunsul de

~0,8% la toate temperaturile 200°C, 250°C, 300°C. Temperatura optimală de lucru a probei de CuO:FeO(10 μm) la detectarea vaporilor de etanol și propanol nu poate fi afirmată cu exactitatea din cauza valorilor mici a răspunsului. Dacă comparăm proba dată cu proba CuO și CuO:FeO(60 μm) raportul  $R_{gas}/R_{air}$  al probei CuO:FeO(10 μm) nu întrece valoarea de 1,0% atât la vaporii de etanol cât și propanol. Crearea amestecului de CuO cu particulele FeO (10 μm) în raport de 1:1 nu a adus la o sensibilitate mai impunătoare la vapori de etanol și propanol față de probele de CuO și CuO:FeO(60 μm). La temperaturi mai mici nu a fost posibil de înregistrat răspuns.

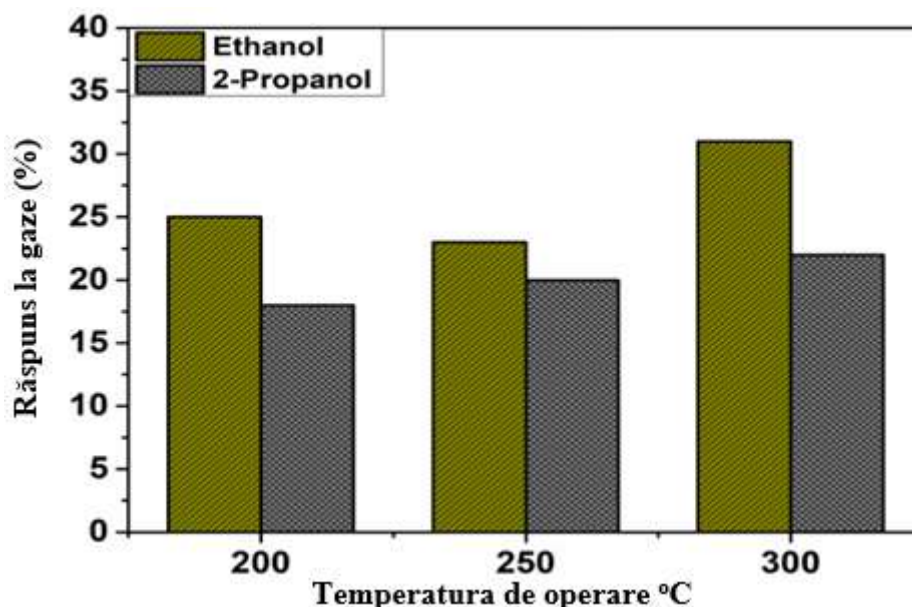


**Figura 3.2.** Răspunsul la gaze (Ethanol și 2-Propanol) față de temperatura de operare a rețelelor de nanofire de CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10 μm), tratată termic TA la 425°C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min.

În figura 3.3. este prezentat sensibilitatea probei de CuO:FeO(60 μm) în proporție de 1:1 la vaporii de etanol și propanol. Cea bună sensibilitate proba de CuO:FeO(60 μm) o are la temperatura 300°C cu raportul  $R_{gas}/R_{air}$  31% la vaporii de etanol. Sunt două temperaturi la care proba de CuO:FeO(60 μm) are raportul  $R_{gas}/R_{air}$  la vapori de etanol peste două unități 25% și 23% respectiv. Se poate de afirmat că temperatura optimală a probei de CuO:FeO(60 μm) la vaporii de etanol este de 300°C, iar la vaporii de propanol nu avem o sensibilitate evidențiată dar fiindcă cel mai mare răspuns de 22,5% este la 300°C vom afirma că această temperatură este cea optimală. Proba de CuO începe să ofere răspuns la vapori de etanol și propanol de la temperatura de 200°C și la celelalte temperaturi răspunsul este prezent doar că este nu îi favorabil pentru a fi înregistrat. La fel ca și probele anterioare CuO are o dependență față de temperatura care se aplică asupra probei pentru a fi luat răspunsul la gaz. La fel ca și în proba de CuO se observă proporționalitatea directă a răspunsului la vapori de propanol față de temperatură dar nu este așa de evidențiată. Comparând



proba dată cu proba CuO și CuO:FeO(10 μm) raportul  $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$  al probei CuO:FeO(60 μm) este destul de favorabil pentru a fi înregistrat și a se consider că proba are sensibilitatea ridicată atât la vaporii de etanol cât și propanol. Crearea amestecului de CuO cu particulele FeO (60 μm) în raport de 1:1 a adus la o sensibilitate mai impunătoare la vaporii de etanol și propanol față de proba de CuO:FeO(10 μm) dar mai slabe față de proba CuO. La temperaturi mai mici nu a fost posibil de înregistrat răspuns.

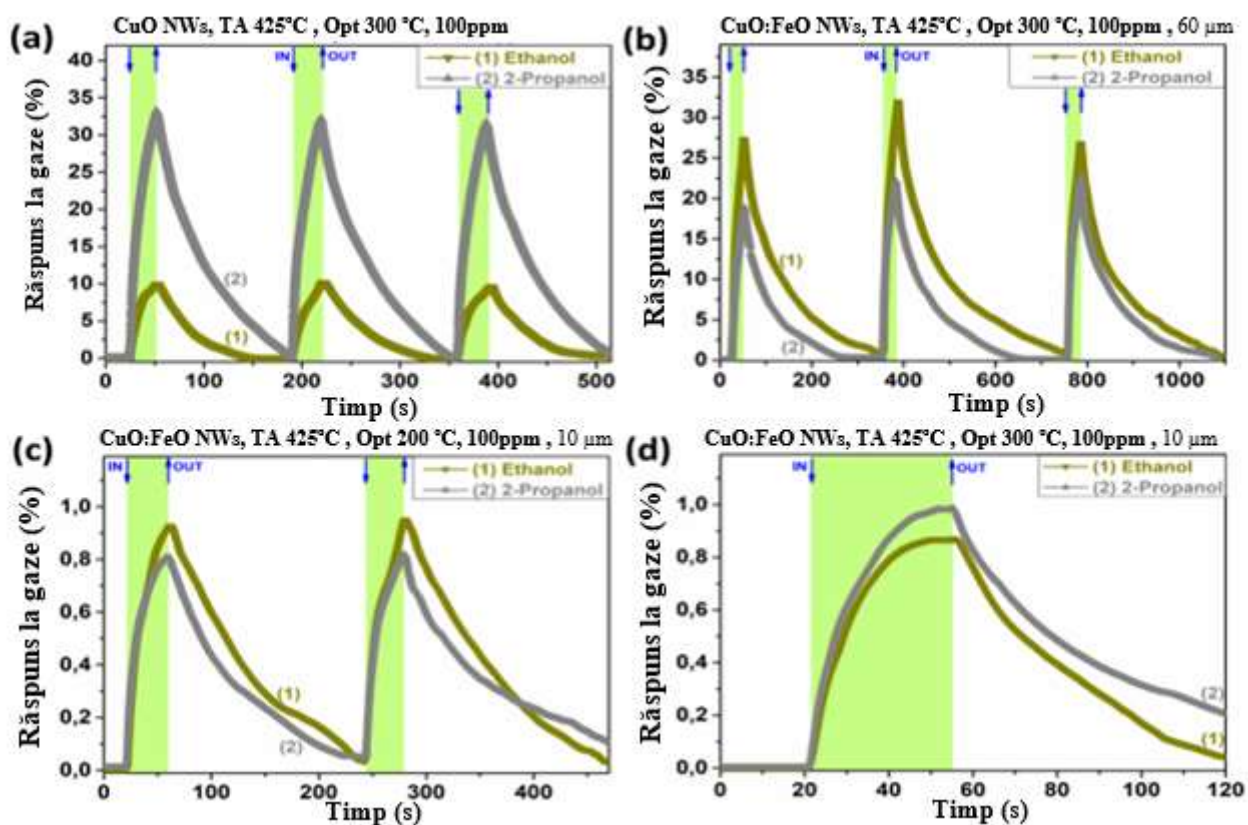


**Figura 3.3.** Răspunsul la gaze (Ethanol și 2-Propanol) față de temperatura de operare a rețelelor de nanofire de CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm), tratată termic TA la 425°C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min.

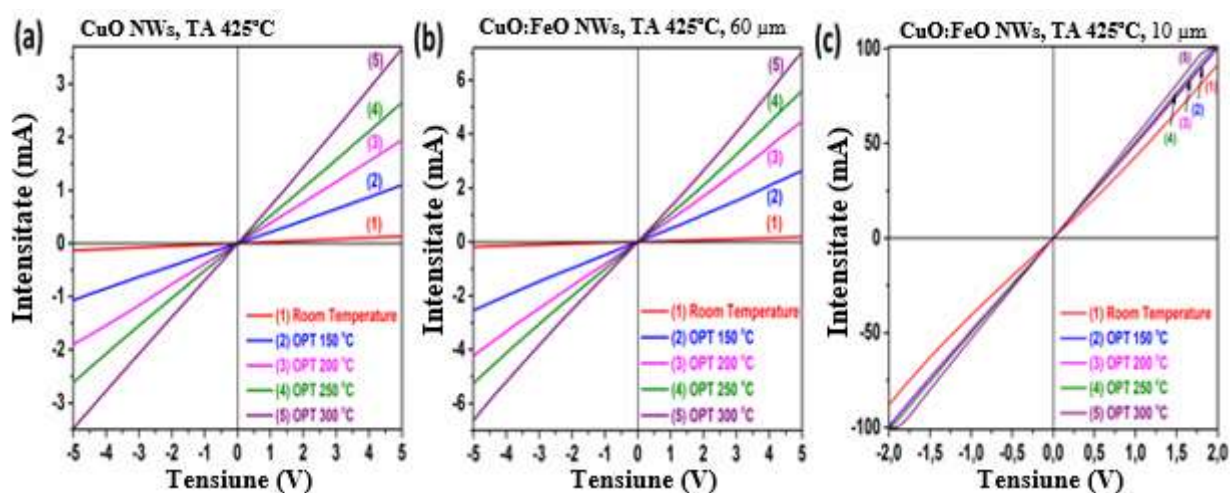
**Figura 3.4.** Fiabilitatea, reproductibilitate și stabilitatea sunt factorii semnificativi pentru senzorii de compuși organici volatili. Pentru verificarea acestor performanțe a senzorilor formați din amestec de oxid de cupru și oxid de fier, senzorii pe bază de CuO și FeO (dimensiuni a granulelor de 60 μm și 10 μm) au fost expuși la mai multe pulsuri de 100 ppm de Ethanol și 2-Propanol. După cum este arătat în figura 3.4 (a-d), curbele de răspuns obținute sunt practic similare pentru toate cele trei pulsuri, cu aproape nici o schimbare în valoarea răspunsului, timpului de răspuns și recuperare, ce confirmă că reproductibilitate este foarte bună. Pentru testarea stabilității pe o durată mai lungă în timp, senzorii au fost testați după o 1 lună în urma fabricării lor. Nu s-au înregistrat schimbări semnificative, acest fapt sugerează că stabilitatea nanomaterialului este înaltă. În figura 3.4. este reprezentat răspunsul dinamic la vaporii de etanol și 2-Propanol cu concentrația 100 ppm a rețelelor de nanofire din: **a)** CuO NWs; **b)** CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm); **c,d)** CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10 μm) tratate TA la 425 °C

timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$  °C/min. Din **figura 3.4.a** observăm răspunsul dinamic la temperatura de operare de 300 °C la vaporii de ethanol și 2-Propanol a rețelelor de nanofire de CuO NWs tratate TA la 425°C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$  °C/min unde observăm selectivitatea la vaporii de 2-Propanol cu răspunsul de 33% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 16.9$  s și timpul de recuperare  $\tau_d = 103.3$  s, iar la vaporii de ethanol de 10% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 21.2$  s și timpul de recuperare  $\tau_d = 65.8$  s. Din **figura 3.4b** observăm răspunsul dinamic la temperatura de operare de 300°C la vaporii de ethanol și 2-Propanol a rețelelor de nanofire de CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60  $\mu\text{m}$ ) tratate TA la 425°C timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$  °C/min unde observăm selectivitatea la vaporii de ethanol cu răspunsul de 31% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 22.2$  s și timpul de recuperare  $\tau_d = 260,8$  s, iar la vaporii de 2-Propanol de 22% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 19.8$  s și timpul de recuperare  $\tau_d = 177.2$  s. Din **figura 3.4c si 3.4d** observăm răspunsul dinamic la temperaturile de operare de 200°C (**fig. 3.4c**) și 300°C (**fig. 3.4d**) la vaporii de ethanol și 2-Propanol a rețelelor de nanofire de CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10  $\mu\text{m}$ ) tratate TA la 425 °C timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$  °C/min unde observăm că selectivitatea la un gaz anumit persistă însă foarte mică obținând la temperatura de operare de 200°C (**fig. 3.4c**) răspunsul la vaporii de etanol de 0,9% și la vaporii de 2-Propanol de 0,8%, iar la temperatura de operare de 300 °C (**fig. 3.4d**) răspunsul la vaporii de etanol de 0,87% și la vaporii de 2-Propanol de 1%.





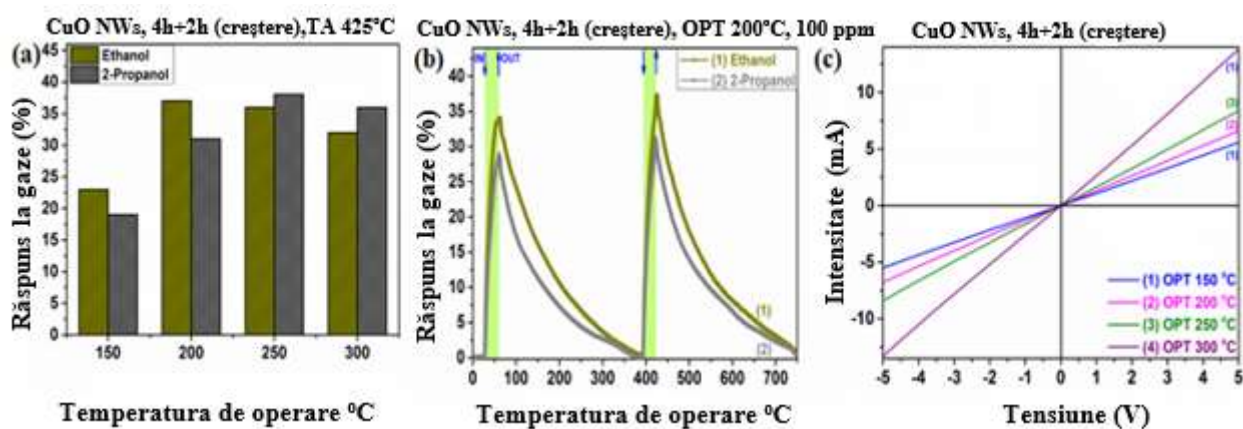
**Figura 3.4.** Răspunsul dinamic la vapori de etanol și 2-Propanol cu concentrația 100 ppm a rețelelor de nanofire din: **a)** CuO NWs; **b)** CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60  $\mu\text{m}$ ); **c,d)** CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10  $\mu\text{m}$ ) tratate TA la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 3.5.** Caracteristica Volt-Amperică a rețelelor de nanofire din: **a)** CuO NWs; **b)** CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60  $\mu\text{m}$ ); CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10  $\mu\text{m}$ ) tratate termic la 425  $^{\circ}\text{C}$  timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de  $\sim 40$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Pentru a fi posibilă măsurarea rezistenței senzorilor pe bază de rețele de nanofire de oxid de cupru și oxid de fier, tratate prin regimul TA, au fost depuse contacte de Au în configurații de T, U și L precum este descris în secțiunea experimentală din capitolul II (**Fig. 2.3**) pentru a crea contacte Ohmice (**Fig. 3.5(a-c)**). Realizarea acestui obiectiv este important pentru excluderea efectelor la interfața metal/semiconductor. Începînd de la RT și apoi la 150°C pînă la 300°C se va măsura CVA a fiecărei probe. Măsurarea CVA urmărește obiectivul de a preveni străpungerea semiconductorului și ca măsurările să nu fie făcute în zadar. La fel CVA indică ce pas și ce tensiune se poate de utilizat la colectarea sensibilității la compuși COV țintă (etanol și 2-Propanol). Din figure se observă că semiconductorii nu au fost străpuși pe toată durata efectuării măsurărilor și că contactele sunt în regulă.

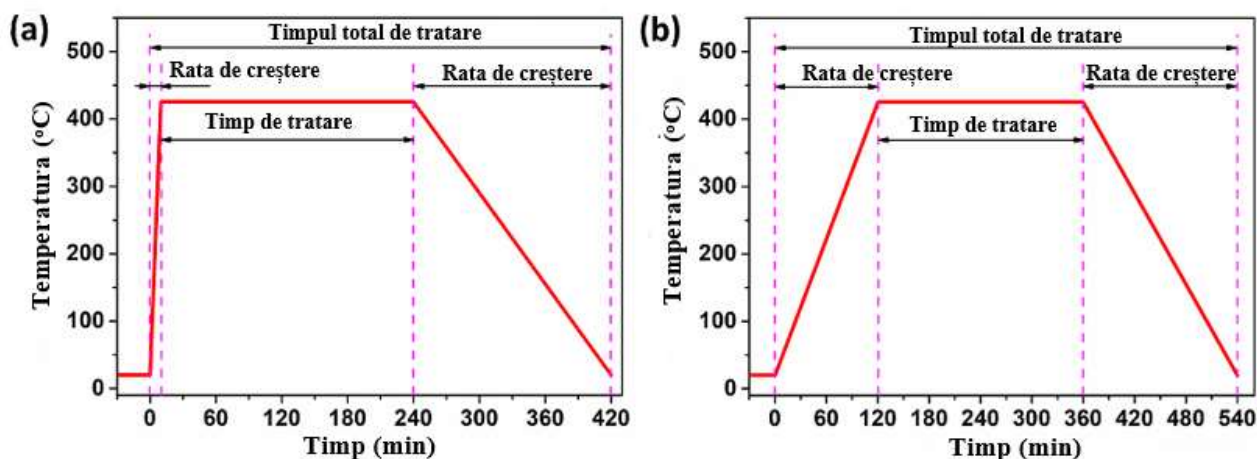
În figura 3.6 este reprezentat **a**) Răspunsul la gaze (Ethanol și 2-Propanol) față de temperatura de operare; **b**) Răspunsul dinamic la vapori de etanol și 2-Propanol cu concentrația 100 ppm; **c**) Caracteristica Volt-Amperică a rețelelor de nanofire de CuO NWs tratate termic TA la 425 °C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de ~3,4 °C/min. În figura 3.6a se reprezintă dependența sensibilității probei de CuO cu rata de creștere a temperaturii de ~3,4 °C/min față de temperatură. Proba de CuO se evidențiază cu un răspuns de 37% la vapori de etanol, s-a obținut temperatura optimă de 200°C iar la vapori de propanol doar 31%. La celelalte temperaturi tot avem răspuns, la 150°C este răspunsul este de 22,5% la vapori de etanol și 17,5 la vapori de propanol, la 250°C răspunsul are valoarea de 35% iar la 300°C răspunsul este de 32,5% la vapori de etanol. La fel se observă că avînd aceeași temperatură însă la vapori de propanol proba de CuO oferă un rezultat mai mic, raportul  $R_{gas}/R_{air}$  este egal cu 31%, dar la temperatura de 250°C și 300°C raportul situația se schimbă și raportul  $R_{gas}/R_{air}$  la vapori de propanol este mai mare comparativ cu acel de la vaporii de etanol.



**Figura 3.6. a)** Răspunsul la gaze (Ethanol și 2-Propanol) față de temperatura de operare; **b)** Răspunsul dinamic la vapori de etanol și 2-Propanol cu concentrația de 100 ppm; **c)** Caracteristica Volt-Amperică a rețelelor de nanofire de CuO NWs tratate termic TA la 425 °C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de ~3,4 °C/min;

Analizând datele de mai sus și **figura 3.6a** putem afirma că temperatura optimă de lucru a probei CuO la detectarea vaporilor de etanol este de 200°C cu sensibilitatea de 37% iar la detectarea vaporilor de propanol temperatura optimală este de 250°C cu un răspuns de 37,5%. Se mai poate observa că răspunsul la vaporii de propanol este direct proportional cu temperatura la etanol nu avem aceeași dependență. Din figură se observă că proba de CuO manifestă sensibilitate la vapori de etanol și propanol de la 150°C. La temperaturi mai mici de 150°C nu au fost cules nici un răspuns. Comparând cu **figura 3.1** se concluzionează că cu cât rata de creștere a temperaturii este mai mică cu atât răspunsul va fi mai impunător.

**Figura 3.6b** este reprezentat răspunsul dinamic la OPT de 200°C, observăm că rețelele de nanofire au o repetabilitate bună și timpii de răspuns/recuperare la vaporii de ethanol de  $\tau_r = 24.7$  s și  $\tau_d = 241,4$  s, respectiv, iar pentru vaporii de 2-Propanol timpii de răspuns/recuperare de  $\tau_r = 22.3$  s și  $\tau_d = 265,4$  s, respectiv. Comparând figura 3.6b cu 3.4a vom menționa că rata de creștere influențează asupra răspunsului,  $\tau_r$  și  $\tau_d$ . Obținem un răspuns mai semnificativ dar și  $\tau_d$  mai mare la fel se mărește și  $\tau_r$ . Din **figura 3.6c** observăm că caracteristica este liniară și la mărirea temperaturii de operare crește curentul. De la RT și apoi la 150°C până la 300°C măsurarea CVA a fiecărei probe se va efectua de fiecare dată. Măsurarea CVA ca și la probele anterioare are ca scop de a preveni străpungerea semiconductorului și ca rezultatele măsurărilor să nu fie reale și veridice. CVA urmărește un obiect de a indica ce pasul și tensiunea ce se va indica în procesul de colectare a sensibilității pentru compuși COV doriți (etanol și 2-Propanol).



**Figura 3.7.** Procesul de tratament termic a rețelelor de nanofire de CuO și CuO:FeO cu timpul de creștere a temperaturii de: **a)** 10 min și **b)** 120 min.

În **Figura 3.7** este reprezentat procesul de tratament termic a rețelelor de nanofire de CuO și CuO:FeO cu timpul de creștere a temperaturii de: **a)** 10 min și **b)** 120 min. Din **figura 3.7a** observăm ca timpul de creștere a temperaturii (Ramp up) de 10 min cu rata de  $\sim 40$  °C/min, durata tratamentului (Time of treatment) de 240 min și timpul de răcire (Ramp down) 180 min, astfel obținând timpul total de tratament (Total time of treatment) de 420 min. Din **figura 3.7b** observăm că timpul de creștere a temperaturii (Ramp up) de 120 min cu rata de  $\sim 3.4$  °C/min, durata tratamentului (Time of treatment) de 240 min și timpul de răcire (Ramp down) 180 min, astfel obținând timpul total de tratament (Total time of treatment) de 540 min.

## CONCLUZIE

După analiza literaturii putem trage concluzii că oxidul de fier și cupru sub mai puțin studiate față de același oxid de staniu sau zinc, această informație o sugerează (**figura 1.2**). Deci crearea nanostructurilor pe bază acestor tip de oxizi este o idee nouă și proaspătă. La fel semiconductorii de FeO și CuO sunt ieftini în obținere și se găsesc în natură în formă de minerale așa ca cuprit( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), magnetit( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wüstit (FeO) în cantități impunătoare.

Tehnologia de producere a nanostructurilor ce vor detecta compușii organici volatili pe baza oxizilor micști de CuO:FeO nu este costitoare. La fel procesul tehnologic este ușor de reprodus și este posibil ușor de realizat producția în masa a acestor nanostructuri. La fel această metodă de producere crează senzori cu sensibilitatea ridicată la etanol și propanol. La fel producția senzorilor dați este necesară din cauză că emisiile compușilor organici volatili este reglementată prin lege. Din cauză aceasta agenții economici vor fi nevoiți să procure dispozitive ce nu au prețuri înalte și în același timp pot monitoriza cantitatea de emisie a compușilor organici în atmosferă.

Utilizând această tehnologie de producție a fost realizate probe pe baza oxizilor micști de CuO și FeO ce sunt sensibili la etanol și propanol. Aceste probe au fost obținute prin tătarea termică. Putem afirma că pentru rețelele de nanofire din CuO NWs tratate termic TA la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de  $10\text{ min}$  ( $\sim 40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) obținem senzori de cu o selectivitate înaltă față de 2-Propanol în valoare de 32,5% la OPT de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , cu timpul de răspuns de  $\tau_r = 16.9\text{ s}$  și timpul de recuperare  $\tau_d = 103.3$  iar la vaporii de ethanol selectivitatea ce mai înaltă este la OPT de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  în valoare de 12,5% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 21.2\text{ s}$  și timpul de recuperare  $\tau_d = 65.8\text{ s}$ . La fel se observă că la 2-Propanol avem o dependență directă față de temperatură pe când și etanol nu este prezentă. Timpul de răspuns este mai mic la 2-Propanol cu 4.3s mai puțin iar timpul de recuperare este mare cu 37,5s. Ca concluzie se observă faptul dat că cu cât mai mare este sensibilitatea față de compus cu atât este nevoie de un timp de recuperare mai mare;

Analizând proba următoare de CuO NWs tratate termic TA la  $425\text{ }^\circ\text{C}$  timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii timp de 2h ( $\sim 3,4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Se observă că sensibilitatea probei crește și la etanol. Aici deja sensibilitatea are valoare de 37,5% la OPT de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  și  $\tau_r = 24.7\text{ s}$  și  $\tau_d = 241,4\text{ s}$ , iar 2-Propanol la OPT de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  sensibilitatea are valoarea de 37.5%, timpii de răspuns/recuperare de  $\tau_r = 22.3\text{ s}$  și  $\tau_d = 265,4\text{ s}$ , respectiv. Aici se accentuează încă odată regula cu cât este mai mare sensibilitatea la compusul organic volatil cu atât  $\tau_d$  este mai mare. La fel se vede dependența sensibilității CuO la etanol față de rata de creștere a temperaturii din sobă. O dependență invers proporțională cu cât rata de creștere este mai mica cu atât sensibilitatea la etanol are o valoare mai impunătoare.

Pentru rețelele de nanofire din CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10 μm) tratate termic TA la 425 °C timp de 4 h cu rata de creștere a temperaturii de 10min (~40 °C/min) la OPT 200 °C și 250 °C obținem senzori de etanol, iar la OPT 300°C senzori de 2-Propanol obținem senzori de 2-Propanol. Însă rezultate nu sunt atât de reușite dacă comparăm această probă cu proba de CuO:FeO NWs(raportul de 1:1, marimea particulelor de fier 60 μm);

Prelucrând datele de la proba de CuO:FeO NWs (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) tratate termic TA la 425 °C timp de 4h cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min obținem senzori de etanol. la temperatura de operare de 150°C selectivitatea are valoarea 25% iar la 300°C sensibilitatea are valoarea de 31% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 22.2$  s și timpul de recuperare  $\tau_d = 260,8$  s. La fel cea mai mare sensibilitatea s-a obținut și la 2-Propanol la OPT de 300°C sensibilitatea în valoare de 22.5% și timpul de răspuns de  $\tau_r = 19.8$  s și timpul de recuperare  $\tau_d = 177.2$  s.

Din imaginile SEM putem face următoarele concluzii:

a) Ca rețelele de nanofire de CuO tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min sunt mai mici față de cele care au fost tratate termic la 425°C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min, adică creșterea mai lentă a temperaturii a permis mărirea lungimii nanofirelor obținute.

b) Rețelele de nanofire din faze mixte de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10 μm) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min obținute au aproximativ aceeași lungime ca și la nanofirele de CuO însa mai apar și nanopanglici cu lungimi puțin mai scurte la fel este și în cazul rețelele de nanofire din faze mixte de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 10 μm) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min.

c) În cazul rețelelor de nanofire din faze mixte de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~40 °C/min obținute la fel se observă apariția nanopanglicilor la fel cu lugimea nanofirelor și nanopanglicilor aproximativ aceleași numai că în cazul rețelelor de nanofire din faze mixte de CuO-FeO (raportul de 1:1, mărimea particulelor de fier 60 μm) tratate termic la 425 °C timp de 4 ore cu rata de creștere a temperaturii de ~3.4 °C/min nanofirele dispar si rămin doar nanopanglici cu densitatea mai mare fata de celelalte rețețe.

Spectrografia micro-Raman confirmă că a avut loc creștere nanostructurilor de oxid de Fe-Cu la suprafața oxizilor micști de Fe și Cu.

## BIBLIOGRAFIE

1. Comuși organici: [https://ro.wikipedia.org/wiki/Compus\\_organic](https://ro.wikipedia.org/wiki/Compus_organic), (accesat pe 24 noiembrie 2018).
2. Formula chimică și reprezentarea 3D: <https://ro.wikipedia.org/wiki/Etanol>, (accesat pe 24 noiembrie 2018).
3. Compuși organici volatili: <http://www.mmediu.ro/beta/domenii/controlul-poluarii/controlul-poluarii-industriale/compusi-organici-volatili-cov-din-solventi-organici/>, (accesat pe 24 noiembrie 2018).
4. Compuși organici volatile: <https://ru.scribd.com/doc/163409432/Compusi-organici-volatili-pdf>, (accesat pe 24 noiembrie 2018).
5. Surse de compuși organici volatili: <https://biblioteca.regielive.ro/referate/chimie-organica/compusii-organici-volatili-120742.html>, (accesat pe 24 noiembrie 2018).
6. YOUNG-JIN CHOI, IN-SUNG HWANG, JAE-GWAN PARK, KYOUNG JIN CHOI, JAE-HWAN PARK, JONG-HEUN LEE: Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity, *Nanotechnology* 2008, p. 1-4.
7. O. LUPAN, V. POSTICĂ, N. ABABII, M. HOPPE, V. CREȚU, I. TIGHINEANU, V. ȘONTEA, T. PAUPORTE, B. VIANNA, R. ADELUNG: Influence of CuO nanostructures morphology on hydrogen gassensing performances, *Microelectronic Engineering* 2016, p. 63–70.
8. YOON-SUNG KIM, IN-SUNG HWANG, SUN-JUNG KIM, CHOONG-YONG LEE, JONG-HEUN LEE: CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin, *Sensors and Actuators* 2008, p. 298–303.
9. HYO-JOONG-KIM, JONG-HEUN LEE: Highly sensitive and selective gas sensors using p-type
10. O. LUPAN, V. CRETU, V. POSTICA, N. ABABII, O. POLONSKYI, V. KAIDAS, F. SCHÜTT, Y. MISHRA, E. MONAICO, I. TIGINYANU, V. SONTEA, T. STRUNSKUS, F. FAUPEL, R. ADELUNG: Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1 March 2016, Pages 434-448
11. O. LUPAN, V. POSTICA, V. CRETU, N. WOLFF, L. KIENLE, R. ADELUNG: Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications, *Physical status solidi rrr (Ips)*, March 2016, Pages 260-266
12. M. T. Greiner, T. E. Jones, B. E. Johnson, T. C. R. Rocha, Z. J. Wang, M. Armbruster, M. Willinger, A. Knop-Gericke and R. Schlogl: The oxidation of copper catalysts during ethylene epoxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, Pages 25073-25089



13. Oxid de Cu: [https://ro.wikipedia.org/wiki/Oxid\\_de\\_cupru\\_\(II\)](https://ro.wikipedia.org/wiki/Oxid_de_cupru_(II)), (accesat pe 24 noiembrie 2018).
14. V. CREȚU, O. LUPAN: Nanostructuri de oxizi semiconductori CO, MoO<sub>3</sub> și ZnO pentru detectarea gazelor, 2017, p.25, 41, 50-100.
15. Modelare bara sfera a oxidul de Cu: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper\(I\)-oxide-unit-cell-B-3D-balls.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(I)-oxide-unit-cell-B-3D-balls.png) , (accesat pe 24 noiembrie 2018).
16. Legea cu privire la emisiile de COV: <http://www.mmediu.ro/beta/domenii/controlul-poluarii/controlul-poluarii-industriale/compusi-organici-volatili-cov-din-solventi-organici/>, (accesat pe 24 noiembrie 2018).
17. V. CREȚU : Sinteza peliculelor nanocristalelor de CuO:Ag pentru aplicații în senzori de gaze. UTM, 2015, p.1-5.
18. ABABII, N. V. POSTICĂ, M. HOPPE, R. ADELUNG, R. ADELUNG, S. RĂILEAN , T. PAUPORTE, B. VIANNA: H<sub>2</sub> gas sensing properties of a ZnO/CuO and ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O Heterostructures, p.1-5.
19. Oxid de Fe, Metode de obținere: <http://ximik.biz/prakticheskaya-himiya/83-oksiz-zheleza> , (accesat pe 26 noiembrie 2018).
20. Oxid de Fe, Metode de obținere: [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_oxide), (accesat pe 26 noiembrie 2018).
21. Oxid de Fe, Metode de obținere: [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_oxide), (accesat pe 27 noiembrie 2018).
22. Oxid de Fe, Metode de obținere: [http://www.wikiwand.com/ro/Oxid\\_de\\_fier\\_\(II\)](http://www.wikiwand.com/ro/Oxid_de_fier_(II)), (accesat pe 27 noiembrie 2018).
23. Oxid de Fe, Metode de obținere: <https://ro.wikipedia.org/wiki/Fier> , (accesat pe 27 noiembrie 2018).
24. S. ZOLGHADR, S. KIMIAGAR, and K. KHOJIER: Nanostructure and Volatile Organic Compounds Sensing Properties of a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Derived by Spray Method, *Journal of Electronic Materials*, August 2017
25. N. VIET LONG, T. TERANISHI, Y. YANG, C. MINH THI, Y. CAO, M. NOGAMI: Iron Oxide Nanoparticles for Next Generation Gas Sensors, *Metallurgical & Materials Engineering*, December 2015, Pages 18.
26. Q. TAN, J. FANG, W. LIU, J. XIONG, W. ZHANG: Acetone Sensing Properties of a Gas Sensor Composed of Carbon Nanotubes Doped With Iron Oxide Nanopowder , *Sensors*, 2015, Pages 28502-28512
27. Semiconductor: <https://ro.wikipedia.org/wiki/Semiconductor>, (accesat pe 29 noiembrie 2018).



28. A.CHAPELLE, A. BARNABÉ, L.PRESMANES, P.TAILHADES: Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio-frequency sputtering. Part II: elaboration and characterization of oxide/oxide thin film nanocomposites using controlled ex-situ oxidation process, *Journal of Materials Science*, 2013, Pages 3304-3314.
29. JISHENG HAN: A study of a-iron oxide as a gas sensing material, University of South Australia, 2001, Pages 228.
30. [https://www.google.com/search?q=step+of+fabrication+gas+sensor&rlz=1C1ASVA\\_enMD720MD720&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiH4-790OPfAhX6AxAIHUTUC8sQ\\_AUIDigB&biw=2133&bih=1042&dpr=0.9#imgrc=wR2Yw\\_wRu58fUM:](https://www.google.com/search?q=step+of+fabrication+gas+sensor&rlz=1C1ASVA_enMD720MD720&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiH4-790OPfAhX6AxAIHUTUC8sQ_AUIDigB&biw=2133&bih=1042&dpr=0.9#imgrc=wR2Yw_wRu58fUM:) , (accesat pe 1 decembrie 2018).
31. Îndrumar de laborator, Bazele tehnologice ale microelectronicii, Chişinău 1998  
Autor: prof.univ.dr.hab. Viorel Trofim.
32. Muffle furnace nabertherm B180: [https://www.google.com/search?rlz=1C1ASVA\\_enMD720MD720&biw=1920&bih=938&tbn=isch&sa=1&ei=jDEDXPL0MoTikgWx8JewAw&q=nabertherm+b180+muffle+furnace+&oq=nabertherm+b180+muffle+furnace+&gs\\_l=img.3...11839.11839..12015...0.0..0.96.96.1.....1....1..gws-wiz-img.2jbVlnwKhWA#imgrc=\\_Lfo2IF\\_3JIIiM:](https://www.google.com/search?rlz=1C1ASVA_enMD720MD720&biw=1920&bih=938&tbn=isch&sa=1&ei=jDEDXPL0MoTikgWx8JewAw&q=nabertherm+b180+muffle+furnace+&oq=nabertherm+b180+muffle+furnace+&gs_l=img.3...11839.11839..12015...0.0..0.96.96.1.....1....1..gws-wiz-img.2jbVlnwKhWA#imgrc=_Lfo2IF_3JIIiM:), (accesat pe 1 decembrie 2018).
33. Muffle furnace nabertherm B180: Nabertherm Operating Instructions Manual Controller B130,B150,B180,C280,P300,P310,P330, (accesat pe 2 decembrie 2018).
34. Muffle furnace nabertherm B180: Manual de utilizare a sobei, muffle furnace nabertherm B180, [http://pdfs.wolflabs.co.uk/service/Nabertherm\\_Muffle\\_Furnaces .pdf](http://pdfs.wolflabs.co.uk/service/Nabertherm_Muffle_Furnaces.pdf), (accesat pe 6 decembrie 2018).
35. Manual de utilizare a sobei ,*muffle furnace nabertherm B180*, Nabertherm Dental brochure Engels.pdf, (accesat 5 decembrie 2018).
36. Pricipiul de analiză XRD : [https://www.google.com/search?biw=2133&bih=1042&tbn=isch&sa=1&ei=ZOMDXKIPFe7gsAe1grngCA&q=xrd+analysis+chematics&oq=xrd+analysis+chematics&gs\\_l=img.3...820923.824337..824435...3.0..0.137.1236.0j11.....1....1..gws-wiz-img.zkLJdVTJ-Zs#imgrc=IVGkIt-47Be32M:](https://www.google.com/search?biw=2133&bih=1042&tbn=isch&sa=1&ei=ZOMDXKIPFe7gsAe1grngCA&q=xrd+analysis+chematics&oq=xrd+analysis+chematics&gs_l=img.3...820923.824337..824435...3.0..0.137.1236.0j11.....1....1..gws-wiz-img.zkLJdVTJ-Zs#imgrc=IVGkIt-47Be32M:) (accesat pe 3 decembrie 2018).
37. Dispozitivul de analiză XRD: <https://www.mccrone.com/mm/micro-powder-x-ray-diffraction-in-the-laboratory/>, (accesat pe 2 decembrie 2018).
38. Analiza XRD: [http://www.cnaa.md/files/theses/2015/22130/mihail\\_enachi\\_thesis.pdf](http://www.cnaa.md/files/theses/2015/22130/mihail_enachi_thesis.pdf) , (accesat pe 3 decembrie 2018).

39. SEM: <http://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>, (accesat pe 4 decembrie 2018).
40. Diferența LM, SEM și FEM: <https://www.jeol.co.jp/en/science/sem.html>, (accesat pe 2 decembrie 2018).
41. Microscop SEM: <https://hocking.biology.ualberta.ca/amf/?Page=2146>, (accesat pe 2 decembrie 2018).
42. S. ASBRINK, L.J. NORRBY: A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s, *Acta Crystall. B* 26, 1970, Pages 8-15.
43. J. CHRZANOWSKI, J.C. IRWIN: Raman scattering from cupric oxide, *Solid State Commun.* 70, 1989, Pages 11-14.
44. J. HAN, X. ZONG, X. ZHOU, C. LI: Cu<sub>2</sub>O/CuO photocathode with improved stability for photoelectrochemical water reduction, *RSC Adv.* 5, 2015, Pages 10790-10794

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**  
**FACULTATEA** Calculatoare, Informatică și Microelectronică  
Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală

**AVIZ**  
la teza de master

**Program de master:** Inginerie Biomedicală

**Tema:** Elaborarea și cercetarea nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu pentru senzori de compuși organici volatili

**Masterandul:** Lupanciuc Liviu, gr. IBM-171M

**1. Actualitatea temei:** Oxizii micști de Fe-Cu au proprietățile fizice și chimice exclusive și prezintă interes ca nanostructuri funcționale pentru detectarea compușilor organici volatili. Proprietățile catalitice și reactivitatea majoră a nanostructurilor din oxizi semiconductori micști de Fe-Cu le fac ca să devină atractive pentru detectarea compușilor organici volatili.

**2. Caracteristica tezei de master:** Teza de master conține 3 capitole în care au fost descrise toate aspectele teoretice și metodele practice de elaborare a nanostructurilor din oxizi micști de Fe-Cu în calitate de senzori de compuși organici volatili. Teza conține 61 de figuri, 1 tabel și 66 de foi.

**3. Analiza prototipului:** În lucrarea au fost analizate 44 de titluri în domeniul elaborării nanostructurilor oxizilor micști de Fe-Cu pentru compuși organici volatili. Apoi ca prototip au fost elaborați senzori pe baza nanostructurilor de oxizi micști de Fe-Cu, care detectează vaporii de etanol și 2-Propanol la temperatura camerei.

**4. Estimarea rezultatelor obținute:** S-a utilizat tehnologia de tratament termic a oxizilor micști de Fe-Cu pentru a crește la suprafață nanostructuri de Fe-Cu. Pentru a ridica selectivitatea s-a micșorat rata de creștere a temperaturii în timpul tratării termice și proporția de dopare și micsare a Fe cu Cu. Cercetarea morfologică confirmă creșterea nanostructurilor la suprafața oxizilor de Fe-Cu.

**5. Corectitudinea materialului expus:** Materialul redat respectă regulile și normele în vigoare. Lucrarea în formă electronică corespunde originalului prezentat către susținerea publică.

**6. Valoarea teoretică și practică a tezei:** Printre rezultatele principale obținute putem evidenția următoarele:

- Au fost elaborați prototipuri de senzori de CuO cu răspuns de 32,5% la temperatura de operare de 300°C, 40 °C/min rata de creștere a temperaturii la 2-Propanol.
- S-au obținut prototipuri de senzori de CuO cu rata de 3,4 °C/min răspunsul este 37%, la temperatura de operare de 200°C la vaporii de etanol și 38 la temperatura de operare de 250°C la vaporii de 2-Propanol,

- S-au creat prototipuri de senzori de Fe:CuO(60  $\mu$ m) cu răspuns de 31% la temperatura de operare de 300°C și 22,5% și cu rata de creștere a temperaturii de 40 °C/min. Concentrația vaporilor etanolului și a propanolului a fost de 100 ppm ceea ce este important pentru aplicații biomedicale.

**7. Observații și recomandări:** Este necesar de continuat cercetările ca în final să fie obținut un dispozitiv portabil de detectare a etanolului și 2-Propanolului și de finisat și un articol științific.

**8. Caracteristica masterandului și titlul conferit:** Masterandul Lupanciuc Liviu a efectuat un șir de experiențe în laboratoarele Centrului de Nanotehnologii și Nanosenzori a UTM și a obținut prototipuri de senzori pe baza nanostructurilor de oxizi micști de Fe-Cu funcționali. Masterandul Lupanciuc Liviu pe parcursul elaborării tezei de master s-a manifestat ca un cercetător sinestătător și a manifestat cunoștințe profunde în domeniul ingineriei biomedicale. Lucrarea a fost efectuată la un înalt nivel fundamental și aplicativ și corespunde cerințelor înaintate tezelor de master, iar Lupanciuc Liviu merită titlul de Master.

**Conducătorul tezei de master:**

Prof. Univ., Dr. Hab. LUPAN Oleg

