

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00087

(22) Data de depozit: 18/02/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2021 BOPI nr. 8/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,  
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU  
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:  
• LAZAU CARMEN, STR.AEROPORT, NR.1,  
BL.9, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM,  
RO;  
• POIENAR MARIA,  
STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,  
NR. 52, SC.A, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;

• ORHA CORINA ILEANA,  
STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,  
BL.52A, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA,  
TM, RO;  
• BANDAS CORNELIA ELENA,  
STR. TRANSILVANIA, NR.5, AP. 19, ET.4,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• URSU DANIEL HORAȚIU,  
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• VAJDA MELINDA, STR.PRINCIPALĂ,  
BL.5, ET.3, AP.15, SAT COLONIA-FABRICII,  
COMUNA TOMEȘTI, TM, RO;  
• NICOLAESCU MIRCEA-DANIEL,  
SAT BUDENI, NR.2, COMUNA SCUARTA,  
GJ, RO

(54) DEZVOLTAREA DE HETEROJONCȚIUNI "N-P" PE BAZĂ  
DE  $TiO_2$ , COMPONENTA "N" ȘI  $CuMnO_2$ , COMPONENTA "P",  
INTEGRABILE ÎN MODULE SENZITIVE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la dezvoltarea de heterojoncțiuni n-p obținute prin cuplarea a două materiale anorganice bazate pe pelicule semiconductoare de tip n - particule de  $TiO_2$  și pelicule semiconductoare de tip p - particule de  $CuMnO_2$ , obținându-se în acest fel module senzitive cu comportament de heterojoncțiune semiconductoare de tip diodă.

Revendicări: 1  
Figuri: 4

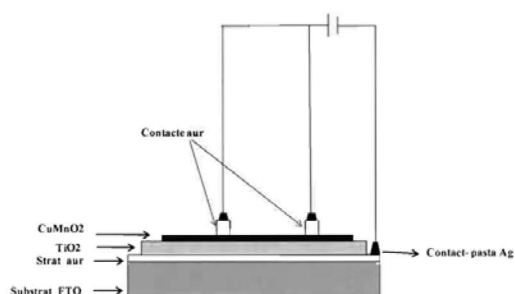


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, 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).



## DEZVOLTAREA DE HETEROJONCȚIUNI "N-P" PE BAZĂ DE $\text{TiO}_2$ , COMPONENTA "N" ȘI $\text{CuMnO}_2$ , COMPONENTA "P", INTEGRABILE ÎN MODULE SENZITIVE

Prezenta invenție se referă la dezvoltarea de heterojoncțiuni „n-p” obținute prin cuplarea a două materiale anorganice bazate pe pelicule semiconductoare de tip n - particule  $\text{TiO}_2$  și pelicule semiconductoare de tip p – particule de  $\text{CuMnO}_2$ .

Metalele oxidice nanostructurate sunt utilizate pentru o scară largă de aplicații datorită compoziției și valorii benzii energetice. Oxizii cei mai studiați în literatura de specialitate sunt ZnO, CuO,  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{TiO}_2$ , aceștia fiind, adesea, utilizați în dispozitive optoelectrice, cum ar fi: senzori de umiditate [Z. Yuan et al., *Materials Letters* (174) 2016, 28–31], fotodiode [A. Kathalingam et al., *Optical Materials* (66) 2017, 122–130], celule solare [T. Shinagawa et al., *ECS Meeting Abstracts* 2(21) 2016, 1636] și fotocatalizatori [A. Samad et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (325) 2016, 97–103]. Dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) unul dintre cei mai cunoscuți semiconductori de tip “n” a atras tot mai multă atenție datorită rezistenței ridicate la fotocoroziune, stabilitate pe o scară largă de pH, netoxicitate și preț scăzut [S.A. Rawool et al., *Applied Catalysis B: Environmental* (221) 2018, 443–458]. Există numeroase studii științifice care au vizat diferite abordări pentru îmbunătățirea proprietăților  $\text{TiO}_2$ , cum ar fi: varierea grosimii stratului de la  $\text{TiO}_2$  tip 2D nanostructurat, până la  $\text{TiO}_2$  monostrat [S. Zhuiykov et al., *Materials & Design* (120) 2017, 99–108], doparea  $\text{TiO}_2$  cu alți semiconductori nanostructurați [C. Hao et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells* (174) 2018, 132–139], funcționalizarea suprafeței  $\text{TiO}_2$  tip 2D și realizarea heterojoncțiunilor “n-p” [R.K. Ramachandran, et al., *ACS Nano* (10) 2016, 8770–8777]. Prin urmare, realizarea de heterojoncțiuni “n-p” eficiente, a fost propusă și încercată cu diferite grade de succes în ultimii ani [Z. Ha et al., *Ionics* (23) 2017, 1921–1925; S. Choi et al., *Applied Surface Science* (432) 2018, 241–249; R.R. Prabhu et al., *Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* (220), 2017, 82–90]. În mod specific, s-a observat că realizarea heterojoncțiunilor “n-p” poate reduce suficient rata de recombinare a electronilor fotogenerați / perechi de goluri, având ca rezultat îmbunătățirea activității fotocatalitice [N.T. Hoa et al., *Materials Chemistry and Physics* (204), 2018, 397–402; H. Wang, et al. *Dye Pigment* (137) 2017, 322–328]. Așadar, combinarea oxizilor semiconductori atât de tip-n cât și de tip-p a pregătit calea pentru dezvoltarea viitoarelor heterojoncțiuni de tip “n-p” și optimizarea capacităților sale fotocatalitice [S. Li et al., *Journal of Colloid and Interface Science* (504) 2017, 561–569]. Obținerea nanostructurilor compozite

ce integrează oxizii metalici de *tip-p* sau *tip-n* permite combinarea sinergetică a proprietăților componentilor într-un singur sistem conducând la îmbunătățirea proprietăților electrice, optice și recombinația rapidă a golurilor și electronilor fotogenerați. Oxizii binari de tipul  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  și  $\text{WO}_3$ , cu bandă interzisă cuprinsă între 2 și 4 eV prezintă un comportament de *tip-n*, iar alți oxizi binari cum ar fi  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , precum și structurile cristaline de tip perovskit ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ) sau delafosit ( $\text{ABO}_2$ , ex.  $\text{CuMnO}_2$ ) prezintă caracteristici de *tip-p*. Materialele cu structură delafositică de tipul  $\text{ABO}_2$  au atras interesul comunității științifice datorita diferitelor proprietăți fizice, în special, semiconductivitatea de *tip-p* [H. Kawazoe et al., *Nature* (389) 1997, 939-942], conversia termoelectrică [K. Koumoto et al., *Journal of Materials Chemistry* (11) 2001, 251-252], expansiunea termică negativă [J. Li et al., *Chemistry of Materials* (14), 2002, 2602-2606], multiferoicitate (cuplaj puternic între magnetism și feroelectricitate) [K. Kimura et al., *Physical Review B* (78) 2008, 140401; M. Poienar et al., *Physical Review B* (79) 2009, 014412]. Structura delafositică de tipul  $\text{ABO}_2$ , unde în poziția A=Cu și Ag, având o conducție de semiconductor și starea de oxidare +1, și în poziția B unde se află un metal de tranziție, având starea de oxidare +3 aparținând grupului spațial R-3m fiind caracterizată prin suprapunerea de-a lungul axei *c* de straturi de cationi A, fără oxigen, și straturi compacte de octaedre  $\text{BO}_6$  cu laturile unite. În această clasă de materiale, datorită distorsiunii Jahn-Teller a ionilor  $\text{Mn}^{3+}$ , compusul  $\text{CuMnO}_2$  cristalizează în structura crednerite (grupul spațial C2/m) [I.D. Kondrashev, *Soviet Physics. Crystallography*. (3) 1959, 703] caracterizată de o rețea triunghiulară deformată în planul (*a, b*), diferită de rețeaua triunghiulară izotropă caracteristică structurii delafositice. Y. Bessekhoud et al., *Journal of Materials Science* (42) 2007, 6469-6476, au precizat că materialele de tip  $\text{CuMnO}_2$  prezintă un comportament de semiconductor de *tip-p* prezentând o capacitate ridicată pentru stocarea de oxigen. Aceste materiale prezintă potențiale aplicații în intercalarea/dezintercalarea electrochimică a oxigenului [B. Bellal et al., *Journal of Applied Electrochemistry* (41) 2011, 867-872] sau catalizatori activi pentru  $\text{H}_2$  în lumina vizibilă [M. Poienar et al., *Ceramics International* (44) 2018, 6157-6161].

În prezent, numeroase cercetări s-au îndreptat asupra dezvoltării unor dispozitive sau sisteme de detecție ale unor gaze, bazate pe heterojoncțiuni, de exemplu de tip „n-n”:  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  [X. Wang et al., *Journal of Alloys and Compounds* (639) 2015, 571-576; H. Xu et al., *Sensors Actuators B* (228), 2016, 634-642; B. Lyson-Sypien et al., *Beilstein Journal of Nanotechnology* (8) 2017, 108-122; F. Li et al., *Sensors and Actuators, B Chemical* (248) 2017, 812-819],  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  [D. E. Motaung et al., *Sensors Actuators, B Chemical* (254) 2018, 984-995],  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  [J. Hu et al., *Sensors Actuators, B Chemical* (257) 2018, 124-

135],  $WO_3-SnO_2$  [J. Sukunta et al., *Applied Surface Science* (458) 2018, 319–332]; de tip “n-p”:  $TiO_2-CuO$  [J.H. Lee et al., *Applied Surface Science* (448) 2018, 489–497; J. Jun et al., *Applied Surface Science* (255) 2009, 8544–8550; D. Barreca et al., *Journal of Physical Chemistry C* (115) 2011, 10510–10517; C. H Lim et al., *Metals and Materials International* (20) 2014, 323–328];  $SnO_2-SnO$  [H. Yu et al., *Sensors Actuators, B Chemical* (258) 2018, 517–526],  $SnO_2-NiO$  [H. Kwon et al., *Sensors Actuators, B Chemical* (255) 2018, 1663–1670],  $ZnO-NiO$  [N. Kaur, *Sensors Actuators, B Chemical* (262) 2018, 477–485]  $ZnO-CuO$  [S.J. Jung et al., *Sensors and Actuators B* (37) 1996, 55–60]; si tip “p-p”  $Cu_2O-CuO$  [K. Zakrzewska et al., *Proceedings of 17<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018*; 789–790].

D. Xiong et al., *Applied Surface Science* (37) 2015, 747-754, au demonstrat că prin utilizarea metodelor de sinteză hidrotermală și „spin-coating” poate fi obținută cu succes heterostructura  $CuCrO_2$  (tip-p) /  $TiO_2$  (tip-n) utilizând cantități diferite de  $CuCrO_2$ . Faza cristalină, morfologia, compoziția chimică și răspunsul fotocurentului pentru heterostructurile  $CuCrO_2/TiO_2$  au fost studiate prin măsurători diferite. Aceste rezultate au indicat că a fost formată heterojoncțiunea de tipul „p-n” între nanoparticulele de  $CuCrO_2$  și nanobarele de  $TiO_2$  în compozitul  $CuCrO_2/TiO_2$ . K.O. Ukoba et al. *Hindawi International Journal of Photoenergy*, 2018, 1-7, <https://doi.org/10.1155/2018/6062390>, au urmărit proprietățile optoelectronice ale unor celule solare obținute prin heterojoncțiunea „p-n” a oxizilor metalici  $TiO_2/NiO$  utilizând tehnica spray-piroliză. S.A. Rawool et al., *Applied Catalysis B: Environmental* (221) 2018, 443–458, au demonstrat avantajele proiectării joncțiunii „p-n” pornind de la costul scăzut al  $NiO$  și  $TiO_2$  pentru creșterea activității fotocatalitice de producere de  $H_2$ .

Xu et al. *Nanoscale Research Letters* (14) 2019, 163, a obținut pentru prima dată o heterostructură 2D de tipul “n-p”  $TiO_2/Ga_2O_3$ , cu o grosime a filmelor mai mică de 10 nm pe suporturi de  $Si/SiO_2$  prin depunere atomică a stratului (“atomic layer deposition” (ALD)). W. Maziarz, *Applied Surface Science* (480) 2019, 361–370, a investigat obținerea heterostructurilor de tipul “n-n”,  $TiO_2/SnO_2$ , respectiv de tipul “n-p”  $TiO_2/CuO$ , pentru dezvoltarea unor senzori de gaz, în vederea detecției concentrațiilor scăzute de  $NO_2$ .

**Problema tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se utilizează materiale semiconductoare pentru obținerea de noi heterojoncțiuni “n-p” în vederea dezvoltării de module senzitive cu aplicații în senzorică pentru detecția de gaze.

**Invenția se referă** la dezvoltarea de module senzitive obținute prin cuplarea a două materiale anorganice utilizând pelicule semiconductoare de **tip n** pe bază de  $\text{TiO}_2$  și pelicule semiconductoare de **tip p** pe bază de  $\text{CuMnO}_2$ . Modulele senzitive obținute manifestă un comportament de heterojoncțiune semiconductoare de tip **dioda**. Heterojoncțiunea „n-p” prezintă următoarele **avantaje**:

- separarea mai eficientă a sarcinii electrice;
- transfer rapid de sarcini electrice către catalizator;
- durata de viață mai lungă a purtătorilor de sarcină;
- separarea reacțiilor de reducere și oxidare incompatibile în nanospații.

O provocare interesantă din punct de vedere științific o reprezintă atât caracteristica tip diodă a modulelor senzitive, cât și materialele utilizate pentru obținerea acestor module cu sensibilitate ridicată cu aplicabilitate în dezvoltarea de dispozitive de tip senzor utilizați în detecția gazelor.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:**

- obținerea de heterojoncțiuni cu comportament de diodă ușor de integrat în dispozitive de tip senzor;
- materiile prime nu sunt periculoase mediului, prezintă un cost rezonabil, iar aparatura este ușor de utilizat.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

**În prima etapă** s-a realizat depunerea stratului de aur, necesar pentru realizarea legăturilor electrice. Placuțele de oxid de staniu dopat cu fluor (*Fluorine doped Tin Oxide* - FTO), au fost pregătite astfel: s-a realizat o sablare ușoară, pentru obținerea unei aderențe mai bună a stratului de aur, apoi au fost spălate de trei ori cu alcool etilic absolut și acetona în baia de ultrasonare, iar la final au fost spălate intens cu apa distilată și uscate la o temperatură de  $60^\circ\text{C}$  timp de 1 ora. Filmele de aur au fost depuse prin metoda „sputtering” în atmosfera de Argon cu modulul Emitech K975X folosindu-se o țintă de aur de înaltă puritate (99,9%). După depunerea filmelor, pentru obținerea unei maturari și o aderență bună a filmului de aur pe substrat, s-a aplicat un tratament termic la o temperatură de  $400^\circ\text{C}$  timp de 1 ora.

**A doua etapă** a urmărit depunerea filmelor subțiri de  $\text{TiO}_2$ , componenta „n” a heterojoncțiunii. Astfel, s-a preparat o pastă conform protocolului: 0,2 g pudră  $\text{TiO}_2$  cristalin, forma anatas, a fost pus în contact cu o soluție de etilceluloza (0,3 g etilceluloza și 8 ml alcool etilic absolut) și 2 ml  $\alpha$ -terpinol. Soluția astfel obținută a fost tratată în baia de ultrasonare, timp de 15 minute. Pentru omogenizare, pasta obținută a fost plasată în moara cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill) la o frecvență de 40 kHz, timp de 12 ore, în cicluri de

acțiune cu rotire în direcția 1, timp de 30 minute, pauză - 2 minute, iar apoi rotire în direcția 2, timp de 30 minute. Pasta de  $\text{TiO}_2$  a fost depusă sub formă de filme subțiri, utilizând metoda „*Doctor Blade*”. Filmele obținute au fost tratate termic (pentru îndepărtarea compușilor utilizați în obținerea pastei, precum și pentru realizarea unei aderențe foarte bune a filmului pe substratul de aur), în cuptorul de calcinare la temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , timp de o ora. Produsele obținute - **FTO-Au-TiO<sub>2</sub>** - au fost păstrate în recipiente bine închise pentru evitarea impurificării.

**A treia etapă** a constat în depunerea de filme subțiri de  $\text{CuMnO}_2$  (crednerit), componenta „*p*” a heterojuncțiunii. În acest sens s-a preparat o pastă conform protocolului: 0,1g  $\text{CuMnO}_2$ , a fost pus în contact cu o soluție de etilceluloză (0,15g etilceluloză și 6 ml alcool etilic absolut) și 2 ml de  $\alpha$ -terpinol și tratată în baia de ultrasonare, timp de 30 minute. Pasta obținută a fost plasată în moara cu bile pentru omogenizare, la o frecvență de 40 kHz, timp de 12 ore, în cicluri de acțiune cu rotire în direcția 1, timp de 30 minute, pauza - 2 minute, iar apoi rotire în direcția 2, timp de 30 minute. Depunerea filmelor subțiri de  $\text{CuMnO}_2$ , peste filmele de  $\text{TiO}_2$ , s-a realizat prin metoda "*spin - coating*" (WS-400-6NPPB Spin Coater -Laurell Technology Corporation), astfel: plăcuța de **FTO-Au-TiO<sub>2</sub>** a fost plasată în „*spin procesor*”, s-a pornit pompa de vid (necesară fixării plăcuței în suport), s-a preparat proba de  $\text{CuMnO}_2$  (0,1 g din pasta omogenizată de  $\text{CuMnO}_2$  a fost diluată cu 1 ml de alcool etilic), depunerea filmului s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de două ori. După depunere, filmele au fost tratate termic în cuptorul de calcinare la temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , timp de o oră. Probele obținute au fost păstrate în recipiente închise ermetic pentru evitarea impurificării.

**A patra etapă** a constat în realizarea măștii și depunerea contactelor electrice. Utilizarea măștii este necesară pentru depunerea controlată a contactelor electrice, în zonele preferențiale de pe suprafața sensibilă a senzorilor. Masca a fost realizată dintr-un polimer termoplast, iar design-ul a fost conceput în forma prezentată în figura 1 (anexa 1), pentru facilitarea unei măsurători corecte pe o zonă rezonabilă a filmului de  $\text{CuMnO}_2$ .

Contactele electrice au fost depuse prin metoda „*magneto-sputtering*” cu dispozitivul *Emitech K975X*, astfel: masca a fost fixată pe stratul "*p*" al senzorului,  $\text{CuMnO}_2$ , senzorul cu masca fixată a fost introdus în incinta dispozitivului. Pentru eliminarea aerului din instalație, s-a realizat vid înaintat, ulterior s-a introdus argon pentru ca acesta facilitează desprinderea particulelor de aur de pe țintă (de puritate 99.99%). Condițiile de lucru au fost: tensiunea -  $11\text{W}/\text{cm}^2$  ; timp depunere -2 minute, presiune Argon - 0,5 pascali. Ulterior au fost fixate pe contactele electrice, fire de aur cu ajutorul pastei de argint.

În figura 2 (anexa1) este prezentată imaginea în secțiune, iar în figura 3 (anexa 1) este prezentată imaginea de sus a modulului senzitiv.

**Etapa a cincea** a constat în realizarea măsurătorilor electrice de confirmare a comportamentului de diodă a modulelor senzitive obținute. Măsurătorile (curent-tensiune)  $I-V$  au fost realizate folosindu-se aparatul *Keithley 2450 SourceMeter SMU instruments* pentru a se testa funcționalitatea heterojoncțiunii „ $n-p$ ” realizată între componenta de tip „ $n$ ”  $TiO_2$  și componenta de tip „ $p$ ”  $CuMnO_2$ . Colectarea datelor experimentale s-a realizat de pe firul amplasat pe stratul de aur din contactul direct cu semiconductorul de tip „ $n$ ” ( $TiO_2$ ) și de pe firul amplasat pe contactele de aur amplasat pe stratul semiconductor de tip „ $p$ ” ( $CuMnO_2$ ). Măsurătorile au fost realizate prin polarizare directă cu plusul (+) la zona „ $p$ ” (contactul de aur care primește date de pe filmele de  $CuMnO_2$ ). În polarizarea directă sursa de tensiune creează în joncțiune un câmp electric extern care are sens contrar celui intern, favorizând deplasarea purtătorilor majoritari și conduce la apariția unui curent direct important. Astfel au fost realizate 5 măsurători în domenii de tensiune diferite, cuprinse între: -2V și +2V; -3V și +3V; -4V și +4V; -5V și +5V; -6V și +6V, la un pas de frecvență de 10mV/sec. Conform figurii 4 (anexa 1), se poate observa curba caracteristică  $I-V$ , specifică unei diode având un grad ridicat de non-liniaritate și asimetrie. Astfel dioda obținută are un curent de 0.05 mA la o tensiune de 2V și un curent de 0.175 mA la o tensiune de 4V.

**TITLU**

**DEZVOLTAREA DE HETEROJONȚIUNI "N-P" PE BAZĂ DE TiO<sub>2</sub>,  
COMPONENTA "N" ȘI CuMnO<sub>2</sub>, COMPONENTA "P", INTEGRABILE ÎN  
MODULE SENZITIVE**

**REVENDICĂRI**

Dezvoltarea de heterojonționi „n-p” obținute prin cuplarea a două materiale anorganice bazate pe pelicule semiconductoare de tip n - particule TiO<sub>2</sub> și pelicule semiconductoare de tip p – particule de CuMnO<sub>2</sub>, prin aceea că modulele senzitive obținute prezintă un comportament de heterojonțiune semiconductoare de tip diada.



## ANEXA 1



Figura 1. Schema mască pentru depunere contacte de aur

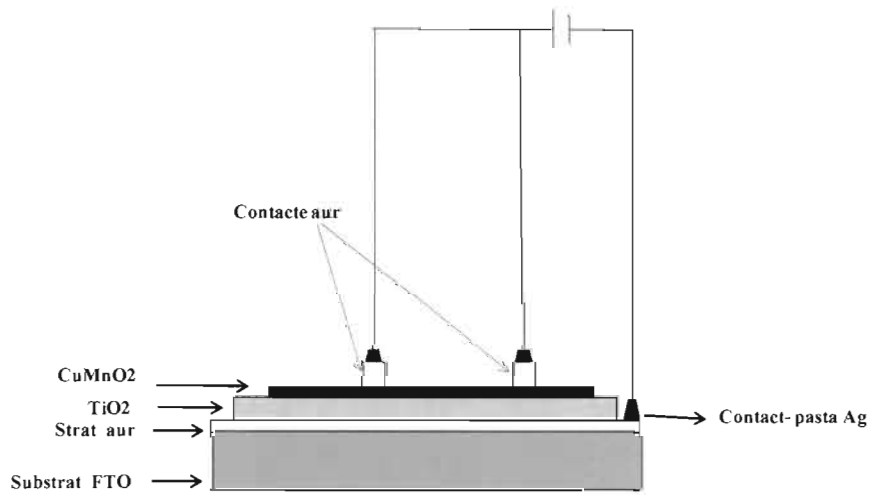


Figura 2. Vedere în secțiune a senzorului

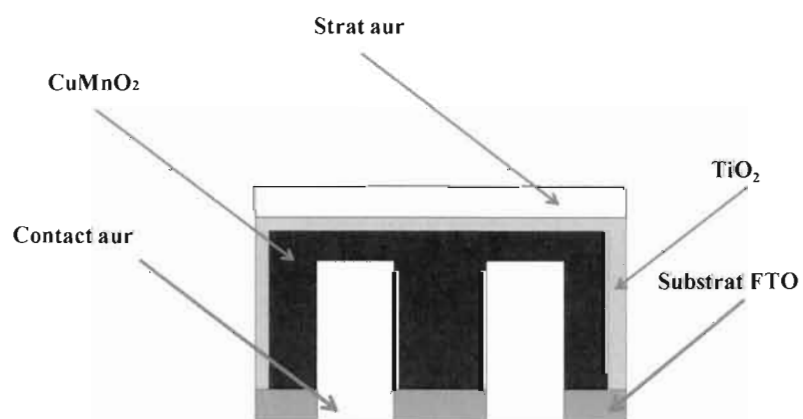


Figura 3. Vedere de sus a modulului senzitiv

## ANEXA 1

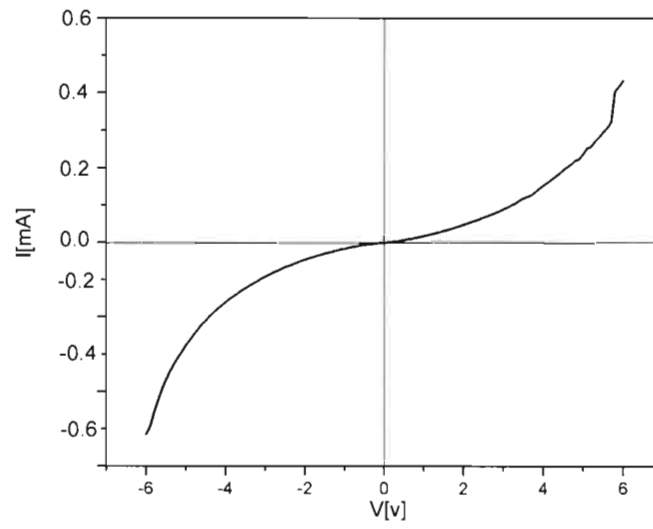


Figura 4. Măsurători I-V a heterojuncțiunii "n-p", de tipul  $\text{TiO}_2/\text{CuMnO}_2$ .