



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00627

(22) Data de depozit: 07/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTIILOR, NR. 405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• COSTAS LILIANA-ANDREEA,
STR.VÎLCELE NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,
RO;
• PEDA NICOLETA-ROXANA,
CALEA GRIVIȚEI NR.152, ET.4, AP.18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• FLORICA CAMELIA-FLORINA,
STR. VARVORENILOR NR.11,
SAT GRĂDINILE, COMUNA GRĂDINILE,
OT, RO;
• ZGURA IRINA-IONELA, STR. BARNOVA
NR. 6, BL. M111C, SC. 1, ET.1, AP. 7,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• ENCULESCU MARIA- MONICA,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;
• ENCULESCU IONUȚ-MARIUS,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR MATRICI DE NANOFIRE
DE TIP MIEZ-COAJĂ PE BAZĂ DE OXID DE CUPRU
ȘI DIOXID DE TITAN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor matrici de nanofire de tip miez - coajă CuO și TiO_2 pe suprafața unor folii de Cu , nanofirele semiconductoare având aplicații în dezvoltarea noilor dispozitive electronice generatoare de energie, fotodetectori, diode electroluminiscente, fotocataliza, microanaliza, senzori de gaze și alte domenii asemenea. Procedeu conform invenției constă în combinarea a două metode: oxidarea termică în aer care are loc într-un cuptor cu convecție, în prezența oxigenului din aer, la presiune atmosferică, la o temperatură de 500°C timp de 12 ore, urmată de pulverizarea catodică cu magnetron în radiofrecvență

RF realizată într-o atmosferă de N_2 , la o presiune de depunere de $4 \times 10^{10-3}$ mbar, puterea aplicată pe magnetron fiind de 200 w, iar timpul de depunere este modificat de la 26 minute la 52 minute și la 78 minute, pentru a putea obține trei grosimi diferite a filmului de TiO_2 , de 10 nm, 20 nm și respectiv 30 nm, pentru obținerea matricilor de nanofire putând fi utilizate și alte combinații de semiconductori ca de exemplu: $\text{Cu} - \text{ZnO}$, $\text{CuO} - \text{WO}_3$, $\text{ZnO} - \text{CuO}$, $\text{ZnO} - \text{WO}_3$ și $\text{ZnO} - \text{TiO}_2$.

Revendicări: 3
Figuri: 4

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).



DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE

Titlu:

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2020 0627
Data depozit	07-10-2020

Procedeu de obtinere a unor matrici de nanofire de tip miez-coaja pe baza de oxid de cupru si dioxid de titan

Elaborat de:

**Costas Liliana-Andreea, Preda Nicoleta-Roxana, Florica Camelia-Florina,
Zgura Irina-Ionela, Enculescu Maria-Monica, Enculescu Ionut-Marius**

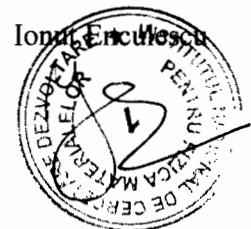
Prezenta inventie descrie un procedeu de obtinere a unor matrici de nanofire de tip miez-coaja oxid de cupru si dioxid de titan preparate prin combinarea a doua metode simple, oxidarea termica in aer si pulverizarea catodica cu magnetron in radio-frecventa (RF).

Recent, nanofirele semiconductoare au focalizat interesul comunitatii stiintifice, constituind elemente cheie in dezvoltarea noilor generatii de dispozitive electronice la scala nanometrica si pentru aplicatii vizand generarea de energie, fotodetectorii, diodele electro-luminiscente, fotocataliza, microanaliza, senzori de gaze, etc. [N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittma, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang, 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires – Synthesis, Characterization, and Applications, Adv. Mater., 26, 2137 (2014); N. I. Goktas, P. Wilson, A. Ghukasyan, D. Wagner, S. McNamee, R. R. LaPierre, Nanowires for energy: A review, Appl. Phys. Rev., 5, 041305 (2018)]. In ultimii ani, numeroase metode de preparare au fost utilizate in vederea obtinerii unei clase noi de nanofire semiconductoare de tip miez-coaja cu multifunctionalitati avansate, datorate heterojonctiunii coaxiale formata intre cei doi semiconductori, care vor avea o gama larga de aplicatii in diode electro-luminiscente, fotodetectori, fotocataliza, senzori etc. [L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures, Nature, 420, 57 (2002); X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, X. Wang, C. Gu, X.-B. Zhao, H. J. Fan, High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates



for electrochemical energy storage, ACS Nano, 6, 5531 (2012); X. Dai, S. Zhang, G. Adamo, H. Liu, Y. Huang, C. Couteau, C. Soci, GaAs/AlGaAs Nanowire Photodetector, Nano Lett., 14, 2688 (2014)]. Dintre materialele semiconductoare, oxidul de cupru (CuO) este un semiconductor de tip p cu o banda interzisa ingusta (1.2 – 1.6 eV). Acest semiconductor este prietenos cu mediul inconjurator, are o absorbanta optica ridicata si poate fi obtinut in morfologii diferite (nanofire, nanotuburi, fibre, filme subtiri etc.) utilizand metode de preparare simple, cu un cost scazut si care nu implica anumite conditii de mediu restrictive. Dioxidul de titan (TiO₂) este un semiconductor de tip n cu o banda interzisa directa larga (3.2 eV), caracterizat de o stabilitate chimica si termica foarte buna. Totusi, aplicatiile acestui semiconductor sunt limitate datorita eficientei sale cuantice scazute si a recombinarii ridicate a purtatorilor de sarcina [Z. Xu, M. Yin, J. Sun, G. Ding, L. Lu, P. Chang, X. Chen, D. Li, 3D periodic multiscale TiO₂ architecture: a platform decorated with graphene quantum dots for enhanced photoelectrochemical water splitting, Nanotechnology, 27, 115401 (2016)]. De asemenea, deoarece are o banda interzisa larga, poate sa absoarba lumina doar in ultraviolet. O abordare pentru obtinerea de materiale cu proprietati opto-electronice, fotocatalitice sau de udare speciale consta in combinarea unui semiconductor de tip p (CuO) cu un semiconductor de tip n (TiO₂) intr-o heterojonctiune coaxiala p-n de tip nanofire miez-coaja CuO-TiO₂. Astfel, intre cei doi semiconductori se obtine o aliniere de tipul II care favorizeaza separarea sarcinilor la interfata si impiedica recombinarea purtatorilor de sarcina. In consecinta, aceste matrici de nanofire miez-coaja CuO-TiO₂ pot fi integrate in dispozitive opto-electronice (diode electro-luminiscente, fotodetectori) sau pot fi utilizate in aplicatii care vizeaza generarea de energie, fotocataliza, „mana mecanica” in transportul microfluidelor, senzori, etc., datorita combinatiei sinergetice care se formeaza intre cei doi semiconductori in heterojonctiunea coaxiala de tip nanofire miez-coaja.

In ultimii ani, au fost obtinute matrici de nanofire de CuO folosind metode de preparare umede (precipitare, hidrotermala, electrodepunere etc.) [A. Sagadevan Ethiraj, D. Joon Kang, Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method, Nano. Res. Lett., 7, 70 (2012); M. Y. Cui, X. Q. Yao, W. J. Dong, K. Tsukamoto, C. R. Li, Template-free synthesis of CuO–CeO₂ nanowires by hydrothermal technology, J. Cryst. Growth, 312, 287 (2010); R. Zhang, J. Liu, H. Guo, X. Tong, Synthesis of CuO nanowire arrays as high-performance electrode for lithium ion batteries, Mater. Lett., 139, 55 (2015)] sau uscate (oxidare termica in aer, depunere in straturi atomice, depunere chimica din

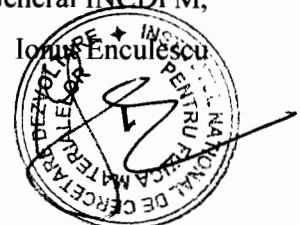


faza de vapori etc.) [X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, CuO Nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air, *Nano Lett.*, 2, 1333 (2002); W.-N. Wang, F. Wu, Y. Myung, D. M. Niedzwiedzki, H. S. Im, J. Park, P. Banerjee, P. Biswas, Surface Engineered CuO Nanowires with ZnO Islands for CO₂ Photoreduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 5685 (2015); M. Lugo-Ruelas, P. Amezaga-Madrid, O. Esquivel-Pereyra, W. Antunez-Flores, P. Piza-Ruiz, C. Ornelas-Gutierrez, M. Miki-Yoshida, Synthesis, microstructural characterization and optical properties of CuO nanorods and nanowires obtained by aerosol assisted CVD, *J. Alloy Comp.*, 643, S46 (2015)].

Pana in prezent, au fost raportate trei studii referitoare la obtinerea unor matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂, matricile de nanofire de CuO (miezul) fiind preparate utilizand oxidarea termica in aer, iar filmul subtire de TiO₂ (coaja) fiind depus prin metode diferite: depunere chimica din faza de vapori organo-matalici [J. Jun, C. Jin, H. Kim, S. Park, C. Lee, Fabrication and characterization of CuO-core/TiO₂-shell one-dimensional nanostructures, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8544], depunere in straturi atomice [V. Scuderi, G. Amiard, R. Sanz, S. Boninelli, G. Impellizzeri, V. Privitera, TiO₂ coated CuO nanowire array: Ultrathin p-n heterojunction to modulate cationic/anionic dye photo-degradation in water, *Appl. Surf. Sci.*, 416, 885 (2017)] si sol-gel [M. F. Sarac, K. Ozturk, H. C. Yatmaz, A facile two-step fabrication of titanium dioxide coated copper oxide nanowires with enhanced photocatalytic performance, *Mater. Charact.*, 159, 110042 (2020)].

Din cunostintele noastre, pana in acest moment, nu a fost raportata obtinerea unor matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ prin combinarea oxidarii termice in aer cu pulverizarea catodica cu magnetron in RF. In aceasta abordare, matricile de nanofirele de CuO sunt preparate prin oxidare termica in aer, iar filmul subtire de TiO₂ este depus prin pulverizare catodica cu magnetron in RF. Oxidarea termica in aer este o metoda simpla (nu necesita folosirea unor echipamente complexe) ce poate fi aplicata pe scara larga in productie industriala deoarece implica costuri scazute de preparare a nanofirelor cu o cristalinitate buna si permite un control fin al dimensiunilor acestora. Pulverizarea catodica cu magnetron in RF este o tehnica rapida si ieftina de acoperire cu filme subtiri metalice, semiconductoare sau izolatoare folosita in mod uzual pe scara larga, proprietatile filmelor depuse putand fi modificate in functie de parametrii experimentali utilizati.

Scopul inventiei din prezenta cerere este de a realiza un procedeu de obtinere a unor matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ prin combinarea oxidarii termice in aer cu



pulverizarea catodica cu magnetron in RF. Matricile de nanofire de CuO sunt preparate prin oxidarea termica in aer a unor folii metalice de cupru, acestea fiind acoperite ulterior cu un film subtire de TiO₂ prin pulverizare catodica cu magnetron in RF. Matricile de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ astfel obtinute avand performante avansate datorita simbiozei care se formeaza intre cei doi semiconductori aliniati intr-o heterojunctiune coaxiala. Prin intermediul masuratorilor de unghi de contact si de unghi de rostogolire a picaturilor de apa pe suprafata matricilor de tip miez-coaja CuO-TiO₂ a fost pus in evidenta caracterul superhidrofobic al matricilor de nanofire, picaturile de apa avand o aderență mare la suprafata nanofirelor. Aceasta proprietate este esentiala pentru aplicatii de tip „mana mecanica” in transportul microfluidelor in microanalize.

In cele ce urmeaza se prezinta un exemplu de realizare a inventiei. In prealabil, foliile de cupru au fost curatate intr-o baie de ultrasunete in detergent, acetona si alcool izopropilic. Prima etapa a urmarit prepararea matricilor de nanofire de CuO (miezul) prin oxidarea termica in aer a unor folii de cupru intr-un cuptor cu convecție, in prezenta oxigenului din atmosfera, la presiune atmosferica, timp de 12 ore, la o temperatura de 500 °C. A doua etapa a constat in acoperirea matricilor de nanofire de CuO (miezul) obtinute prin oxidare termica in aer cu un film subtire de TiO₂ (coaja) folosind pulverizarea catodica cu magnetron in RF. In acest proces a fost utilizata o tinta comerciala de TiO₂ cu un diametru de 2 inch, presiunea in interiorul incintei de depunere fiind mentinuta la 4×10^{-3} mbar intr-o atmosfera de N₂, puterea incidenta aplicata pe magnetron fiind de 200 W, iar timpul de depunere fiind variat (26 minute, 52 minute si 78 de minute) pentru obtinerea a trei grosimi diferite a filmului de TiO₂, aproximativ 10 nm, 20 nm si respectiv 30 nm.

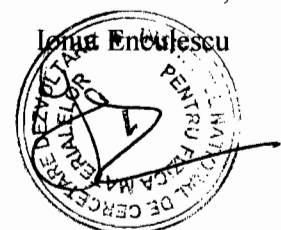
In figura 1 este redată o reprezentare schematica a principalelor etape implicate in procesul de obtinere al matricilor de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂: pregatirea foliilor de cupru, oxidarea termica in aer a acestora si pulverizarea catodica cu magnetron in RF. In figura 2 sunt prezentate imaginile fotografice ale unor folii de cupru acoperite cu matrici de nanofire de CuO sau cu matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ cu trei grosimi diferite ale stratului de TiO₂: CuO-TiO₂_1 (10 nm), CuO-TiO₂_2 (20 nm) si CuO-TiO₂_3 (30 nm). In figura 3 sunt ilustrate imaginile de microscopie electronica de baleiaj cu emisie in camp, la doua mariri diferite, ale unor matrici de nanofire de CuO (a, b) si matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ cu grosimi diferite ale stratului depus prin pulverizare catodica: CuO-TiO₂_1 (c, d), CuO-TiO₂_2 (e, f) si CuO-TiO₂_3 (g, h). Acestea au evidentiat faptul ca



foliile de cupru sunt acoperite uniform cu matrici de nanofire de CuO sau cu matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂, nanofirele avand o suprafata neteda si o forma cilindrica cu un raport mare suprafata la volum, avand lungimea de pana la 30 μm si diametrele de aproximativ 50 nm (CuO), 60 nm (CuO-TiO_{2_1}), 70 nm (CuO-TiO_{2_2}) si 80 nm (CuO-TiO_{2_3}).

Figura 4 furnizeaza informatii utile privind proprietatile de udare ale acestor nanomateriale, prin intermediul masuratorilor de unghi de contact si de unghi de rostogolire efectuate pe matrici de nanofire de CuO (a, c, e) si pe matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ (b, d, f). Astfel, matricile de nanofire de CuO (figura 4 a) prezinta un unghi de contact de 126.7°, in timp ce matricile de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ (figura 4 b) prezinta un unghi de contact de 156°, acoperirea cu un strat de TiO₂ al nanofirelor de CuO avand ca rezultat trecerea de la un caracter hidrofob la unul superhidrofob al suprafetelor acoperite cu nanofire. De asemenea, a fost remarcat si un efect de tip Gecko pentru ambele tipuri de nanofire, CuO (figura 4 c, e) si CuO-TiO₂ (figura 4 d, f), picaturile de apa avand o aderenta deosebita la suprafata nanofirelor atunci cand probele sunt rotite la un unghi de 90° si chiar la unul de 180°. Trebuie mentionat faptul ca, in cazul matricilor de nanofire de CuO-TiO₂ picatura de apa se mentine pe suprafata nanofirelor la un volum dublu (2 μl) al acesteia comparativ cu nanofirele de CuO. Figura 4 releva faptul ca astfel de matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ pot fi utilizate ca „mana mecanica” in transportul fluidelor in microanalize.

Inventia este caracterizata de mai multe avantaje. Principalul avantaj al acestei inventii consta in faptul ca in prepararea matricilor de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ sunt folosite metode de preparare simple si ieftine (oxidarea termica in aer si pulverizarea catodica cu magnetron in RF), care nu implica utilizarea unor echipamente complexe, aceste tehnici putand fi aplicate cu usurinta la o productie industriala pe scara larga. Un alt avantaj este dat de heterojonctiunea coaxiala p-n care formeaza un efect sinergetic intre cei doi semiconductori, conferind acestor matrici de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ proprietati speciale, foarte utile in domenii care vizeaza dispozitive opto-electronice (fotodetectori, diode electroluminescente) sau fotocataliza. De asemenea, caracterul superhidrofob si efectul Gecko evidentiat de matricile de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ evidentiaza potentialul aplicativ de tip „mana mecanica” in transportul fluidelor in microanalize.



Revendicari

1. Procedeu de obtinere a unor matrici de nanofire miez-coaja de tip CuO-TiO₂ pe suprafata unor folii de cupru, preparate prin combinarea a doua metode simple, oxidarea termica in aer si pulverizarea catodica cu magnetron in RF. Oxidarea termica in aer a fost efectuata intr-un cuptor cu convecție, in prezenta oxigenului din aer, la presiune atmosferica, la o temperatura de 500 °C, timp de 12 ore. Pulverizarea catodica cu magnetron in RF s-a realizat intr-o atmosfera de N₂, presiunea in camera de depunere fiind de 4×10^{-3} mbar, puterea aplicata pe magnetron fiind de 200 W, iar timpul de depunere fiind modificat (26 minute, 52 minute si 78 de minute) pentru a putea obtine trei grosimi diferite a filmului de TiO₂, aproximativ 10 nm, 20 nm si respectiv 30 nm.

2. Procedeu de obtinere a matricilor de nanofire miez-coaja de tip CuO-TiO₂ din revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca pot fi utilizate si alte valori pentru parametrii experimentali (temperatura si timp) implicati in procesul de oxidare termica in aer, prin modificarea acestora putand fi controlate dimensiunile (lungimea si diametrul) si densitatea matricilor de nanofire pe suprafata foliilor metalice. De asemenea, pot fi modificati si parametrii experimentali implicati in procesul de pulverizare catodica cu magnetron in RF (presiune, putere, timp), acestia influentand calitatea si grosimea filmului subtire de TiO₂.

3. Procedeu de obtinere a matricilor de nanofire de tip miez-coaja CuO-TiO₂ din revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca pot fi utilizate si alte combinatii de semiconductori (ex: CuO-ZnO, CuO-WO₃, ZnO-CuO, ZnO-WO₃, ZnO-TiO₂).



FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENTIE

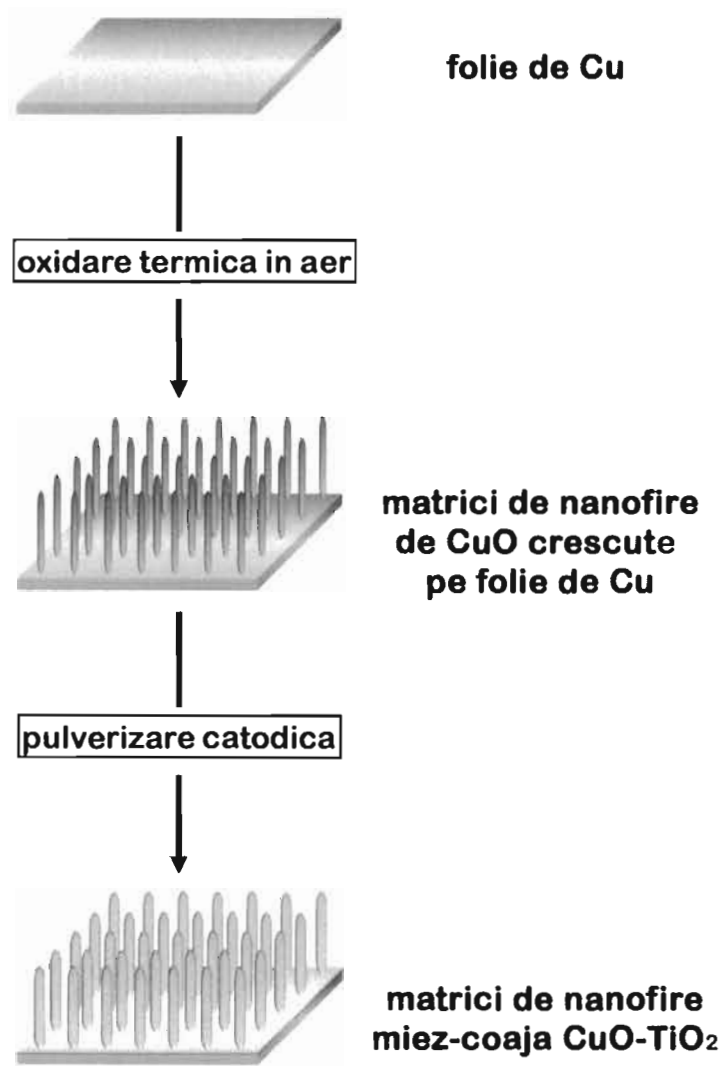


Figura 1.



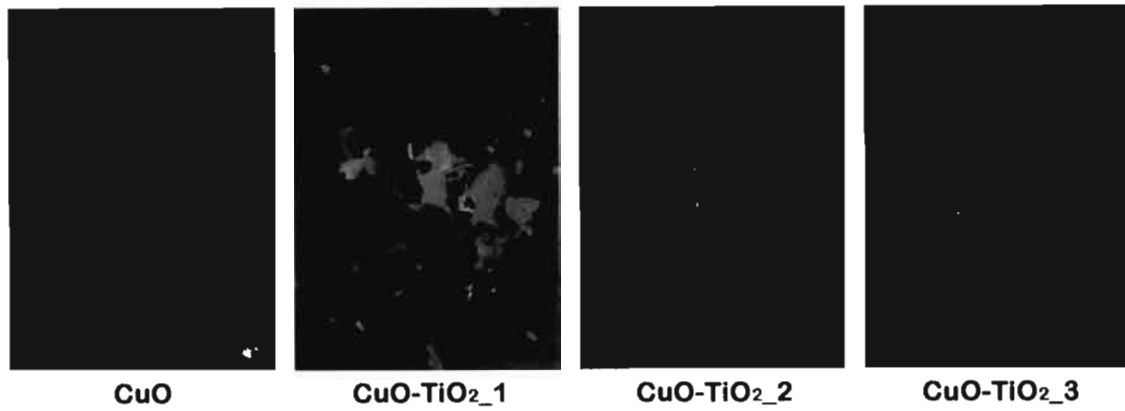
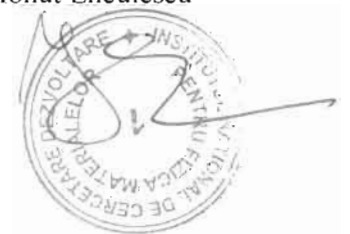


Figura 2.

Director General INCDFM,
Ionut Enculescu



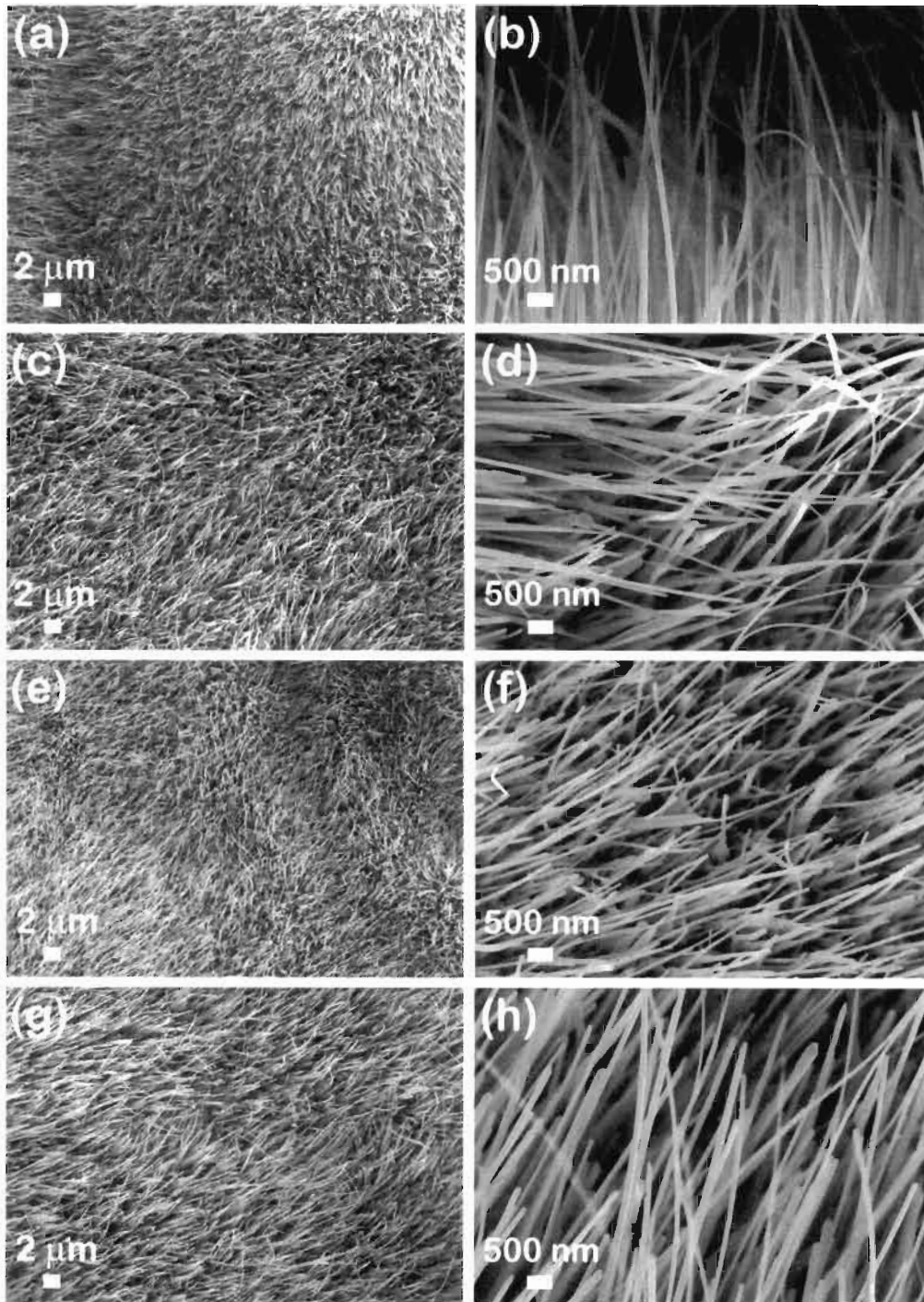


Figura 3.



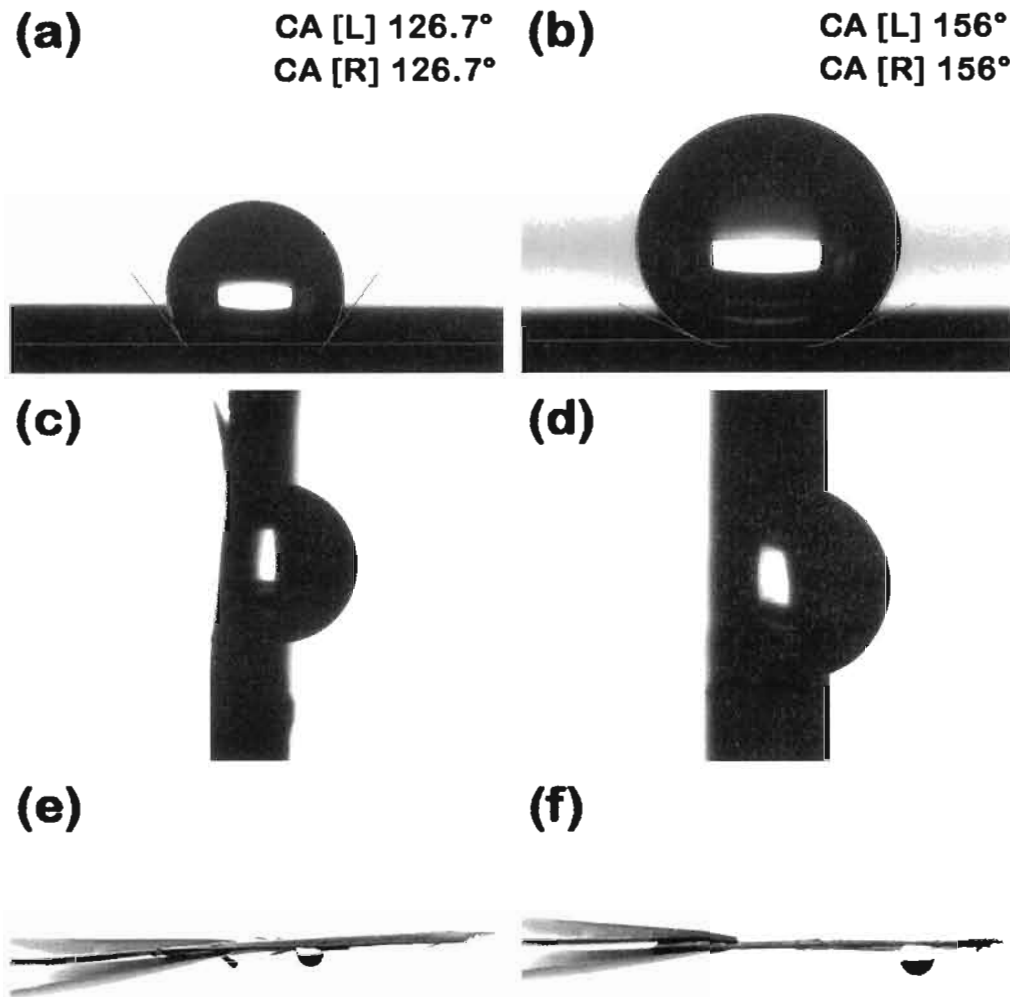


Figura 4.

