



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00439

(22) Data de depozit: 19/06/2018

(41) Data publicării cererii:  
29/03/2019 BOPi nr. 3/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• COSTAS LILIANA ANDREEA,  
STR.VILCELE, NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,  
RO;  
• FLORICA CAMELIA FLORINA,  
STR.ÎNVINGĂTORILOR, NR.3, ET.1, AP.5,  
BRAGADIRU, IF, RO;  
• PREDĂ NICOLETA ROXANA,  
CAL.GRIVIȚEI, NR.152, ET.4, AP.18,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• EVANGHELIDIS ALEXANDRU IONUȚ,  
CALEA VITAN NR.211, BL.30, AP.22,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BESLEAGA STAN CRISTINA,  
CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR.216, BL.V46,  
SC.1, ET.2, AP.12, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BEREGOI MIHAELA, STR.NOVACI,  
NR.12, BL.P61, SC.1, ET.2, AP.7,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ENCULESCU MARIA MONICA,  
STR. DESPINA DOAMNA, NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;

• MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,  
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;  
• DICULESCU VICTOR CONSTANTIN,  
STR.NERVA TRAIAN, NR.16, BL.M35, SC.3,  
ET.7, AP.88, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ENACHE TEODOR ADRIAN, SAT NANOV,  
COM. NANOV, TR, RO;  
• IGNAT BARSAN MĂDĂLINA MARIA,  
STR.CRIZANTEMELOR, NR.21A, ET.2,  
AP.6, MĂGURELE, IF, RO;  
• ONEA MELANIA LOREDANA,  
STR.PARCULUI, NR.3, BL.G2, SC.4, AP.7,  
MOTRU, GJ, RO;  
• ALDEA ANCA, ȘOS.MIHAI BRAVU,  
NR.139-145, BL.D10, SC.C, ET.8, AP.97,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• APOSTOL MARIANA MIHAELA,  
STR. VĂII, NR. 20, SAT VİRTEJU,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• BUNEA MIHAELA CRISTINA,  
STR.RĂMNICU VĂLCEA, NR.26, BL.15B,  
SC.1, ET.8, AP.52, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CRIȘAN DANIEL NICOLAE, STR.MIERLEI,  
NR.16, MĂGURELE, IF, RO;  
• CONSTANTINESCU MIHAI OCTAVIAN,  
ALEEA MARIN PREDĂ, NR.3, BL.A28/2,  
SC.B, AP.1, RĂMNICU VĂLCEA, VL, RO;  
• ENCULESCU IONUȚ MARIUS,  
STR. DESPINA DOAMNA, NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FOTODETECTOR  
PE BAZĂ DE MATRICE DE NANOFIRE MIEZ-COAJĂ  
DE TIP OXID DE CUPRU ȘI OXID DE ZINC, PREPARATE  
PE ELECTROZI METALICI INTERDIGITAȚI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui fotodetector pe bază de matrice de nanofire miez-coajă, de tip oxid de cupru și oxid de zinc, preparate pe electrozi metalici interdigitați, constând în fotolitografierea unor electrozi metalici interdigitați de Ti/Pt pe un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, electrodepunerea unui strat de Cu pe electrozi, și obținerea matricelor de nanofire miez-coajă de tip oxid de cupru și oxid de zinc prin oxidarea termică în aer a filmului de Cu, și pulverizarea catodică cu magnetron, în radiofrecvență, a unui film subțire de oxid de zinc, depunerea filmului subțire de oxid de zinc făcându-se la timpuri diferite: 7 min, 15 min și 30 min, în vederea obținerii a trei grosimi diferite pentru filmul de oxid de zinc, respectiv: 10 nm, 20 nm și 30 nm.

Revendicări: 3  
Figuri: 3

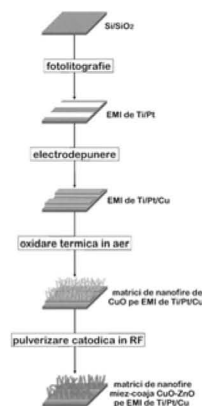


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE**

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2018 0439
Data depozit .... 19-06-2018	

**Titlu:**

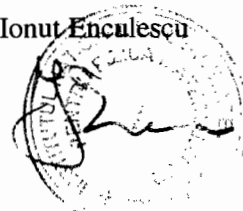
**Procedeu de obtinere a unui fotodetector pe baza de matrici de nanofire miez-coaja de tip oxid de cupru si oxid de zinc preparate pe electrozi metalici interdigitati**

**Elaborat de:**

**Costas Liliana-Andreea, Florica Camelia-Florina, Preda Nicoleta-Roxana, Evanghelidis Alexandru Ionut, Besleaga Stan Cristina, Beregoi Mihaela, Enculescu Maria-Monica, Matei Elena, Diculescu Victor-Constantin, Enache Teodor Adrian, Ignat-Barsan Madalina Maria, Onea Melania Loredana, Aldea Anca, Apostol Mariana Mihaela, Bunea Mihaela-Cristina, Crisan Daniel Nicolae, Constantinescu Mihai Octavian, Enculescu Ionut-Marius**

Prezenta inventie descrie un procedeu de obtinere a unui fotodetector pe baza de matrici de nanofire miez-coaja de tip oxid de cupru si oxid de zinc preparate pe electrozi metalici interdigitati (EMI) de Ti/Pt/Cu prin urmatoarele metode: i) fabricarea prin fotolitografie a EMI de Ti/Pt pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub>, ii) electrodepunerea unui strat de Cu pe EMI de Ti/Pt, iii) oxidarea termica in aer a stratului de Cu in vederea cresterii matricilor de nanofire de CuO si iv) pulverizarea catodica cu magnetron in radio-frecventa (RF) a unui film subtire de ZnO pe suprafata matricilor de nanofire de CuO.

In ultimii ani, nanostructurile unidimensionale au fost in atentia cercetatorilor datorita proprietatilor remarcabile ale acestora, diferite de cele ale materialelor in volum. Acestea pot reprezenta piesele de baza in dezvoltarea generatiei urmatoare de dispozitive opto-electronice. Nanofirele semiconductoare reprezinta o clasa aparte a nanostructurilor unidimensionale. Fiind caracterizate de un raport mare suprafata la volum, este de asteptat ca nanofirele semiconductoare sa amplifice confinarea luminii si fotosensibilitatea in cazul dispozitivelor opto-electronice cum sunt: fotodetectorii, celulele solare, intreruptoarele optice si fibrele optice. Fotodetectorii pot fi utilizati in aplicatii care vizeaza calculatoare cu



viteze mari de procesare, comutare si senzori, monitorizare a poluarii si a ozonului, sisteme de avertizare anti-racheta si altele.

Fotolitografia este o tehnica care implica costuri mici de fabricatie, fiind utilizata in mod uzual pe scala larga in procesele de microfabricatie. Tehnica foloseste lumina pentru a transfera forme geometrice predefinite de pe o masca pe un substrat acoperit cu un polimer sensibil la lumina ultravioleta. Depunerea electrochimica (electrodepunerea) reprezinta o tehnica rapida si ieftina de acoperire cu straturi metalice si semiconductoare. Oxidarea termica in aer este o metoda simpla si scalabila de obtinere a nanofirelor semiconductoare, care nu implica utilizarea unor echipamente complexe, substante chimice scumpe, atmosfere controlate de gaz, desfasurandu-se doar in prezenta oxigenului din aer. Pulverizarea catodica cu magnetron in RF este o metoda fizica accesibila de depunere a filmelor subtiri metalice, semiconductoare, izolatoare sau ceramice.

CuO este un semiconductor de tip p, avand o banda interzisa indirecta care poate lua valori in intervalul 1.2-1.6 eV. ZnO este un semiconductor de tip n, cu o banda interzisa directa cu o largime de 3.3 eV, caracterizat de o mobilitate mare a purtatorilor de sarcina si o energie de legatura mare a excitonilor de 60 eV. Combinandu-le intr-o heterojunctiune p-n de tip miez-coaja CuO-ZnO, intre cei doi semiconductori se obtine o aliniere de banda de tipul II care favorizeaza separarea de sarcini la interfata.

Primul studiu stiintific privind obtinerea unor matrici de nanofire de CuO prin oxidare termica in aer a unor folii de Cu a fost raportat de catre Jiang [X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, CuO Nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air, Nano Lett., 2, 1333 (2002)]. Pana in prezent, studiile stiintifice s-au focalizat pe nanofire miez-coaja pe baza de CdS-ZnO [Z. Yang, L. Guo, B. Zu, Y. Guo, T. Xu, X. Dou, CdS/ZnO Core/Shell Nanowire-Built Films for Enhanced Photodetecting and Optoelectronic Gas-Sensing Applications Adv. Optical Mater., 2, 738-745 (2014)], CuO-Si [Q. Hong, Y. Cao, J. Xu, H. Lu, J. He, J.-L. Sun, Self-Powered Ultrafast Broadband Photodetector Based on p-n Heterojunctions of CuO/Si Nanowire Array, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 20887-20894 (2014)], ZnO-NiO [P.-N. Ni, C.-X. Shan, S.-P. Wang, X.-Y. Liu, D.-Z. Shen, Self-powered spectrum-selective photodetectors fabricated from n-ZnO/p-NiO core-shell nanowire arrays, J. Mater. Chem. C, 1, 4445-4449 (2013)], ZnO-Cu<sub>2</sub>O [Z. Bai, Y. Zhang, Self-powered UV-visible photodetectors based on ZnO/Cu<sub>2</sub>O nanowire/electrolyte heterojunctions, J. Alloy. Compd., 675, 325-330 (2016)] si ZnO-TiO<sub>2</sub> [D. Shao, H. Sun, G. Xin, J. Lian, S. Sawyera, High



quality ZnO–TiO<sub>2</sub> core–shell nanowires for efficient ultraviolet sensing, Appl.Surf. Sci., 314, 872–876, (2014)].

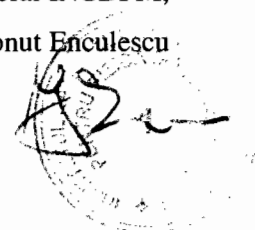
Sup a obtinut nanofibre miez-coaja pe baza de CuO-ZnO printr-un proces in doua etape: electrofilarea pentru a prepara miezul de CuO si depunerea in straturi atomice (ALD) pentru coaja de ZnO [K. Sang Sup, C. Sun Woo, T. Akashka, Sensor having core-shell nano structure, and preparing method of the same, KR20140018573A]. Baojun a pus in evidenta o metoda de fabricare in mai multe etape a unor nanofire miez-coaja CuO-ZnO pe o folie de Cu: in prima etapa a obtinut matrici de nanofire de CuO pe substraturi de Cu prin oxidare termica in aer; in a doua etapa pe suprafata nanofirelor de CuO a fost picurata o solutie de acetat de zinc in etanol lasand sa se evapore solventul natural; in a treia etapa nanofirele de CuO acoperite cu acetat de zinc au fost introduse intr-un cuptor la 350 °C intre 15 si 30 de minute [L. Baojun, W. Peng, Z. Xinhong, Manufacturing method for nanowire with CuO/ZnO core/shell structure, CN102104077A]. Wang a fabricat un fotodetector pe baza de nanofire de CuO si ZnO, nanofirele de CuO fiind preparate prin oxidare termica in aer a unui fir de Cu la 500 °C timp de 2 ore, ulterior nanofirele de ZnO fiind crescute hidrotermal pe suprafata nanofirelor de CuO [S.-B. Wang, C.-H. Hsiao, S.-J. Chang, Z. Y. Jiao, S.-J. Young, S.-C. Hung and B.-R. Huang, ZnO Branched Nanowires and the p-CuO/n-ZnO Heterojunction Nanostructured Photodetector, IEEE Trans. Nanotechnol., 12, 2 (2013)].

Scopul inventiei din prezenta cerere este de a fabrica un fotodetector pe baza de matrici de nanofire miez-coaja de tip oxid de cupru si oxid de zinc crescute pe electrozi metalici interdigitati (EMI) de Ti/Pt/Cu pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub>. Stratul exterior de oxid de zinc (coaja) al nanofirelor a fost optimizat prin modificarea timpului de depunere (7 minute, 15 minute si respectiv 30 minute), astfel incat sa se obtina un efect de maximizare al captarii luminii. Prin efectuarea unor masuratori electrice (caracteristici curent-tensiune si curent-timp) la intuneric si sub iluminare la lungimi de unda diferite a fost pusa in evidenta o crestere a curentului o data cu modificarea lungimilor de unda si a puterilor de iradiere.

In cele ce urmeaza se prezinta un exemplu de realizare a inventiei. Prima etapa a urmarit obtinerea prin fotolitografie a EMI de Ti/Pt pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub>. Fotolitografia a fost realizata intr-un laborator complex de tip camera curata de clasa ISO 5. Utilizarea acestei tehnici implica acoperirea prin centrifugare a substratului folosit (in cazul de fata Si/SiO<sub>2</sub>) cu un film subtire de polimer sensibil la lumina ultravioleta, efectuarea unor tratamente termice si iradierii succesive prin masca si in final un proces de dezvoltare. In continuare au fost

depusse filme subtiri de Ti si Pt prin pulverizare catodica cu magnetron in RF si a fost efectuat un proces de indepartare a surplusului de fotorezist si metal, in vederea obtinerii EMI de Ti/Pt. A doua etapa a presupus electrodepunerea unui strat de Cu pe suprafata EMI de Ti/Pt folosind o solutie apoasa de 38ml/l  $H_2SO_4$  si 200 g/l  $CuSO_4$ , intr-o configuratie de 2 electrozi: ca anod s-a utilizat o folie ce Cu de 2  $cm^2$ , iar stratul superior de Pt al EMI a jucat rolul electrodului de lucru in procesul de electrodepunere. Depunerea electrochimica a fost realizata la un potential de -1 V timp de 3 minute. A treia etapa a constat in oxidarea termica in aer a stratului de Cu deus electrochimic pe EMI de Ti/Pt. Oxidarea termica in aer a fost efectuata intr-un cuptor la presiune atmosferica, la o temperatura de 500  $^{\circ}C$ , timp de 12 ore. In urma acestui proces au fost obtinute matrici de nanofire de  $CuO$ , avand diametre de aproximativ 60 nm si lungimi de pana la 12  $\mu m$ . A patra etapa a vizat acoperirea matricilor de nanofire de  $CuO$  (miezul) cu un film subtire de  $ZnO$  (coaja) prin pulverizare catodica cu magnetron in RF. Tinta de  $ZnO$  utilizata a avut un diametru de 2 inch si o grosime de 0.125 inch. Presiunea in interiorul incintei de depunere a fost mentinuta la  $5.4 \times 10^{-3}$  mbar intr-o atmosfera de  $N_2$ , puterea incidenta aplicata pe magnetron a fost de 100 W, iar timpul de depunere a fost modificat (7 minute, 15 minute si 30 de minute) pentru obtinerea a trei grosimi diferite a cojii de  $ZnO$ , 10 nm, 20 nm si respectiv 30 nm.

In figura 1 este ilustrata o reprezentare schematica cu principalele etape implicate in procesul de obtinere al unor matrici de nanofire de tip miez-coaja  $CuO-ZnO$  pe EMI de Ti/Pt/Cu pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub>. In figura 2 sunt prezentate imaginile de microscopie electronica de baleiaj ale unor nanofire miez-coaja de tip  $CuO-ZnO$  crescute pe EMI de Ti/Pt/Cu pentru trei timpi de depunere a stratului de  $ZnO$  (coaja): (a) 7 minute, (b) 15 minute, (c) 30 minute. In detaliile imaginilor de microscopie electronica de baleiaj pot fi observate imaginile fotografice ale matricilor de nanofire miez-coaja de tip  $CuO-ZnO$  pe EMI de Ti/Pt/Cu pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub> obtinute la 3 timpi de depunere a stratului de  $ZnO$ , plasate pe placi ceramice cu electrozi de Au, in vederea efectuarii masuratorilor electrice sub iluminare. Imaginile fotografice pun in evidenta faptul ca pentru toate cele trei tipuri de matrici de nanofire depunerea stratului de Cu s-a facut doar pana unde sistemul de EMI de Ti/Pt pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub> a fost introdus in solutia apoasa utilizata in procesul de electrodepunere a stratului de Cu. De asemenea, se observa o modificare in culoarea stratului de  $ZnO$  deus prin pulverizare catodica cu magnetron in RF de la un tip de proba la altul, datorata grosimii diferite a cojii de  $ZnO$ . Figura 3 prezinta caracteristicile curent-tensiune la



intuneric si sub iluminare ale unor matrici de nanofire de CuO-ZnO crescute pe EMI de Ti/Pt/Cu pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub> pentru 3 timpi de depunere a stratului de ZnO: (a) 7 minute, (b) 15 minute, (c) 30 minute, avand in detaliu caracteristicile fotocurent-timp sub iluminare in vizibil cu o putere de 2kW/m<sup>2</sup> (2 sori). Caracteristicile curent-tensiune au fost inregistrate utilizand un montaj electric dotat cu un simulator solar la intuneric si sub iluminare la lungimi de unda diferite (400-600 nm, 600-900 nm si lumina alba), la puteri specifice ale sursei (0.30 kW/m<sup>2</sup>, 0.32 kW/m<sup>2</sup> si 2 kW/m<sup>2</sup>) pentru toate cele 3 tipuri de matrici de nanofire miez-coaja de tip CuO-ZnO crescute pe EMI de Ti/Pt/Cu pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub> la trei timpi de depunere a stratului de ZnO. Figura 3 evidentiaza o caracteristica curent-tensiune neliniara atat la intuneric cat si sub iluminare, acest lucru fiind datorat formarii heterojonctiunii p-n dintre miezul de CuO si coaja de ZnO. De asemenea, o data cu modificarea lungimilor de unda se observa o crestere in curent pentru toate cele 3 tipuri de probe. Castigul in fotocurent creste o data cu grosimea stratului de ZnO, valoarea cea mai mare a acestuia fiind pentru matricile de nanofire de tip miez-coaja avand grosimea stratului de ZnO de 30 nm. Figura 3 evidentiaza faptul ca astfel de matrici de nanofire miez-coaja de tip CuO-ZnO crescute pe EMI de Ti/Pt/Cu pe substraturi de Si/SiO<sub>2</sub> pot fi integrate intr-un dispozitiv fotodetector.

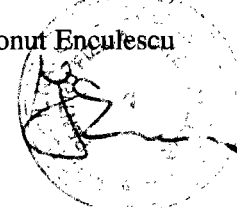
Inventia este caracterizata de mai multe avantaje. Principalul avantaj al acestei inventii consta in faptul ca in obtinerea matricilor de nanofire miez-coaja de tip CuO-ZnO preparate pe EMI de Ti/Pt/Cu sunt implicate tehnici de preparare simple, care nu necesita costuri mari de fabricare si timpi lungi de procesare si care pot fi scalate cu usurinta la o productie pe scara larga in industrie. Rezultatele obtinute in urma masuratorilor electrice la intuneric si sub iluminare la lungimi de unda diferite confirma aplicabilitatea unor astfel de matrici de nanofire miez-coaja de tip CuO-ZnO in dezvoltarea de fotodetectori in domeniile UV si infrarosu apropiat. Un alt avantaj al acestei inventii il reprezinta faptul ca pot fi fabricati fotodetectori pe baza de matrici de nanofire miez-coaja utilizand si alte combinatii de semiconductori, geometria de crestere a nanofirelor putand fi modificata in functie de masca utilizata in procesul de fotolitografie.



28

**Revendicari**

1. Procedeu de obtinere a unui fotodetector pe baza de matrici de nanofire miez-coaja de tip oxid de cupru si oxid de zinc preparate pe electrozi metalici interdigitati (EMI) de Ti/Pt/Cu prin urmatoarele metode: fotolitografierea unor EMI de Ti/Pt pe un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, electrodepunerea unui strat de Cu pe EMI si obtinerea matricilor de nanofire miez-coaja de tip oxid de cupru si oxid de zinc prin oxidarea termica in aer a filmului de Cu si pulverizarea catodica cu magnetron in radio-frecventa a unui film subtire de oxid de zinc, depunerea filmului subtire de oxid de zinc facandu-se la timpi diferiti: 7 minute, 15 minute si 30 de minute, in vederea obtinerii a trei grosimi diferite pentru filmul subtire de oxid de zinc, 10 nm, 20 nm si respectiv 30 nm, caracterizat prin aceea ca tehnicile de preparare folosite sunt simple, nu implica costuri ridicate, pot fi scalate usor la scara industrială, iar structurile astfel obtinute pot detecta semnale luminoase la lungimi de unda diferite (400-600 nm, 600-900 nm, lumina alba), la aplicarea unei tensiuni, observandu-se o crestere a curentului, proportionala cu puterea debitata de sursa.
2. Procedeu de obtinere a fotodetectorilor din revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca pot fi utilizate si alte combinatii de semiconductori (CuO-TiO<sub>2</sub>, CuO-Ge, ZnO-CuO, ZnO-Ge, ZnO-TiO<sub>2</sub>).
3. Procedeu de obtinere a fotodetectorilor din revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca geometria de crestere a nanofirelor poate fi modificata in functie de masca utilizata in procesul de fotolitografie.



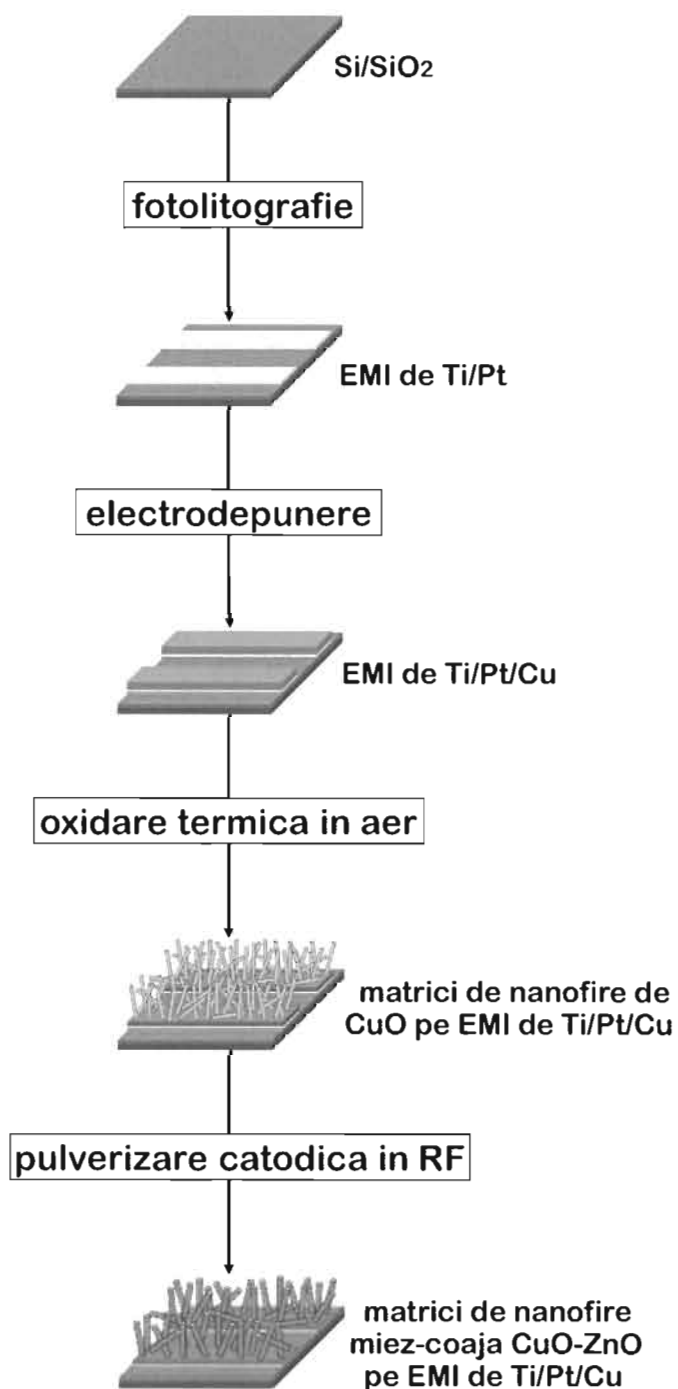


Figura 1.





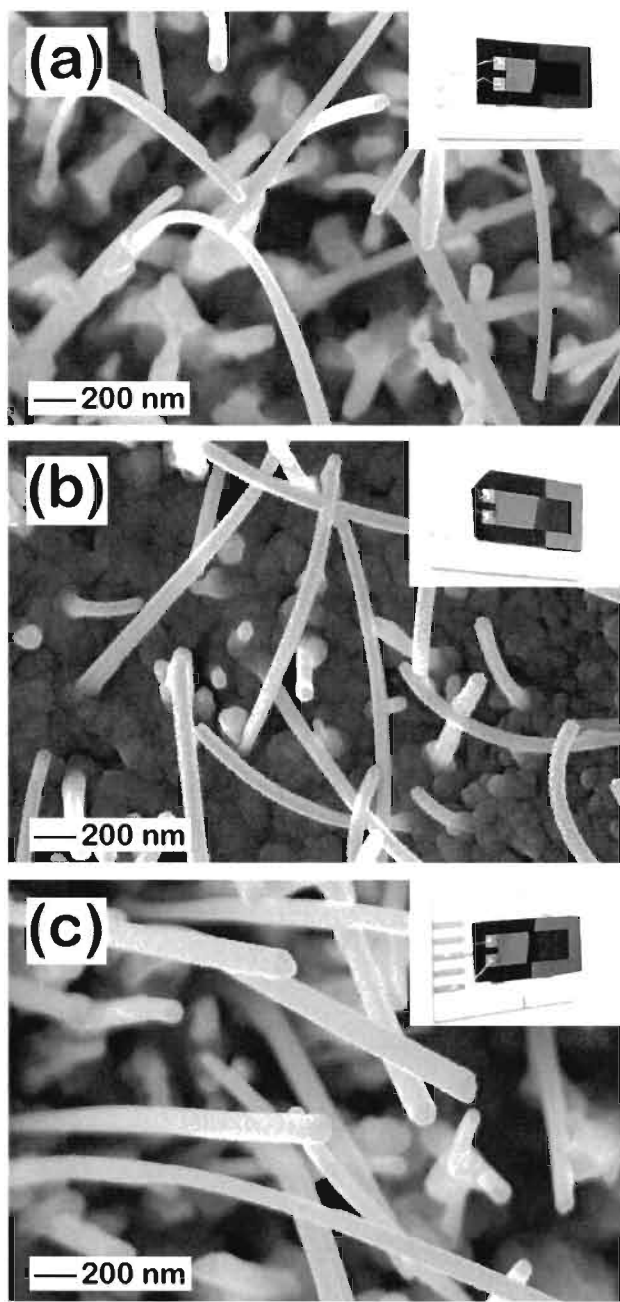


Figura 2.



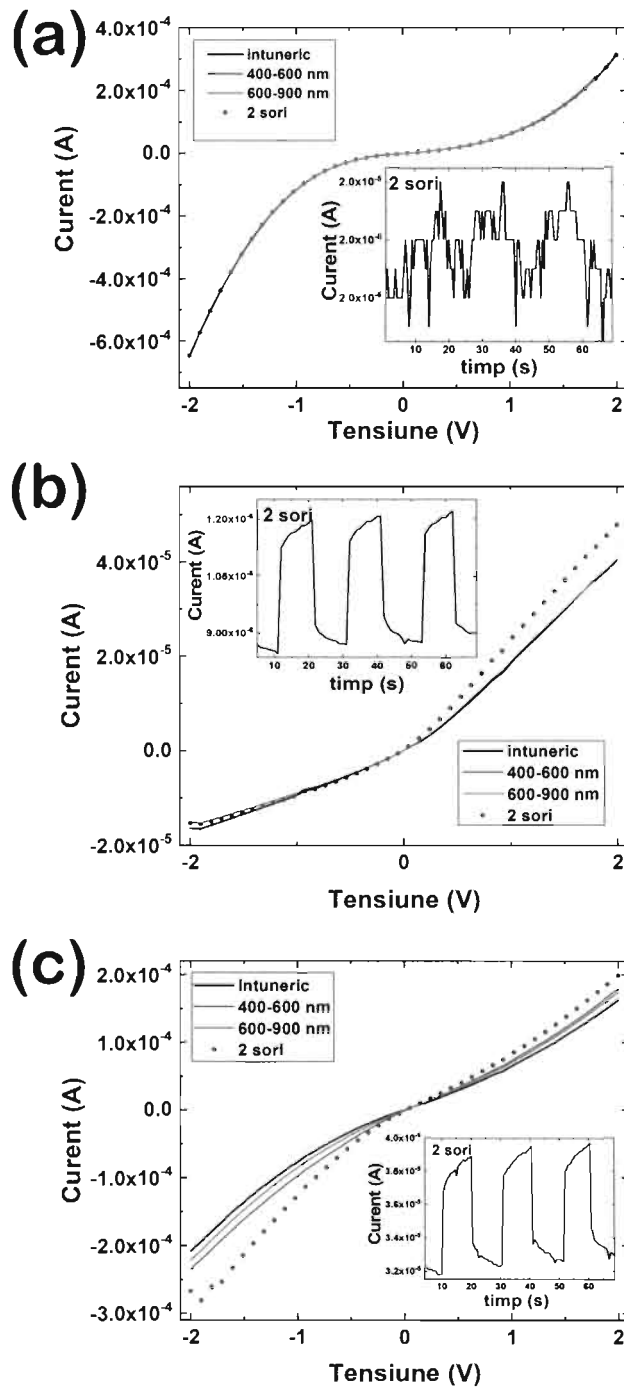


Figura 3.

