



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00474

(22) Data de depozit: 11/08/2021

(41) Data publicării cererii:
28/02/2023 BOPI nr. 2/2023

(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;

• NICOLAESCU MIRCEA-DANIEL,
SAT BUDENI, NR.2, COMUNA SCUARTA,
GJ, RO;
• BANDAS CORNELIA ELENA,
STR. TRANSILVANIA, NR.5, AP. 19, ET.4,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• ORHA CORINA ILEANA,
BD.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
BL.52A, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• POIENAR MARIA,
STR.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
NR.52A, SC.A, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) DEZVOLTAREA DE SENZORI PE BAZĂ DE
HETEROSTRUCTURI DE TIPUL $Ti-TiO_2-CuMnO_2$
PENTRU DETECȚIA RADIAȚIILOR ULTRAVIOLETE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la dezvoltarea unor heterostructuri de tip senzor pentru detecția radiațiilor ultraviolete, pe bază de $Ti-TiO_2-CuMnO_2$, obținute în două etape: o primă etapă de tratare chimică în acid fluorhidric și oxidare termică pe suprafața unei folii de titan, formându-se structura $Ti-TiO_2$, și o a doua etapă de depunere a

filmului de $CuMnO_2$ pe suprafața $Ti-TiO_2$, formându-se structura $Ti-TiO_2-CuMnO_2$.

Revendicări: 1
Figuri: 2



DEZVOLTAREA DE SENZORI PE BAZA DE HETEROSTRUCTURI DE TIPUL $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ PENTRU DETECTIA RADIATIILOR ULTRAVIOLETE

Prezenta invenție se referă la dezvoltarea unor heterostructuri de tip senzor, pentru detectia radiatiilor ultraviolete, pe baza de $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$, obtinute in doua etape: **prima etapa** presupune **tratarea chimica si oxidarea termica** pe suprafata foliei de titan formandu-se structura Ti-TiO_2 , iar **a doua etapa** presupune **depunerea filmului de CuMnO_2** pe suprafata Ti-TiO_2 formandu-se structura $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$.

De-a lungul anilor, materialele oxidice semiconductoare au fost intensiv studiate pentru aplicatii variind de la celule solare [K. Kardarian et al., *Sol Energy Mater Sol Cells* 2016 (147) 27-36; M. Pavan et al., *Sol Energy Mater Sol Cells* 2015 (132) 549-556], trecand catre integrarea lor in dispozitive electrocromice [N.N. Dinh et al., *Thin Solid Films* 2003 (423) 70-76; L. Santos et al., *Adv Electron Mater* 2015 (1) 1400002-n/a], baterii litiu-ion [Y. Liu and Y. Yang, *J Nanomater* 2016, 15 pages; P. Subalakshmi and A. Sivashanmugam, *J Alloys Compd* 2017 (690) 523-31], agenti fotocatalitici [J. Schneider et al., *Chem Rev* 2014 (114) 9919-9986; X. Jin et al., *RSC Advances* 2014 (4) 12640-8] si de asemenea senzori [J. Bai and B. Zhou, *Chem Rev* 2014 (114) 10131-76; I. Bernacka-Wojcik et al., *Biosens Bioelectron* 2010 (25) 1229-34]. Astfel senzorii / fotodetectorii UV au atras o deosebita atentie in ultimul timp datorita aplicatiilor lor largi in domenii cum sunt protectia mediului inconjurator, cercetarea biologica, medicina, senzori de gaz, studii astronomice, explorarea spatiului, si asa mai departe [D. Nunes et al., *Semicond Sci Technol* 2019 (34) 043001]. Asadar, in zilele noastre tehnologia de detectie a evoluat de-a lungul anilor si continua sa creasca pentru a garanta bunastarea oamenilor si protectia mediului inconjurator. In ultima perioada, nanostructurile oxizilor metalici semiconductori sunt alese pe o scara tot mai larga pentru a fi integrate in senzori datorita proprietatilor lor intrinseci exceptionale asociate cu raporturile ridicate suprafata-volum, activitate de reactie de suprafata ridicata, eficienta catalitica ridicata, capacitatea puternica de absorbtie si confinari de electroni si fononi [D. Nunes et al., *Semicond Sci Technol* 2019 (34) 043001].

Prin urmare, ZnO [X. Sun et al., *Nanoscale Res Lett* 2018 (13):277; S. Rui et al., *Optics Express* 2019 (27) 36750-36756], TiO_2 [Y. Xie et al., *Nanoscale Res Lett* 2013 (8):188], $\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$ [Y. Ji et al., *Sens Actuators, A* 2020 (304) 111876-111883], $\text{SnO} / \text{SnO}_2$

[T. Wei et al., *Chem Commun* 2013 (49) 3739–3741] si VO₂ / V₂O₅ [W. Jiang et al., *Light Sci Appl* 2020 (9) 160-169] sunt niste exemple de oxizi metalici foarte studiatii pentru utilizarea ca si fotodetectori UV cu performanta ridicata [M. Jia et al., *Nanoscale Res Lett* 2020 (15):47]. Aceste tipuri de materiale pot avea diferite structuri, de la nanofire pana la nanosfere, care influenteaza in mod direct performanta acestora in aplicatiile de detectie. In literatura de specialitate, s-a aratat ca fotoactivitatea catalizatorilor este influentata de catre compozitia acestora, structura cristalina, morfologie, dimensiunea si distributia particulelor, aria suprafetei, porozitate si lungimea de unda [N. Talebian and M.R. Nilforoushan, *Thin Solid Films* 2010 (518) 2210–2215]. Dintre acesti oxizi metalici, TiO₂ este unul dintre cei mai studiatii semiconductori, datorita proprietatilor sale interesante si aplicatiilor promitatoare in domenii ca si senzori de gaze [M. Gholami et al., *Chem Phys Lett* 2012 (48) 9626-9628], celule solare [X. Xin et al., *Langmuir* 2011 (27) 14594–14598], fotocataliza [K. Nakata and A. Fujishima, *J Photochem Photobiol C* 2012 (13) 169-189], baterii [G. Zu et al., *Sustain Mater Technol*, doi:10.1016/j.susmat.2018.e00079], detectori UV [N.H. Kargan et al., *Soft Nanoscience Letters* 2012 (2) 29-33]. Detectorii UV pot fi folositi intr-un domeniu larg de aplicatii de detectie, cum ar fi analiza chimica si biologica, comunicatii prin satelit si studii astronomice [U. M. Nayef et al., *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 2016 (127) 2806-2810].

In ultima perioada, TiO₂ a fost considerat o alternativa buna pentru cei mai comuni senzori UV utilizati, deoarece este un puternic fotoactiv si foarte stabil sub actiunea iradierii UV datorita lungimii benzii sale energetice. Din punct de vedere al metodei de sinteza, fotodetectorii UV pe baza de TiO₂ pot fi obtinuti prin diferite metode cum ar fi: sol-gel, hidroliza termala, descompunerea termica, micro-emulsie, depunerea chimica in vapori sau anodizarea potentiostatica [A.J. Molina-Mendoza et al., *J Mater Chem C* 2016 (4) 10707-10714]. Deoarece, heterojonctiunea formata din doua tipuri de materiale semiconductoare cu diferite benzi energetice poate imbunatati rezultatele de separare a sarcinilor, multi cercetatori si-au indreptat atentia pentru a obtine aceste jonctiuni. Heterojonctiuni formate de catre TiO₂ cu numerosi semiconductori incluzand CdTe [P. Gao et al., *Dalton Trans* 2015 (44) 773-781], CuI [M. Sun et al., *Electrochimica Acta* 2017 (245) 863-871], Cu₂O [Y. Wang et al., *ACS Appl Mater Interfaces* 2012 (4) 3965–3972], MoS₂ [Y. Li et al., *Appl Surf Sci* 2017 (414) 34-40], CuMnO₂ [C. Lazau et al., *Mater Chem Phys* 2021 (272) 124999] si ZnO [D. Zhang et al., *J Alloys Compd* 2015 (618) 551-554] au fost studiate, si s-a observat o imbunatatire a proprietatilor fotoelectrochimice, fotovoltalice si a performantelor fotocatalitice. Totusi,

proprietatile electrice si raspunsul fotoelectric al heterojonctiunilor pe baza de TiO_2 poate fi imbunatatit prin modificarea benzii energetice prin doparea cu elemente metalice [C.C. Wang et al., *Appl Phys Lett* 2010 (9) 143102] (cum ar fi: Fe, Nb, In, V, etc.) sau nemetalice [E. Ioannidou et al., *Appl Catal B: Environ* 2016 (188) 65] (cum ar fi: C, N, S, etc.) pentru a extinde domeniul de aplicatie al acestuia.

De-a lungul timpului, delafositi de Cu au fost dezvoltati ca si potentiali candidati pentru dezvoltarea unor dispozitive cu diferite aplicatii [A. Forticaux et al., *ACS Nano* 2013 (7) 8224–8232]. S-a demonstrat ca delafositi de tipul Cu(M)O_2 prezinta o deplasare a benzii energetice mai mare odata cu scaderea razei ionice a lui M. Cu(M)O_2 a atras atentia cercetatorilor datorita structurii chimice flexibile, varietatii dimensiunilor si starii de valenta la siturile cationilor M^{3+} , permitand diverse aplicatii tehnice, cum ar fi ca si catalizatori, oxizi de conductie de tip p, ca si catalizatori de foto-evolutie cu hidrogen, ca si materiale luminescente sau senzori de ozon [L. Mao et al., *J Electrochem Soc* 2019 (166) H233-H242]. Materialele pe baza de CuMO_2 , unde M= Al, Mn, Fe, Ga au fost prezentate ca si avand capacitatea mare de stocare a oxigenului, si la temperaturi scazute cele mai ridicate valori au fost obtinute pentru CuFeO_2 [J. Zhang et al., *Int J Hydrog Energy* 2018 (43) 12789-12796] si CuMnO_2 [C. Lazau et al., *Mater Chem Phys* 2021 (272) 124999]. Comparativ cu foarte multe studii indreptate spre oxizii delafositi de tipul "p" cum ar fi: CuAlO_2 , CuCrO_2 , CuFeO_2 si CuGaO_2 , foarte putine studii au acordat atentie oxizilor pe baza de cupru-mangan. Totusi, in ultimii ani au fost prezentate cercetari de obtinere si caracterizare a $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ [J. Papavasiliou et al., *Catal Commun* 2005 (6) 497–501], CuMnO_2 [H. Hiraga et al., *Appl Phys Lett* 2009 (95) 032109-1–032109-3], $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ [Q.U.A. Javed et al., *Mater Lett* 2013 (99) 134–137] and $\text{Cu}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ [A.M. Toufiq et al., *Mater Lett* 2014 (118) 34–38].

Pentru aplicatii practice, fotodetectorii ar trebui sa aiba capacitate de detectie ridicata cu o viteza de raspuns bun si stabilitate ridicata. Unii cercetatori au prezentat rezultate bune utilizand fotodiode pe baza nanostructuri de $p\text{-Cu}_2\text{O} / n\text{-TiO}_2$, obtinand rapoarte ridicate fotocurent-curent in intuneric si raspuns rapid [T.Y. Tsai et al., *Nanoscale Res Lett* 2011 (6), 575–581]. O crestere a absorbtiei in domeniul luminii vizibile si o imbunatatire a activitatii fotocatalitice a fost obtinuta prin utilizarea heterojonctiunilor de tipul TiO_2 -dopat cu N / C [D. H. Wang et al., *Nanoscale Res Lett* 2012 (4) 576–584]. Alti cercetatori au investigat efectele heterojonctiunii nanotuburilor de TiO_2 crescute prin depunerea in strat atomic („atomic layer deposition (ALD)”) asupra caracteristicilor fotodiodei [Y. H. Chang et al., *Nanoscale Res Lett* 2012 (7) 231–238; Z. S. Hosseini et al., *J Appl Phys* 2016 (119) 014503]. Heterojonctiunile

obtinute prin combinarea nanotuburilor de TiO_2 cu SnO_2 [U.V. Desai et al., *J Phys Chem C* 2013 (117) 3232–3239], NiO [K. Khun et al., *Phys Status Solidi A* 2013 (210) 2720–2724], sau CdS [J.S. Luo et al., *J Phys Chem C* 2012 (116) 11956–11963] au fost utilizate pe scara larga de-a lungul timpului pentru a imbunatati performanta fotodetectorilor UV.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca se utilizeaza materiale semiconductoare pentru obtinerea de heterojonctiuni "*n-p*", simplu si rapid, in vederea dezvoltarii de fotodetectori pentru detectia radiatiilor ultraviolete.

Inventia se refera la dezvoltarea unui fotodetector obtinut prin cuplarea unui strat semiconductor de tip n pe baza de TiO_2 si a unui film subtire de tip p pe baza de CuMnO_2 .

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- metodele de obtinere a fotodetectorului sunt ieftine, simple si rapide;
- datorita tratarii chimice a placutei de titan heterojonctiunea *n-TiO₂ / p-CuMnO₂* are suprafata specifica mare, imbunatatindu-se astfel procesele de captare a luminii, si de asemenea, cresterea concentratia purtatorului de incarcare in regiunea de epuizare si a duratei de viata a purtatorilor de sarcina.

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei:

In toate experimentele de realizare a structurii de tip senzor $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ au fost folositi reactivi de puritate ridicata: folie de titan (Aldrich, grosime 0,25mm, puritate 99.7%), acid fluorhidric (Aldrich), acetone (Merck), alcool etilic absolut (Merck), etilceluloza (Aldrich), α -terpinol (Aldrich). Pudra de CuMnO_2 folosita in experimente a fost obtinuta anterior prin metoda co-precipitarii asistate ultrasonic (cu sonotroda imersata in mediul de reactie) [M. Poienar et al., *Chem Pap* 2019 (73) 1541–1546], utilizand precursorii [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ si $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] in solutie de NaOH pentru ajustarea pH la 12, timp de 40 minute si amplitudinea ultrasunetelor de 80%.

I. Experimente de obtinere a structurilor de senzori de tipul $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$

Experiment 1: Structura de tip senzor $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ s-a realizat in doua etape. **Prima etapa** a constat in obtinerea stratului de TiO_2 crescut direct pe folia de titan prin **oxidarea termica** si s-a obtinut structura Ti-TiO_2 prin urmatorul procedeu: inaintea tratamentului

termic, folia de titan a fost curatata in baia de ultrasonare in solutie de acetona si alcool etilic absolut; folia de titan a fost tratata chimic prin imersare in solutie de acid fluorhidric (0,5M) **timp de 1 ora**, la temperatura camerei. Dupa procesul chimic, placutele de titan au fost spalate cu apa distilata si uscate in aer. Pentru obtinerea TiO_2 cristalin, procesul de oxidare termica s-a realizat intr-un cuptor de calcinare tubular cu atmosfera controlata continand un amestec de flux de gaze Ar si O_2 , la temperatura de 500°C , timp de 4 ore. **A doua etapa** a constat in **depunerea filmului de CuMnO_2** pe suprafata structurii Ti-TiO_2 . Astfel, pasta de CuMnO_2 a fost preparata conform protocolului de lucru: 0,2 g pudra CuMnO_2 cristalin (forma cristalina-crednerit) a fost amestecata cu o solutie de 2mL α -terpinol si etilceluloza. Solutia obtinuta a fost tratata in baia de ultrasonare, timp de 15 minute. Pentru o buna omogenizare, pasta obtinuta a fost plasata in moara cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill) la o frecventa de 40 kHz, timp de 12 ore, in cicluri de actiune cu rotire in directia 1, timp de 30 minute, pauza - 2 minute, iar apoi rotire in directia 2, timp de 30 minute. Pasta de CuMnO_2 a fost depusa pe suprafata structurii Ti-TiO_2 , utilizand metoda „*Doctor-Blade*”. Structura de tipul $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ a fost uscata in aer pentru 30 minute si tratata termic in cuptorul de calcinare la temperatura de 250°C , timp de 1 ora. Inainte si dupa depunere, filmele au fost curatate folosind un aparat de UV Ozone Cleaner.

Experiment 2: Structura de tip senzor $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ s-a realizat in doua etape. **Prima etapa** a constat in obtinerea filmului de TiO_2 crescut direct pe folia de titan prin **oxidarea termica** si s-a obtinut structura **Ti-TiO₂** prin urmatorul procedeu: inaintea tratamentului termic, folia de titan a fost curatata in baia de ultrasonare in solutie de acetona si alcool etilic absolut; folia de titan a fost tratata chimic prin imersare in solutie de acid fluorhidric (0,5M) **timp de 2 ore**, la temperatura camerei. Dupa procesul chimic, placutele de titan au fost spalate cu apa distilata si uscate in aer. Pentru obtinerea TiO_2 cristalin, procesul de oxidare termica s-a realizat intr-un cuptor de calcinare tubular cu atmosfera controlata continand un amestec de flux de gaze Ar si O_2 , la temperatura de 500°C pentru 4 ore. **A doua etapa** a constat in **depunerea filmului de CuMnO_2** pe suprafata structurii Ti-TiO_2 . Astfel, pasta de CuMnO_2 a fost preparata conform protocolului de lucru: 0,2 g pudra CuMnO_2 cristalin (forma cristalina-crednerit) a fost amestecat cu o solutie de 2mL α -terpinol si etilceluloza. Solutia obtinuta a fost tratata in baia de ultrasonare, timp de 15 minute. Pentru o buna omogenizare, pasta obtinuta a fost plasata in moara cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill) la o frecventa de 40 kHz, timp de 12 ore, in cicluri de actiune cu rotire in directia 1, timp de 30

minute, pauza - 2 minute, iar apoi rotire in directia 2, timp de 30 minute. Pasta de CuMnO_2 a fost depusa pe suprafata structurii Ti-TiO_2 , utilizand metoda „*Doctor-Blade*”. Structura de tipul $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ a fost uscata in aer pentru 30 minute si tratata termic in cuptorul de calcinare la temperatura de 250°C , timp de 1 ora. Inainte si dupa depunere, filmele au fost curatate folosind un aparat de UV Ozone Cleaner.

Experiment 3: Structura de tip senzor $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ s-a realizat in doua etape. **Prima etapa** a constat in obtinerea filmului de TiO_2 crescut direct pe folia de titan prin **oxidarea termica** si s-a obtinut structura **Ti-TiO₂** prin urmatorul procedeu: inaintea tratamentului termic, folia de titan a fost curatata in baia de ultrasonare in solutie de acetona si alcool etilic absolut; folia de titan a fost tratata chimic prin imersare in solutie de acid fluorhidric (0,5M) **timp de 3 ore**, la temperatura camerei. Dupa procesul chimic, placutele de titan au fost spalate cu apa distilata si uscate in aer. Pentru obtinerea TiO_2 cristalin, procesul de oxidare termica s-a realizat intr-un cuptor de calcinare tubular cu atmosfera controlata continand un amestec de flux de gaze Ar si O_2 , la temperatura de 500°C pentru 4 ore. **A doua etapa** a constat in **depunerea filmului de CuMnO_2** pe suprafata structurii Ti-TiO_2 . Astfel, pasta de CuMnO_2 a fost preparata conform protocolului de lucru: 0,2 g pudra CuMnO_2 cristalin (forma cristalina-crednerit) a fost amestecat cu o solutie de 2 mL α -terpinol si etilceluloza. Solutia obtinuta a fost tratata in baia de ultrasonare, timp de 15 minute. Pentru o buna omogenizare, pasta obtinuta a fost plasata in moara cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill) la o frecventa de 40 kHz, timp de 12 ore, in cicluri de actiune cu rotire in directia 1, timp de 30 minute, pauza - 2 minute, iar apoi rotire in directia 2, timp de 30 minute. Pasta de CuMnO_2 a fost depusa pe suprafata structurii Ti-TiO_2 , utilizand metoda „*Doctor-Blade*”. Structura de tipul $\text{Ti-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$ a fost uscata in aer pentru 30 minute si tratata termic in cuptorul de calcinare la temperatura de 250°C , timp de 1 ora. Inainte si dupa depunere, filmele au fost curatate folosind un aparat de UV Ozone Cleaner.

Toate probele obtinute in cadrul celor 3 experimente au fost pastrate in recipiente inchise ermetic pentru a evita impurificarea. Pentru a facilita o colectare corecta a datelor pe o arie rezonabila a filmului de CuMnO_2 , contactele electrice de aur au fost depuse (prin metoda de pulverizare magnetica) pe straturile $p\text{-CuMnO}_2$ si titan. Dupa aceea, firele de aur au fost fixate pe contactele electrice cu pasta de argint.

II. Experimente de testare a sensibilitatii heterostructurilor de senzori de tipul Ti-TiO₂-CuMnO₂

Masuratorile electrice pentru testarea sensibilitatii senzorilor au fost realizate utilizand instrumentul model Keithley 2450 SourceMeter SMU. Masuratorile de tipul curent-tensiune ($I-V$) au fost efectuate pentru demonstrarea comportamentului heterojonctiunii n -TiO₂ / p -CuMnO₂ atat in absenta (intuneric), cat si in prezenta iradierii UV. Masuratorile au fost efectuate in polarizare directa cu „-”, la zona „n” (99,97 % electrod de Ti), si in domeniul de tensiune cuprins intre -2 V si 2 V, cu o rata a pasului de 10 mV/s. Caracteristicile de detectie a ultravioletelor au fost evaluate prin inregistrarea curentului in functie de timp sub iradierea lampii avand lungimea de unda egala cu 365 nm si puterea de 0,1mW/cm², pentru o perioada de timp de 20 secunde.

Inregistrarea caracteristicilor curent-tensiune ale heterojonctiunii n -TiO₂ / p -CuMnO₂ in prezenta sau in absenta (intuneric) iradierii, este prezentata pentru senzorul Ti-TiO₂-CuMnO₂ obtinut prin tratarea chimica a foliei de titan in acid fluorhidric timp de o ora, este prezentata in **Figura 1a** (Anexa 1). Realizarea heterojonctiunii n -TiO₂ / p -CuMnO₂ cu un comportament de rectificare s-a observat atat in prezenta cat si in absenta (intuneric) iradierii UV. Deasemenea, se poate observa ca pentru masuratoarea $I-V$ realizata in domeniul -2 → 2V, in comparatie cu rezultatele obtinute in intuneric, dupa iradierea cu lumina UV se inregistrează o crestere a curentului si respectiv o scadere a tensiunii de „deschidere” a jonctiunii. Acest aspect se datoreaza cresterii concentratiei purtatorilor de sarcina din timpul iradierii UV. Deasemenea, se poate observa o scadere a tensiunii de „deschidere” de la 0,858 V la 0,513 V, respectiv o crestere a curentului de la 241 mA la 412 mA in proces de polarizare directa intre absenta si prezenta iradierii UV, datorita cresterii concentratiei purtatoriilor de sarcina si ingustarii barierei de potentional la interfata heterojonctiunii generata de excitatia iradierii UV. Prin semi-logaritizarea naturala a polarizarii directe si indirecte prezentata in **Figura 1b** (Anexa 1) se poate observa o crestere a asimetriei intre polarizarea directa si cea indirecta, aceasta sugerand ca heterojonctiunea obtinuta functioneaza la o rectificare mai mare sub actiunea iradiei UV.

Figura 2 (Anexa 1) prezinta proprietatile de fotodetectie UV in functie de timp ale dispozitivului tip senzor la expunerea la lumina. Au fost realizate cinci experimente, in aceleasi conditii, pentru testarea reproductibilitatii raspunsului senzorului prin comutarea

lampii de UV, de la starea “pornit” la “oprit”, si s-a observat ca senzorul prezinta un raspuns liniar fara modificarea valorilor fotocurentului. Raspunsul dispozitivului tip senzor la iradierea UV a fost de 6,29 secunde la un timp de recuperare de 4,89 secunde. Masurarea fotocurentului in absenta (intuneric) iradierii UV a fost de aproximativ 0,0057 mA iar in prezenta iradierii UV la un timp de 20 secunde curentul a crescut pana la 0,0262 mA. Sensitivitatea senzorului a fost calculata ca si raport intre fotocurentul inregistrat in prezenta si respectiv absenta iradierii UV (I_1/I_2), fiind de aproximativ 4,89 mA. Valorile responsibilitatii („*responsivity*”) au fost calculate folosind formula de mai jos:

$$R=(I_1-I_2)/P_{opt}$$

Unde I_1 este fotocurentul iradierii UV, I_2 curentul inregistrat in absenta (intuneric) iradierii UV si P_{opt} este puterea optica a lampii de UV. Din aceasta ecuatie, cunoscand puterea lampii de UV de $0,1\text{mW/cm}^2$, valoarea R pentru heterojunctiunea de tip senzor obtinuta n-TiO₂/p-CuMnO₂ a fost de 0,205 mA/W.

TITLU**DEZVOLTAREA DE SENZORI PE BAZA DE HETEROSTRUCTURI DE TIPUL Ti-TiO₂-CuMnO₂ PENTRU DETECTIA RADIATIILOR ULTRAVIOLETE****REVENDICARI**

Dezvoltarea unor heterostructuri obtinute prin **tratarea chimica si oxidarea termica** pe suprafata foliei de titan formandu-se structura Ti-TiO₂, in prima etapa, respectiv **depunerea filmului de CuMnO₂** pe suprafata Ti-TiO₂ formandu-se structura Ti-TiO₂-CuMnO₂, in a doua etapa, prin aceea ca heterojonctiunile obtinute pe baza de Ti-TiO₂-CuMnO₂ prezinta comportament de tip senzor pentru detectia radiatiilor ultraviolete.

ANEXA 1

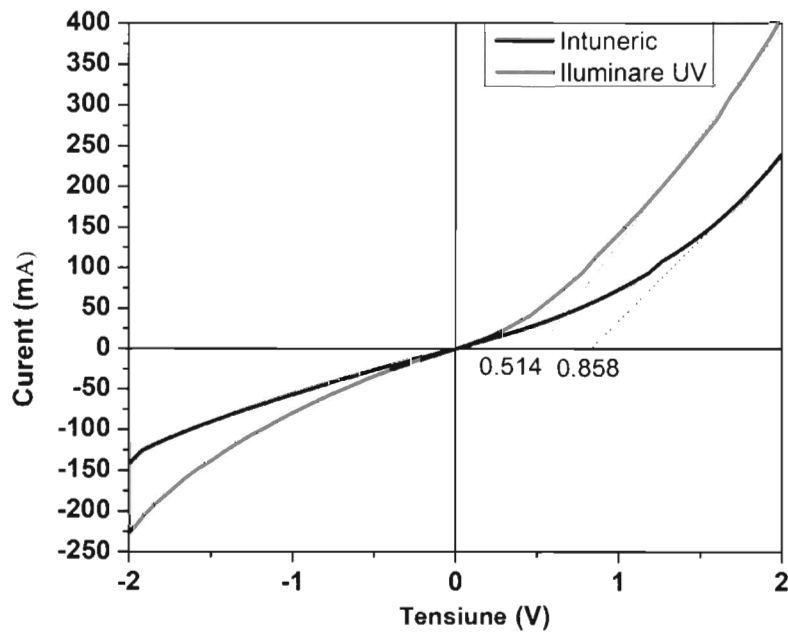


Figura 1a. Inregistrarea caracteristicilor curent-tensiune ale heterojunctiunii $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMnO}_2$ in absenta (intuneric) si in prezenta iradierii UV, dupa 1 ora de tratare chimica

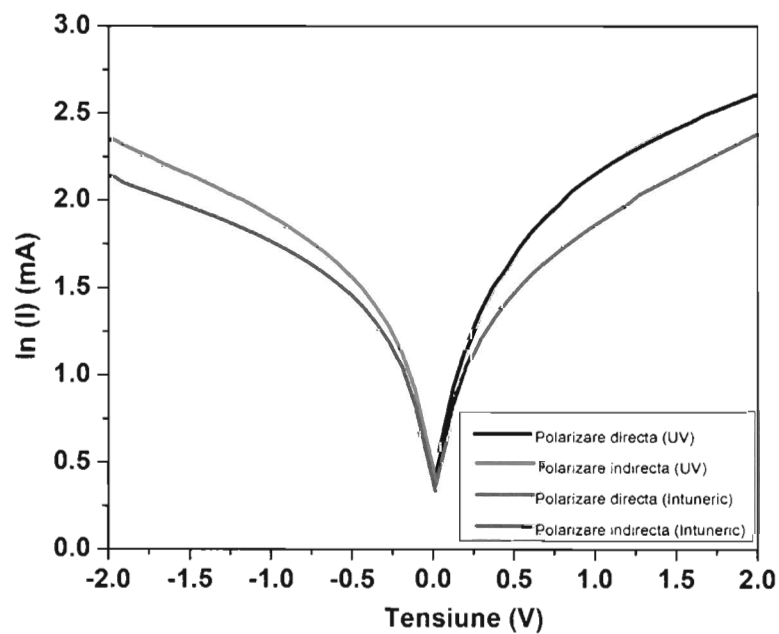


Figura 1b. Semi-logaritmare naturala in polarizare directa si indirecta, in prezenta si in absenta (intuneric) iradierii UV

ANEXA 1

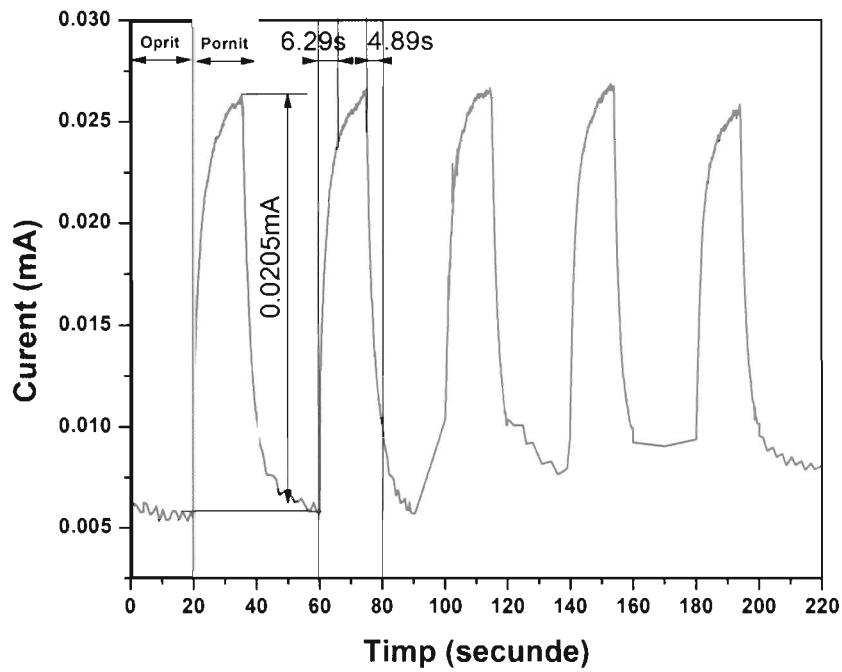


Figura 2. Proprietatile de fotodectie UV in functie de timp ale dispozitivului tip senzor la expunerea la lumina (Pornit/Oprit = 20 secunde)