



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00671

(22) Data de depozit: 27/10/2020

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

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE  
ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCHEM  
TIMIȘOARA,  
STR. DR. 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;  
• VLAZAN PAULINA,  
STR. GHEORGHE OSTROGOVICH, NR. 12,  
BL. 115, AP. 12, 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

*Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.  
(20) din HG nr. 547/2008*

(54) DEZVOLTAREA DE HETEROJONCȚIUNI "N-P" PE BAZĂ  
DE ZnO/ CuMnO<sub>2</sub> INTEGRABILE ÎN MODULE SENZITIVE  
DE TIP SENZOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la module senzitive integrabile în senzori pentru detecția gazelor pe bază de heterojoncțiuni " n - p " alcătuite din pelicule ZnO și CuMnO<sub>2</sub>. Modul senzitiv de tip senzor conform invenției constituit din heterojoncțiuni " n - p " unde filmele semiconduc-

toare de ZnO sunt de tip n iar filmele semiconductoare de CuMnO<sub>2</sub> sunt de tip p.

Revendicări inițiale: 1  
Revendicări amendate: 1  
Figuri: 3



## DEZVOLTAREA DE HETEROJONȚIUNI "N-P" PE BAZĂ DE ZnO / CuMnO<sub>2</sub> INTEGRABILE ÎN MODULE SENZITIVE DE TIP SENZOR

Prezenta invenție se referă la dezvoltarea de module senzitive, integrabile în senzori pentru detecția gazelor, pe bază de heterojonționi „n-p” alcătuite din pelicule de ZnO semiconductor de tip n și CuMnO<sub>2</sub> semiconductor de tip p.

Detecția gazelor a devenit în urmă cu mulți ani o mare provocare pentru grupurile de cercetători, dar și pentru producătorii industriali. Dispozitivele de detecție sunt foarte importante în aplicațiile biomedicale, în spitale și în monitorizarea mediului [Weschler C. J. *Indoor Air (10) 2000*, 269–288]. Performanța unui senzor de gaz depinde de mai mulți factori, precum: sensibilitate, timp de răspuns, consum redus de energie, stabilitate a semnalului, monitorizare pe termen lung și reproductibilitatea răspunsului [Liu X. et al., *Sensors (12) 2012*, 9635–9665].

Oxizii metalici nanostructurați, precum ZnO, CuO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, AgO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> etc. sunt utilizați în dezvoltarea senzorilor de gaze datorită caracteristicilor structurale și electrice. [Murthy S., *Applied Sciences (1) 2019*, 607 <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>].

ZnO cristalizează în structura hexagonală tip wurtzit unde atomii de oxigen și zinc sunt aranjați spațial într-o structură hexagonală închisă, în timp ce atomii de Zn ocupă centrul structurii deformate a tetraedrului [Michał A. et al., *Crystals 9(10) 2019*, 505 <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>]. ZnO este un semiconductor obișnuit de tip n, fiind utilizat pe scară largă, deoarece nu este toxic, poate fi obținut cu costuri reduse și prezintă biocompatibilitate, condiție necesară pentru aplicații în medicină [Wiesmann N. et al., *Journal of Materials Chemistry B. (8) 2020*, 4973-4989; Jiang J. et al., *Bioinorganic Chemistry and Applications, 2018*, <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>]. În ultimele decenii oxidul de zinc (ZnO) a primit o atenție deosebită în ceea ce privește degradarea diversilor poluanți datorită fotosensibilității, stabilității ridicate [Chen C.C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. (264) 2007*, 82-92] și a benzii interzise largi (~3,2 eV) [Sakthivel S., et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells. (7) 2003*, 65-82]. Datorită acestor proprietăți ZnO și-a găsit multiple aplicații în domeniile ingineriei electronice, cataliză, celule solare, senzori, medicină, biologie etc. Cristalinitatea ridicată a nanostructurilor de ZnO este unul dintre cei mai importanți factori în obținerea unei eficiențe ridicate a emisiilor UV. Datorită acestui fapt este important să fie sintetizate nanoparticule fine cu eficiență ridicată a emisiilor UV pentru diferite aplicații [Nezaki D. et al., *Key Engineering Materials (228-229) 2002*, 241-246]. De

10

asemenea, ZnO este un material semiconductor ce poate fi aplicat în conversia energiei solare datorită stabilității ridicate și a proprietăților fotochimice [Cuellar Murillo G.A. et al., *Procedia Materials Science* (8) **2015**, 630-634].

Pentru obținerea nanostructurilor cu suprafață specifică mare în vederea depunerii filmelor subțiri pentru aplicații în domeniul senzorilor, este foarte importantă alegerea și utilizarea metodelor de sinteză optime pentru obținerea de nanoparticule cu dimensiune și morfologie controlată precum și o dispersie dimensională cât mai mică. Până în prezent au fost sintetizate o varietate de materiale nanocristaline de ZnO prin diferite metode și cu morfologii ale suprafeței variate cum ar fi: nano-foi [Boz I. et al., *Materials Research Bulletin* (47) **2012**, 1185–1190], nanotuburi [Abdel N. A. et al., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (135) **2015**, 871-877], nanofire [Bai S.N. et al., *The Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (22) **2011**, 339–344], nanobare [Foo K.L. et al., *Nanoscale Research Letters*. (9) **2014**, 429], nanocuburi [Li W. et al., *New Journal of Chemistry* (3) **2015**, 7060-7065], structuri dendritice [Kim S. J. et al., *Current Applied Physics* (10) **2010**, 740-743] etc.

Noile cercetările în ceea ce privește obținerea noilor semiconductori pe bază de oxizi cu aplicații în fotocataliză au devenit promițătoare datorită costurilor, rezistenței la coroziune și proprietăților mecanice. Un mod eficient de îmbunătățire a activităților fotocatalice constă în formarea heterojuncțiunilor semiconductor-semiconductor de tipul “*p-n*”. S-a putut observa că realizarea joncțiunii “*p-n*” formată prin combinarea semiconductoarelor de tip “*p*” și “*n*” pot reduce semnificativ viteza de recombinare a perechilor de electroni fotogenerați / goluri conducând astfel la îmbunătățirea activităților fotocatalitice [Cerrato E. et al., *ACS Applied Energy Materials* (1)8, **2018**, 4247–4260].

Semiconductorii cu o lungime de bandă mai mare prezintă în general o asimetrie de dopare ceea ce face dificilă realizarea heterojuncțiunii “*p-n*”, sau chiar imposibila. Datorită acestui lucru, heterojuncțiunile trebuie luate în considerare pentru fabricarea dispozitivelor bipolare, raportându-se în ultimul timp tot mai multe cercetări, printre care cel mai adesea s-a urmărit utilizarea ZnO ca și componenta “*n*” a heterojuncțiunii.

Interfața dintre ZnO și alți semiconductori poate fi clasificată în trei grupe de heterojuncțiuni (**tip I** sau “*straddling gap*”, **tip II** sau “*staggered gap*”, și **tip III** sau “*broken gap*”), în funcție de pozițiile relative ale benzilor de conducție și valența celor doi semiconductori [Ishchenko O.M. et al., *Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications, InTech Open, Croatia, 2016*, 3–30].

M

9

Materialele cu structură delafositică de tipul  $A^+B^{3+}O_2$  prezintă proprietăți fizice (electrice, multiferoice, optice și / sau catalitice) excepționale și sunt utilizate pentru diverse aplicații tehnologice, spre exemplu în domeniul dispozitivelor optoelectronice TCO [Sheng S. et al., *Physica Status Solidi A* (203) **2006**, 1891–1900], celule solare [Yu M. et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* (3)9, **2012**, 1074–1078 ; Liu Q. et al., *Journal of Alloys and Compounds* (819) **2020**, 153032], fotocatozi pentru producerea de hidrogen prin reacția de splitare a apei [Dias-Garcia A.K., *Journal of Materials Chemistry* (3) **2015**, 19683-19687] sau în producția de hidrogen prin descompunerea gazului toxic  $H_2S$  [Gurunathan K. et al., *Catalysis Communications* (9) **2008**, 395–402].

Pentru acest studiu, din această clasă de materiale a fost selecționat compusul de tip crednerit  $CuMnO_2$ , care spre deosebire de structura delafositică (grup spațial  $R-3m$ ) prezintă o structură mai complexă datorită efectului *Jahn-Teller* (JT) activ pentru  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ), care scade simetria la  $C2/m$  [Kondrashev I.D., *Soviet Physics Crystallography* (3) **1959**, 703-706]. Principalele diferențe între cele două structuri se regăsește în topologia rețelei triunghiulare B (cationii  $Mn^{3+}$  formează o rețea triunghiulară deformată, iar cea caracteristică structurii delafositice  $B^{3+}$  este una izotropă) și cuplajul diferit de-a lungul axei  $c$ , aceste diferențe structurale având un impact puternic asupra proprietăților.

Materialele de tip  $CuMnO_2$  prezintă un comportament de semiconductor de *tip-p* prezentând o capacitate ridicată pentru stocarea oxigenului [Bessekhouad Y. et al., *Journal of Materials Science* (42) **2007**, 6469-6476], cu potențiale aplicații în intercalarea / dezintercalarea electrochimică a oxigenului [Bellal B. et al., *Journal of Applied Electrochemistry* (41) **2011**, 867–872] sau catalizatori activi pentru  $H_2$  în lumina vizibilă [Poienar M. et al., *Ceramics International* (44) **2018**, 6157-6161]. De asemenea, în literatura de specialitate  $CuMnO_2$  prezintă eficiență ridicată în procesul de splitare a apei [Mao L. et al., *Journal of The Electrochemical Society* 166 (6) **2019**, H233-H242], iar în studiile recente  $CuMnO_2$ -rGO este considerat un potențial candidat pentru super-condensatori [Bahmani F. et al., *Chemical Engineering Journal* (375) **2019**, 121966], iar  $CuMnO_2$ -gCN ca electrod de înaltă performanță pentru stocarea energiei [Siwal S. et al., *Nanomaterials* (10)2, **2020**, 284].

Heterojoncțiunile formate din materiale semiconductoare pe bază de ZnO pot fi de mai multe tipuri, și anume:

**- tip "n-p":**

**ZnO/Cu<sub>2</sub>O (CuO)** [Ievskaya Y. et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* (135) **2015**, 43-48; Bhattar S. L. et al., *Der Chemica Sinica* 5(4) **2014**, 59-64];

**ZnO/Si** [Pietruszka R. et al., *Beilstein Journal of Nanotechnology* (5) **2014**, 173–179];



**ZnO/GaN** [Tiagulskiyet S. et al., *Nanomaterials* (10) **2020**, 508];

**ZnO/CuCrO<sub>2</sub>** [Cossuet T. et al., *Advanced Functional Materials*, **2018**, 1803142; Baylan E. et al., *Processing and Application of Ceramics* 13(2) **2019**, 189–201];

**- tip “p-n”:**

**CuCrO<sub>2</sub>/ZnO** [Afonso J. et al., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (30) **2019**, 1760–1766];

**AgCoO<sub>2</sub>/ZnO** [Ajimsha R.S. et al., *Thin Solid Films* (515) **2007**, 7352–7356];

**ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO** [Schein F.-L., *Applied Physics Letters* (104) **2014**, 022104];

**NiO/ZnO** [Klochko N.P. et al., *Solar Energy* (164) **2018**, 149-159; Park N. et al., *Journal of Materials Chemistry C* (1) **2013**, 7333-7338];

**Cu<sub>2</sub>O/ZnO** [Xin-Liang C. et al., *Acta Physica Sinica* 67(11) **2018**, 118401];

**SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO** [Nakamura Y. et al., *Journal of the European Ceramic Society* (25) **2005**, 2167–2170];

**- tip “n-n”:**

**Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/ZnO** [Kiantazh F. and Habibi-Yangjeh A., *Materials Science in Semiconductor Processing* (39) **2015**, 671-679];

**MoO<sub>3</sub>/ZnO** [Maity D. et al., *Journal of Alloys and Compounds* (791) **2019**, 739-746];

**SnO<sub>2</sub>/ZnO** [Qin S., et al., *Sensors & Actuators: B. Chemical* (309) **2020**, 127801; Javaid K. et al., *Appl. Phys. Lett.* (109) **2016**, 123507];

**WO<sub>3</sub>/ZnO** [Naik A. et al., *IEEE SENSORS - Proceedings* **2013**, 1-4].

T. Cossuet et al., *Advanced Functional Materials*, (28) **2018**, 1803142, au demonstrat că utilizând tehnica depunerii chimice pe suprafața scalabilă, se poate obține cu succes o nouă heterojuncțiune de tipul “n-p” pe bază de “core-shell” ZnO/CuCrO<sub>2</sub>, aceasta fiind integrată într-un fotoreactor UV cu sensibilitate și selectivitate ridicată la radiația UV, precum și timp de răspuns scurt. De asemenea, E. Baylan et al., *Processing and Application of Ceramics* (13) **2019**, 189–201, au obținut fotocatalizatori heterostructurați ZnO-CuCrO<sub>2</sub> prin metoda “drop-casting”, fiind utilizați pentru degradarea albastrului de metilen sub acțiunea luminii UV-vizibilă.

Karmakar et al., *Nanotechnology*, 28(32) **2017**, 325401, au propus pentru prima dată o strategie nouă pentru dezvoltarea unei nano-heterostructuri de tipul “p-n” CuFeO<sub>2</sub>-ZnO, prin utilizarea unei tehnici electrochimice ușoare și ieftine, pentru a crește proprietatea fotoelectrochimică a materialului de electrod. Nanostratul de tipul “p” CuFeO<sub>2</sub> a fost



7

electrodepus pe matricile ordonate de nanotije de ZnO de tipul "n", crescute pe substract de FTO.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se dezvoltă module sensitive, cu aplicații în detecția de gaze, pe bază de noi heterojoncțiuni "n-p" (ZnO-CuMnO<sub>2</sub>) prin metode de laborator, reproductibile, la costuri reduse.

**Invenția se referă** la utilizarea de pelicule pe bază de ZnO, semiconductor de tip n și pelicule CuMnO<sub>2</sub> de tip p pentru dezvoltarea de module sensitive ce manifestă un comportament de heterojoncțiune semiconductoare de tip diodă.

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 sensitive, 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:

Modulele sensitive dezvoltate în prezenta lucrare sunt alcătuite din următoarele componente: plăcuțele de oxid de staniu dopat cu fluor (*Fluorine doped Tin Oxide* - FTO) cu rol de suport, film conductor de aur cu rol în colectarea datelor electrice, filmele de ZnO și CuMnO<sub>2</sub>, care au rolul de formare a heterojoncțiunii. Etapele realizării modulului sensibil au fost următoarele:

**a.** Obținerea electrodului FTO-Au a urmat procedeul: plăcuțele de FTO au fost sablate ușor (pentru obținerea unei aderențe mai bună a stratului de aur), curățate prin spălare, de trei ori, cu alcool etilic absolut, acetonă și apă distilată în baia de ultrasonare și uscate la o temperatură de 60°C timp de 2 ore. Filmele de aur au fost depuse prin metoda „sputtering” în

M

atmosfera de Argon cu modulul Emitech K975X folosindu-se o țintă de aur de înaltă puritate (99,9%). Pentru obținerea unei aderențe bune a filmului de aur pe substrat (FTO sablat), s-a realizat un tratament termic la 400°C, timp de 1 ora.

b. Depunerea filmelor subțiri de ZnO, componenta „*n*” a heterojoncțiunii. Astfel, s-a preparat o pastă conform protocolului: peste 0,3 g pudră ZnO cristalin, a fost adăugată o soluție de etilceluloză (0,3 g etilceluloză și 8 ml alcool etilic absolut) și 2 ml  $\alpha$ -terpinol. Amestecul obținut a fost tratat în baia de ultrasonare, timp de 20 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. Într-o fiola Ependorf 0,1 g din pasta omogenizată de ZnO a fost diluată cu 1 ml de alcool etilic. Soluția obținută a fost depusă sub formă de filme subțiri pe electrodul FTO-Au, utilizând metoda "*spin coating*" (WS-400-6NPPB Spin Coater -Laurell Technology Corporation). Depunerea filmului de ZnO s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de trei ori. 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°C, timp de două ore. Structurile obținute - **FTO-Au-ZnO** - au fost păstrate în recipiente bine închise pentru evitarea impurificării.

c. Depunerea de filme subțiri de **CuMnO<sub>2</sub>** (crednerit), componenta „*p*” a heterojoncțiunii pe structura **FTO-Au-ZnO** s-a realizat astfel: s-a preparat o pastă alcătuită din 0,1g CuMnO<sub>2</sub>, 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. Soluția obținută a fost omogenizată în moara cu bile, 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. Filmele subțiri de CuMnO<sub>2</sub> au fost depuse pe structura **FTO-Au-ZnO** prin metoda "*spin coating*" astfel: plăcuța de **FTO-Au-ZnO** a fost plasată în „*spin procesor*”, s-a pornit pompa de vid (necesară fixării plăcuței în suport), și s-a picurat cu micropipeta soluția de CuMnO<sub>2</sub> (0,1 g din pasta omogenizată de CuMnO<sub>2</sub> a fost diluată cu 1 ml de alcool etilic). Procesul de depunere a filmului s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de trei ori. Structurile obținute, **FTO-Au-ZnO-CuMnO<sub>2</sub>**, au fost tratate termic în cuptorul de calcinare la temperatura de 250°C, timp de o oră. Probele obținute au fost păstrate în recipiente închise ermetic pentru evitarea impurificării.

5

d. Contactele electrice, de aur (puritate 99.99%), au fost realizate cu dispozitivul *Emitech K975X*. Modulul senzitiv, cu masca fixată pe filmul de  $\text{CuMnO}_2$  (componenta "p"), a fost introdus în incinta dispozitivului, s-a eliminat aerul din instalație, s-a realizat vid înaintat, iar ulterior s-a introdus argon pentru facilitarea desprinderii particulelor de aur de pe țintă. După depunerea contactelor electrice au fost fixate fire de aur cu ajutorul pastei de argint. În figura 2 (anexa 1) este prezentată imaginea în secțiune, iar în figura 3 (anexa 1) este prezentată imaginea de sus a modului senzitiv - **FTO-Au-ZnO-CuMnO<sub>2</sub>**.

e. Testarea funcționalității heterojoncțiunii „n-p” realizată între componenta de tip „n” ZnO și componenta de tip „p”  $\text{CuMnO}_2$  s-a realizat prin măsurători (curent-tensiune) *I-V*, cu dispozitivul *Keithley 2450 SourceMeter SMU instruments*. Au fost realizate 8 măsurători în domenii de tensiune diferite, cuprinse între: -5V și +5V; -6V și +7V; - 8V și +8V; -9V și +9V; -10V și +10V, 11V și +11V, 12V și +12V, 13V și +13V la un pas de frecvență de 10mV/sec. Măsurătorile au fost realizate prin polarizare directă cu plusul (+) la zona "p" și minusul (-) de pe firul amplasat pe stratul de aur din contactul direct cu semiconductorul de tip „n” (ZnO). În figura 3 (anexa 1), sunt prezentate curbele caracteristice curent tensiune *I-V* pentru măsurătorile menționate mai sus, observându-se o bună stabilitate a joncțiunii atât la curenți mici, cât și la valori mai mari ale curenților. Se poate observa o variație a curentului de pornire de la aprox 0.2V la măsurătoarea în intervalul -5V și +5V, crescând la aprox 1.3V la măsurătoarea între -13V și +13V, acest fapt putând fi datorat lățimii zonei de epuizare, în funcție de creșterea tensiunii, joncțiunea prezentând caracteristici non-liniare tipice joncțiunilor *p-n*. Maximul curentului de funcționare este atins la măsurătoarea realizată între -8V și +8V, înregistrându-se un curent între -0.16 mA și 0.1 mA.

M



**TITLU****DEZVOLTAREA DE HETEROJONȚIUNI "N-P" PE BAZĂ DE ZnO / CuMnO<sub>2</sub>  
INTEGRABILE IN MODULE SENZITIVE DE TIP SENZOR****REVEDICĂRI**

Obținerea de module senzitive bazate pe heterojonționi „n-p”, unde filmele semiconductoare de **ZnO sunt de tip n**, iar filmele semiconductoare de **CuMnO<sub>2</sub> sunt de tip p**, prin aceea că modulele senzitive obținute prezintă un comportament de diodă.

## ANEXA 1

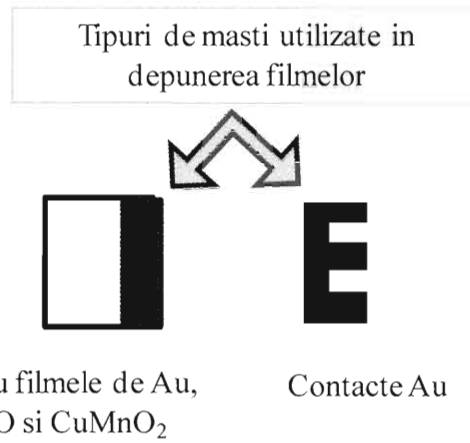


Figura 1. Scheme mască pentru depunere filmelor și contacte de aur

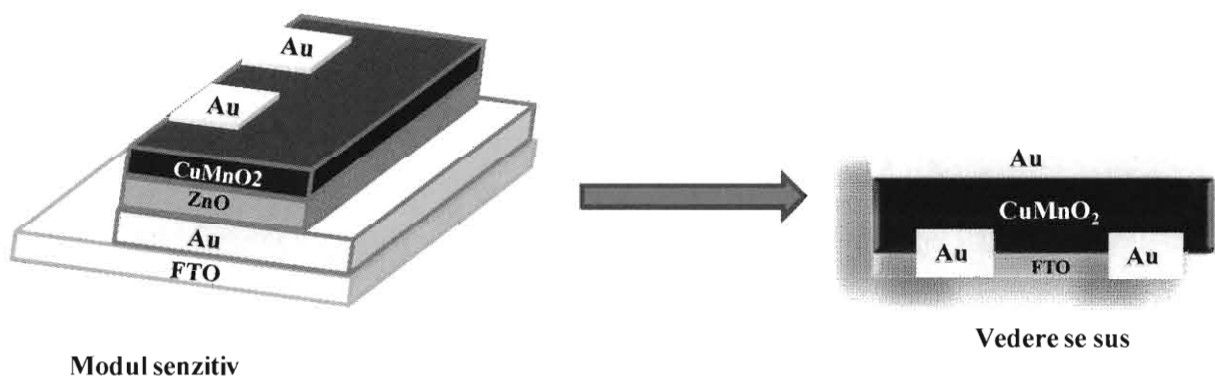


Figura 2. Vedere în secțiune și de sus a modulului senzitiv

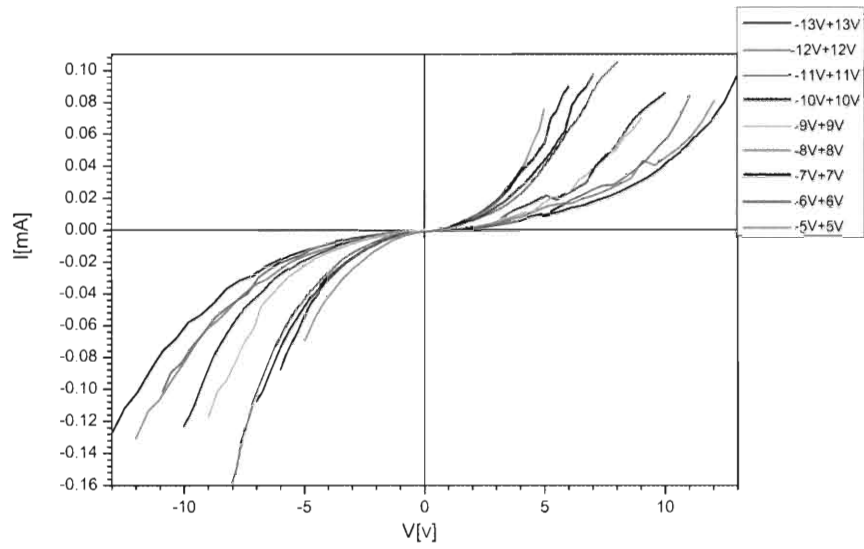


Figura 3. Măsurători I-V a heterojoncțiunii "n-p", de tipul ZnO/ CuMnO<sub>2</sub>

**MODULE SENZITIVE INTEGRABILE ÎN SENZORI PENTRU DETECȚIA  
GAZELOR, ALCATUITE DIN PELICULE DE DE ZnO ȘI CuMnO<sub>2</sub>**

Prezenta invenție se referă la dezvoltarea de module senzitive, integrabile în senzori pentru detecția gazelor, pe bază de heterojoncțiuni „n-p” alcătuite din pelicule de ZnO semiconductor de tip n și CuMnO<sub>2</sub> semiconductor de tip p.

Detecția gazelor a devenit în urmă cu mulți ani o mare provocare pentru grupurile de cercetători, dar și pentru producătorii industriali. Dispozitivele de detecție sunt foarte importante în aplicațiile biomedicale, în spitale și în monitorizarea mediului [Weschler C. J. *Indoor Air* (10) 2000, 269–288]. Performanța unui senzor de gaz depinde de mai mulți factori, precum: sensibilitate, timp de răspuns, consum redus de energie, stabilitate a semnalului, monitorizare pe termen lung și reproductibilitatea răspunsului [Liu X. et al., *Sensors* (12) 2012, 9635–9665].

Oxizii metalici nanostructurați, precum ZnO, CuO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, AgO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> etc. sunt utilizați în dezvoltarea senzorilor de gaze datorită caracteristicilor structurale și electrice. [Murthy S., *Applied Sciences* (1) 2019, 607 <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>].

ZnO cristalizează în structura hexagonală tip wurtzit unde atomii de oxigen și zinc sunt aranjați spațial într-o structură hexagonală închisă, în timp ce atomii de Zn ocupă centrul structurii deformate a tetraedrului [Michał A. et al., *Crystals* 9(10) 2019, 505 <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>]. ZnO este un semiconductor obișnuit de tip n, fiind utilizat pe scară largă, deoarece nu este toxic, poate fi obținut cu costuri reduse și prezintă biocompatibilitate, condiție necesară pentru aplicații în medicină [Wiesmann N. et al., *Journal of Materials Chemistry B*. (8) 2020, 4973-4989; Jiang J. et al., *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>]. În ultimele decenii oxidul de zinc (ZnO) a primit o atenție deosebită în ceea ce privește degradarea diversilor poluanți datorită fotosensibilității, stabilității ridicate [Chen C.C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (264) 2007, 82-92] și a benzii interzise largi (~3,2 eV) [Sakthivel S., et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (7) 2003, 65-82]. Datorită acestor proprietăți ZnO și-a găsit multiple aplicații în domeniile ingineriei electronice, cataliză, celule solare, senzori, medicină, biologie etc. Cristalinitatea ridicată a nanostructurilor de ZnO este unul dintre cei mai importanți factori în obținerea unei eficiențe ridicate a emisiilor UV. Datorită acestui fapt este important să fie sintetizate nanoparticule fine cu eficiență ridicată a emisiilor UV pentru diferite aplicații [Nezaki D. et al., *Key Engineering Materials* (228-229) 2002, 241-246]. De

asemenea, ZnO este un material semiconductor ce poate fi aplicat în conversia energiei solare datorită stabilității ridicate și a proprietăților fotochimice [Cuellar Murillo G.A. et al., *Procedia Materials Science* (8) 2015, 630-634].

Pentru obținerea nanostructurilor cu suprafață specifică mare în vederea depunerii filmelor subțiri pentru aplicații în domeniul senzorilor, este foarte importantă alegerea și utilizarea metodelor de sinteză optime pentru obținerea de nanoparticule cu dimensiune și morfologie controlată precum și o dispersie dimensională cât mai mică. Până în prezent au fost sintetizate o varietate de materiale nanocristaline de ZnO prin diferite metode și cu morfologii ale suprafeței variate cum ar fi: nano-foi [Boz I. et al., *Materials Research Bulletin* (47) 2012, 1185–1190], nanotuburi [Abdel N. A. et al., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (135) 2015, 871-877], nanofire [Bai S.N. et al., *The Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (22) 2011, 339–344], nanobare [Foo K.L. et al., *Nanoscale Research Letters*. (9) 2014, 429], nanocuburi [Li W. et al., *New Journal of Chemistry* (3) 2015, 7060-7065], structuri dendritice [Kim S. J. et al., *Current Applied Physics* (10) 2010, 740-743] etc.

Noile cercetările în ceea ce privește obținerea noilor semiconductori pe bază de oxizi cu aplicații în fotocataliză au devenit promițătoare datorită costurilor, rezistenței la coroziune și proprietăților mecanice. Un mod eficient de îmbunătățire a activităților fotocatalitice constă în formarea heterojoncțiunilor semiconductor-semiconductor de tipul “p-n”. S-a putut observa că realizarea joncțiunii “p-n” formată prin combinarea semiconductorilor de tip “p” și “n” pot reduce semnificativ viteza de recombinare a perechilor de electroni fotogenerați / goluri conducând astfel la îmbunătățirea activităților fotocatalitice [Cerrato E. et al., *ACS Applied Energy Materials* (1)8, 2018, 4247–4260].

Semiconductorii cu o lungime de bandă mai mare prezintă în general o asimetrie de dopare ceea ce face dificilă realizarea heterojoncțiunii “p-n”, sau chiar imposibila. Datorită acestui lucru, heterojoncțiunile trebuie luate în considerare pentru fabricarea dispozitivelor bipolare, raportându-se în ultimul timp tot mai multe cercetări, printre care cel mai adesea s-a urmărit utilizarea ZnO ca și componenta “n” a heterojoncțiunii.

Interfața dintre ZnO și alți semiconductori poate fi clasificată în trei grupe de heterojoncțiuni (**tip I** sau “straddling gap”, **tip II** sau “staggered gap”, și **tip III** sau “broken gap”), în funcție de pozițiile relative ale benzilor de conducție și valența celor doi semiconductori [Ishchenko O.M. et al., *Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications, InTech Open, Croatia, 2016, 3–30*].

Materialele cu structură delafositică de tipul  $A^+B^{3+}O_2$  prezintă proprietăți fizice (electrice, multiferice, optice și / sau catalitice) excepționale și sunt utilizate pentru diverse aplicații tehnologice, spre exemplu în domeniul dispozitivelor optoelectronice TCO [Sheng S. et al., *Physica Status Solidi A* (203) 2006, 1891–1900], celule solare [Yu M. et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* (3)9, 2012, 1074–1078; Liu Q. et al., *Journal of Alloys and Compounds* (819) 2020, 153032], fotocatozi pentru producerea de hidrogen prin reacția de splitare a apei [Dias-Garcia A.K., *Journal of Materials Chemistry* (3) 2015, 19683-19687] sau în producția de hidrogen prin descompunerea gazului toxic  $H_2S$  [Gurunathan K. et al., *Catalysis Communications* (9) 2008, 395–402].

Pentru acest studiu, din această clasă de materiale a fost selecționat compusul de tip crednerit  $CuMnO_2$ , care spre deosebire de structura delafositică (grup spațial  $R-3m$ ) prezintă o structură mai complexă datorită efectului *Jahn-Teller* (JT) activ pentru  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ), care scade simetria la  $C2/m$  [Kondrashev I.D., *Soviet Physics Crystallography* (3) 1959, 703-706]. Principalele diferențe între cele două structuri se regăsește în topologia rețelei triunghiulare B (cationii  $Mn^{3+}$  formează o rețea triunghiulară deformată, iar cea caracteristică structurii delafositice  $B^{3+}$  este una izotropă) și cuplajul diferit de-a lungul axei  $c$ , aceste diferențe structurale având un impact puternic asupra proprietăților.

Materialele de tip  $CuMnO_2$  prezintă un comportament de semiconductor de tip- $p$  prezentând o capacitate ridicată pentru stocarea oxigenului [Bessekhouad Y. et al., *Journal of Materials Science* (42) 2007, 6469-6476], cu potențiale aplicații în intercalarea / dezintercalarea electrochimică a oxigenului [Bellal B. et al., *Journal of Applied Electrochemistry* (41) 2011, 867–872] sau catalizatori activi pentru  $H_2$  în lumina vizibilă [Poienar M. et al., *Ceramics International* (44) 2018, 6157-6161]. De asemenea, în literatura de specialitate  $CuMnO_2$  prezintă eficiență ridicată în procesul de splitare a apei [Mao L. et al., *Journal of The Electrochemical Society* 166 (6) 2019, H233-H242], iar în studiile recente  $CuMnO_2$ -rGO este considerat un potențial candidat pentru super-condensatori [Bahmani F. et al., *Chemical Engineering Journal* (375) 2019, 121966], iar  $CuMnO_2$ -gCN ca electrod de înaltă performanță pentru stocarea energiei [Siwal S. et al., *Nanomaterials* (10)2, 2020, 284].

Heterojuncțiunile formate din materiale semiconductoare pe bază de ZnO pot fi de mai multe tipuri, și anume:

**- tip "n-p":**

**ZnO/Cu<sub>2</sub>O (CuO)** [Ievskaya Y. et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* (135) 2015, 43-48; Bhattar S. L. et al., *Der Chemica Sinica* 5(4) 2014, 59-64];

**ZnO/Si** [Pietruszka R. et al., *Beilstein Journal of Nanotechnology* (5) 2014, 173–179];

**ZnO/GaN** [Tiagulskiyet S. et al., *Nanomaterials* (10) **2020**, 508];

**ZnO/CuCrO<sub>2</sub>** [Cossuet T. et al., *Advanced Functional Materials*, **2018**, 1803142; Baylan E. et al., *Processing and Application of Ceramics* 13(2) **2019**, 189–201];

- tip "p-n":

**CuCrO<sub>2</sub>/ZnO** [Afonso J. et al., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (30) **2019**, 1760–1766];

**AgCoO<sub>2</sub>/ZnO** [Ajimsha R.S. et al., *Thin Solid Films* (515) **2007**, 7352–7356];

**ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO** [Schein F.-L., *Applied Physics Letters* (104) **2014**, 022104];

**NiO/ZnO** [Klochko N.P. et al., *Solar Energy* (164) **2018**, 149-159; Park N. et al., *Journal of Materials Chemistry C* (1) **2013**, 7333-7338];

**Cu<sub>2</sub>O/ZnO** [Xin-Liang C. et al., *Acta Physica Sinica* 67(11) **2018**, 118401];

**SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO** [Nakamura Y. et al., *Journal of the European Ceramic Society* (25) **2005**, 2167–2170];

- tip "n-n":

**Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/ZnO** [Kiantazh F. and Habibi-Yangjeh A., *Materials Science in Semiconductor Processing* (39) **2015**, 671-679];

**MoO<sub>3</sub>/ZnO** [Maity D. et al., *Journal of Alloys and Compounds* (791) **2019**, 739-746];

**SnO<sub>2</sub>/ZnO** [Qin S., et al., *Sensors & Actuators: B. Chemical* (309) **2020**, 127801; Javid K. et al., *Appl. Phys. Lett.* (109) **2016**, 123507];

**WO<sub>3</sub>/ZnO** [Naik A. et al., *IEEE SENSORS - Proceedings* **2013**, 1-4].

T. Cossuet et al., *Advanced Functional Materials*, (28) **2018**, 1803142, au demonstrat că utilizând tehnica depunerii chimice pe suprafața scalabilă, se poate obține cu succes o nouă heterojoncțiune de tipul "n-p" pe bază de "core-shell" ZnO/CuCrO<sub>2</sub>, aceasta fiind integrată într-un fotoreactor UV cu sensibilitate și selectivitate ridicată la radiația UV, precum și timp de răspuns scurt. De asemenea, E. Baylan et al., *Processing and Application of Ceramics* (13) **2019**, 189–201, au obținut fotocatalizatori heterostructurați ZnO-CuCrO<sub>2</sub> prin metoda "drop-casting", fiind utilizați pentru degradarea albastrului de metilen sub acțiunea luminii UV-vizibilă.

Karmakar et al., *Nanotechnology*, 28(32) **2017**, 325401, au propus pentru prima dată o strategie nouă pentru dezvoltarea unei nano-heterostructuri de tipul "p-n" CuFeO<sub>2</sub>-ZnO, prin utilizarea unei tehnici electrochimice ușoare și ieftine, pentru a crește proprietatea fotoelectrochimică a materialului de electrod. Nanostratul de tipul "p" CuFeO<sub>2</sub> a fost

electrodepus pe matricile ordonate de nanotije de ZnO de tipul "n", crescute pe substract de FTO.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se dezvoltă module senzitive, cu aplicații în detecția de gaze, pe bază de noi heterojoncțiuni "n-p" (ZnO-CuMnO<sub>2</sub>) prin metode de laborator, reproductibile, la costuri reduse.

**Invenția se referă** la utilizarea de pelicule pe bază de ZnO, semiconductor de tip n și pelicule CuMnO<sub>2</sub> de tip p pentru dezvoltarea de module senzitive ce manifestă un comportament de heterojoncțiune semiconductoare de tip diodă.

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:

Modulele senzitive dezvoltate în prezenta lucrare sunt alcătuite din următoarele componente: plăcuțele de oxid de staniu dopat cu fluor (*Fluorine doped Tin Oxide* - FTO) cu rol de suport, film conductor de aur cu rol în colectarea datelor electrice, filmele de ZnO și CuMnO<sub>2</sub>, care au rolul de formare a heterojoncțiunii. Etapele realizării modulului senzitiv au fost următoarele:

a. Obținerea electrodului FTO-Au a urmat procedeul: plăcuțele de FTO au fost sablate ușor (pentru obținerea unei aderențe mai bună a stratului de aur), curățate prin spălare, de trei ori, cu alcool etilic absolut, acetonă și apă distilată în baia de ultrasonare și uscate la o temperatură de 60<sup>0</sup>C timp de 2 ore. 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%). Pentru obținerea unei aderențe bune a filmului de aur pe substrat (FTO sablat), s-a realizat un tratament termic la 400°C, timp de 1 ora.

b. Depunerea filmelor subțiri de ZnO, componenta „n” a heterojoncțiunii. Astfel, s-a preparat o pastă conform protocolului: peste 0,3 g pudră ZnO cristalin, a fost adăugată o soluție de etilceluloză (0,3 g etilceluloză și 8 ml alcool etilic absolut) și 2 ml  $\alpha$ -terpinol. Amestecul obținut a fost tratat în baia de ultrasonare, timp de 20 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. Într-o fiola Ependorf 0,1 g din pasta omogenizată de ZnO a fost diluată cu 1 ml de alcool etilic. Soluția obținută a fost depusă sub formă de filme subțiri pe electrodul FTO-Au, utilizând metoda "spin-coating" (WS-400-6NPPB Spin Coater -Laurell Technology Corporation). Depunerea filmului de ZnO s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de trei ori. 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°C, timp de două ore. Structurile obținute - **FTO-Au-ZnO** - au fost păstrate în recipiente bine închise pentru evitarea impurificării.

c. Depunerea de filme subțiri de **CuMnO<sub>2</sub>** (crednerit), componenta „p” a heterojoncțiunii pe structura **FTO-Au-ZnO** s-a realizat astfel: s-a preparat o pastă alcătuită din 0,1g CuMnO<sub>2</sub>, 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. Soluția obținută a fost omogenizată în moara cu bile, 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. Filmele subțiri de CuMnO<sub>2</sub> au fost depuse pe structura **FTO-Au-ZnO** prin metoda "spin-coating" astfel: plăcuța de **FTO-Au-ZnO** a fost plasată în „spin procesor”, s-a pornit pompa de vid (necesară fixării plăcuței în suport), și s-a picurat cu micropipeta soluția de CuMnO<sub>2</sub> (0,1 g din pasta omogenizată de CuMnO<sub>2</sub> a fost diluată cu 1 ml de alcool etilic). Procesul de depunere a filmului s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de trei ori. Structurile obținute, **FTO-Au-ZnO-CuMnO<sub>2</sub>**, au fost tratate termic în cuptorul de calcinare la temperatura de 250°C, timp de o oră. Probele obținute au fost păstrate în recipiente închise ermetic pentru evitarea impurificării.

d. Contactele electrice, de aur (puritate 99.99%), au fost realizate cu dispozitivul *Emitech K975X*. Modulul senzitiv, cu masca fixată pe filmul de  $\text{CuMnO}_2$  (componenta "p"), a fost introdus în incinta dispozitivului, s-a eliminat aerul din instalație, s-a realizat vid înaintat, iar ulterior s-a introdus argon pentru facilitarea desprinderii particulelor de aur de pe țintă. După depunerea contactelor electrice au fost fixate 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 - **FTO-Au-ZnO-CuMnO<sub>2</sub>**.

e. Testarea funcționalității heterojoncțiunii „n-p” realizată între componenta de tip „n” ZnO și componenta de tip „p”  $\text{CuMnO}_2$  s-a realizat prin măsurători (curent-tensiune) *I-V*, cu dispozitivul *Keithley 2450 SourceMeter SMU instruments*. Au fost realizate 8 măsurători în domeniul de tensiune diferite, cuprinse între: -5V și +5V; -6V și +7V; - 8V și +8V; -9V și +9V; -10V și +10V, 11V și +11V, 12V și +12V, 13V și +13V la un pas de frecvență de 10mV/sec. Măsurătorile au fost realizate prin polarizare directă cu plusul (+) la zona "p" și minusul (-) de pe firul amplasat pe stratul de aur din contactul direct cu semiconductorul de tip „n” (ZnO). În figura 3 (anexa 1), sunt prezentate curbele caracteristice curent tensiune *I-V* pentru măsurătorile menționate mai sus, observându-se o bună stabilitate a joncțiunii atât la curenți mici, cât și la valori mai mari ale curenților. Se poate observa o variație a curentului de pornire de la aprox 0.2V la măsurătoarea în intervalul -5V și +5V, crescând la aprox 1.3V la măsurătoarea între -13V și +13V, acest fapt putând fi datorat lățimii zonei de epuizare, în funcție de creșterea tensiunii, joncțiunea prezentând caracteristici non-liniare tipice joncțiunilor *p-n*. Maximul curentului de funcționare este atins la măsurătoarea realizată între - 8V și +8V, înregistrându-se un curent între -0.16 mA și 0.1 mA.

**TITLU**

**MODULE SENZITIVE INTEGRABILE ÎN SENZORI PENTRU DETECȚIA  
GAZELOR, ALCATUITE DIN PELICULE DE DE ZnO ȘI CuMnO<sub>2</sub>**

**REVENDICĂRI**

Modul senzitiv de tip senzor, caracterizat prin aceea că, este constituit din heterojuncțiuni „*n-p*” unde filmele semiconductoare de **ZnO** sunt de tip *n* și filmele semiconductoare de **CuMnO<sub>2</sub>** sunt de tip *p*.

ANEXA 1

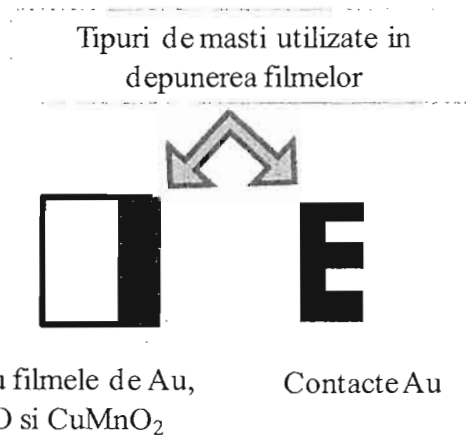


Figura 1. Scheme mască pentru depunere filmelor și contacte de aur

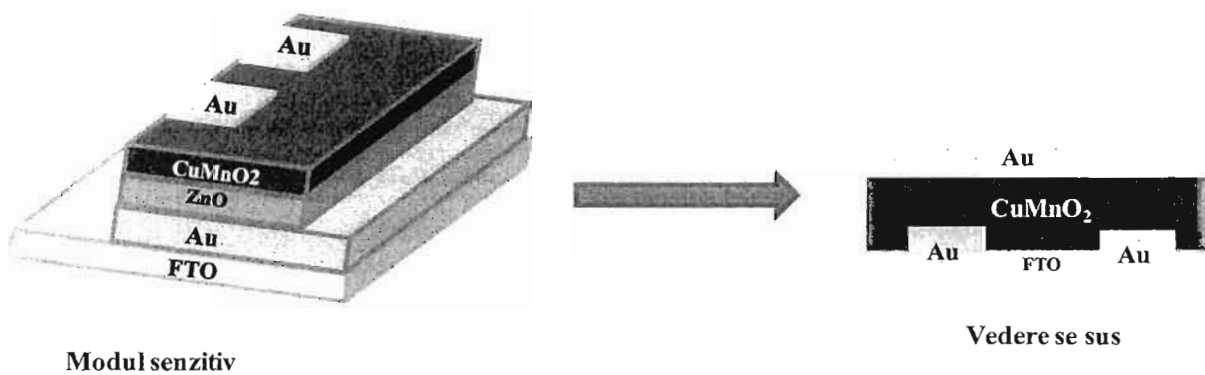


Figura 2. Vedere în secțiune și de sus a modulului senzitiv

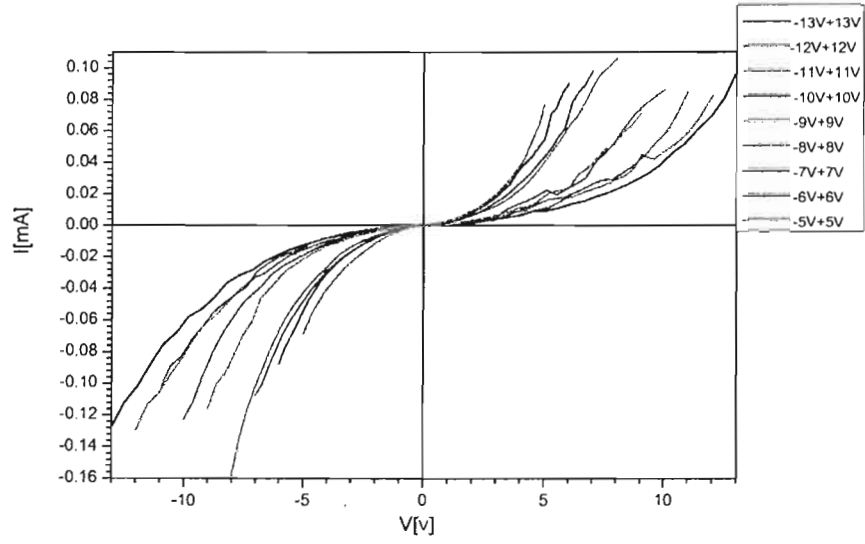


Figura 3. Măsurători I-V a heterojuncțiunii "n-p", de tipul ZnO/ CuMnO<sub>2</sub>