



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00298

(22) Data de depozit: 02/06/2022

(41) Data publicării cererii:  
29/12/2023 BOPI nr. 12/2023

(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:  
• NICOLAESCU MIRCEA-DANIEL,  
SAT BUDENI, NR.2, COMUNA SCUARTA,  
GJ, RO;  
• LAZAU CARMEN, STR.AEROPORT, NR.1,  
BL.9, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM,  
RO;

• BANDAS CORNELIA ELENA,  
BD.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,  
NR.52A, AP.13, 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

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

(54) DEZVOLTAREA DE SENZORI CU AUTOALIMENTARE PE  
BAZĂ DE HETEROJONCȚIUNI OXIDICE DE TIPUL FTO-TiO<sub>2</sub>-  
CuMnO<sub>2</sub>, PENTRU DETECȚIA RADIAȚIILOR ULTRAVIOLETE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor cu autoalimentare pe bază de heterojoncțiuni oxidice de tipul TiO<sub>2</sub> - CuMnO<sub>2</sub> prin depunerea filmelor subțiri semicon-ductoare oxidice pe suport conductor transparent de sticlă de oxid de staniu dopată cu fluor FTO, senzorul fiind utilizat pentru detecția radiațiilor ultraviolete atât în mod de alimentare directă la 1 V, cât și în mod de alimentare la 0 V. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un suport de senzor din sticlă de oxid de staniu dopat cu fluor FTO, pe care se depun filme subțiri de TiO<sub>2</sub> care este componenta "n" a heterostructurii și filme subțiri de CuMnO<sub>2</sub> care este componenta "p" a heterostructurii, testarea

senzitivității senzorului demonstrând caracterul fotosensibil al joncțiunii n - p în domeniul - 1 V...+ 1 V, atât în iradierea cu lumină UV cât și în întuneric, precum și proprietatea senzorului de autoalimentare prin efectuarea măsurărilor la 0 V, când s-a observat că sub acțiunea luminii UV pentru o perioadă de iradiere de 20 secunde s-a generat un curent de autoalimentare.

Revendicări inițiale: 1  
Revendicări amendate: 1  
Figuri: 2



## DEZVOLTAREA DE SENZORI CU AUTOALIMENTARE PE BAZA DE HETEROJONCTIUNI OXIDICE, DE TIPUL FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub>, PENTRU DETECTIA RADIATIILOR ULTRAVIOLETE

Prezenta invenție se refera la dezvoltarea unor senzori pe baza de heterojonctiuni oxidice de tipul TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub> prin depunerea filmelor subtiri semiconductoare oxidice pe suport conductor transparent de FTO. Heterostructurile obtinute de tipul FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub> functioneaza ca senzori pentru detectia radiatiilor ultraviolete atat in mod de alimentare directa la 1V, cat si in mod de autoalimentare la 0V.

In ultima perioada, s-a acceptat tot mai mult, pe scara larga, ca radiatiile ultraviolete au un efect profund asupra dezvoltarii si imbunatatirii calitatii vietii, si anume supraexpunerea la razele UV poate produce arsuri solare, cancer de piele si alte potentiale probleme de sanatate. Fotodetectorii UV care transforma lumina ultraviolet in semnal electric, sunt considerati niste componente optoelectrice fundamentale cu cerinte deosebite care consta in senzitivitate, selectivitate, stabilitate, viteza de raspuns si raport semnal-zgomot ridicat [*F. Teng et al., Adv. Mater. 2018, 30, 1706262*]. In general, heterojonctiunile se formeaza intre doua tipuri de semiconductori, sau intre un semiconductor si un conductor (metale sau materiale conductive pe baza de carbon). In cazul fotodetectorilor UV, in mod normal unul dintre cele doua materiale este responsabil pentru absorbtia fotonului si celalalt ajuta la formarea jonctiunii [*A. M. Al-Amri et al., IEEE Trans. Nanotechnol. 2019, 18, 1*]. Desi in ultima perioada tot mai multi detectori UV au fost dezvoltati utilizand jonctiunea *p-n* si jonctiunea tip dioda Schottky ale semiconductorilor cu banda larga cum sunt GaN [*E. Monroy et al., Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3401*], ZnSe [*F. Vigue et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 4190*], ZnS [*I.K. Sou et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1811*], semiconductorii oxidici transparenti sunt cei mai utilizati pentru fabricarea detectorilor UV, datorita faptului ca sunt optic transparenti in domeniul luminii vizibile si UV apropiat, prieteni cu mediul inconjurator si stabili din punct de vedere termic si chimic. Dispozitivele de detectie pot fi proiectate in diferite moduri, cum AR FI TIPUL de jonctiune *p-n*, fotoconductie, unde rezistenta este dependenta de lumina („LDR”), dioda Schottky. *O. Hiromichi si colaboratorii* au dezvoltat un detector UV pe baza de heterojonctiune *p-n* compus din NiO-ZnO. Filmele au fost depuse prin metoda PLD combinata cu tehnica epitaxiala in faza solida (SPE), astfel incat heterojonctiunea *p-n* a prezentat caracteristici *I-V* bune, comparativ cu alti semiconducatori atunci cand li se aplica o tensiune reversibila bias [*O. Hiromichi et al., Thin Solid Films 445 (2003) 317–321*]. *H. Ohta*

si colaboratorii au raportat fabricarea si performanta unui detector UV pe baza de heterojunctiune tip  $p-n$  intre  $p\text{-NiO}/n\text{-ZnO}$  [H. Ohta et al., *Thin Solid Films* 445 (2003) 317–321].

Pentru dezvoltarea fotodetectorilor UV cele mai utilizate materiale sunt materialele active in ultraviolet, iar formarea heterojunctiunilor intre aceste materiale poate conduce la reglarea comportamentului purtatorilor de sarcini fotoindusi, determinand imbunatatirea fotoraspunsului ultraviolet. Semiconductorii cu raspuns in lumina ultravioleta sunt componenta activa intr-o heterojunctiune a unui fotodetector UV, acestia putand fi impartiti in materiale semiconductoare anorganice cu diferite conductivitati, materiale organice, si materiale hibride organice-anorganice [J. Chen et al., *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1909909]. Semiconductorii formati din metale oxidice de tipul "n" sunt cele mai comune utilizate datorita proprietatilor specifice electronice si optoelectronice, iar usurinta pregatirii nanostructurilor semiconductoare metalice le fac promitatoare pentru asamblarea fotodetectorilor UV de inalta performanta la scara larga [W. X. Ouyang et al., *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1807672]. De exemplu, atat oxizii metalici binari cu o banda energetica larga cum sunt ZnO [D. Gedamu et al., *Adv. Mater.* 2014, 26, 1541; H. Chang et al., (2018) *Nanoscale Res Lett* 13:413], TiO<sub>2</sub> [K. M. Chahrour et al., *Mater. Lett.* 2019, 248, 161; Y. Xie, et al (2013) *Nanoscale Res Lett* 8:188], SnO<sub>2</sub> [Y. Li, et al., *J. Nanopart. Res.* 2018, 20, 334; Wei T, et al (2013) *Chem Commun* 49:3739–3741], NiO [Y. Zhang, *J Mater Chem C* (2017) 5:12520–12528] si Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[W.Y. Kong, *Adv Mater* (2016) 28:10725], cat si oxizii metalici ternari cum sunt Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [Y. Dong et al., *Adv. Mater. Technol.* 2018, 3, 1800085], Zn<sub>2</sub>GaO<sub>4</sub> [S.-H. Tsai et al., *Sci. Rep.* 2018, 8, 14056], Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> [X. Han et al., *RSC Adv.* 2019, 9, 1394] au fost de-a lungul timpului intensiv studiat si aplicati in realizarea de fotodetectori UV. Dintre acestia, faza stabila a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) a devenit cel mai utilizat material pentru fotodetectorii UV avand banda interzisa  $\sim 4.9$  eV, iar majoritatea cercetatorilor au urmarit imbunatatirea performantelor fotodetectorilor UV prin dezvoltarea heterojunctiunilor formate din doi oxizi metalici diferiti. De exemplu, Zhao si colaboratorii au studiat fotodetectorii de tip "core-shell" pe baza de ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acesta prezentand un grad ridicat de detectie si raspuns datorita efectului acestuia de multiplicare [B. Zhao et al., (2017) *Adv. Funct. Mater* 27:1700264]. Un alt fotodetector UV de inalta performanta de tipul  $p-n$ , s-a demonstrat a fi cel pe baza de the NiO/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  obtinut prin metoda "magnetron sputtering" pe substrat transparent de ITO. Rezultatele obtinute au demonstrat o sensibilitate excelenta al acestui

fotodetector la o lungime de unda de 245 nm cu o foarte buna stabilitate [M. Jia et al., *Nanoscale Research Letters* (2020) 15:47].

In ultimii 10 ani, oxizii metalici de tip delafositi pe baza de cupru  $\text{CuBO}_2$  au atras atentia multor cercetatori datorita proprietatilor lor optice, electrice si magnetice excelente. Dintre acesti oxizi,  $\text{CuMnO}_2$  a fost cel mai adesea folosit datorita proprietatilor sale excelente, si anume capacitatea mare de stocare a hidrogenului [S. A. M. Abdel-Hameed et al., *Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 459–465], capacitatea de stocare a oxigenului [X. B. Huang et al., *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12958–12964], caracterizare fotoelectrochimica [Y. Bessekhoud et al., *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6469–6476], supercapacitori [L. Wang et al., *J. Power Sources* 355 (2017) 53–61]. In plus,  $\text{CuMnO}_2$  este un semiconductor de tip  $p$ , ceea ce inseamna ca proprietile sale fotoelectrice pot fi activate de lumina UV cu lungime de unda scurta. Astfel prin combinarea unui oxid de tipul  $p$ - $\text{CuMnO}_2$  cu un alt oxid de tipul  $n$  (de exemplu  $\text{WO}_3$ ), se asteapta ca materialul compozit cu jonctiunea  $p$ - $n$  sa posede performante fotoelectrochimice mult imbunatatite. S. Velmurugan si colaboratorii au sintetizat pentru prima data, prin metoda de decorare, un nou material nanocompozit, de tipul  $p$ - $n$   $\text{WO}_3/\text{CuMnO}_2$  pentru detectia antibioticului nitrofurazona prin metode de detectie fotoelectrochimice [S. Velmurugan et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 596 (2021) 108–118]. De asemenea, C. Lazau si colaboratorii au obtinut cu succes heterojonctiunea  $n$ - $p$  utilizand  $n$ - $\text{TiO}_2/p$ - $\text{CuMnO}_2$  prin metoda „layer-by-layer” [C. Lazau et al., *Materials Chemistry and Physics* 272 (2021) 124999]. Pentru a utiliza proprietatile  $\text{CuO}$  in diferite aplicatii, numeroase metode au fost dezvoltate pentru obtinerea diferitelor morfologii ale nanostructurilor de  $\text{CuO}$  care includ evaporarea termica [P. Kasian et al., *Adv. Mat. Res.* 93–94 (2010) 316–319], PLD [H. Faiz, et al., *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 27 (2016) 8197–8205], depunere asistanta in MICROUNDE [J. Zheng et al., *J. Mater. Chem. B* 4 (2016) 1247–1253], solvotermal, hidrotermal, electrodepunere, ETC. In 2021, M. Nicolaescu si colaboratorii au dezvoltat heterojonctiuni de tipul  $n$ - $\text{TiO}_2/p$ - $\text{CuMnO}_2$  pentru fabricarea fotodetectorului UV prin metode simple, reproductibile si ieftine urmandu-se doua etape de sinteza: in prima etapa, straturile de  $\text{TiO}_2$  au fost crescute pe folie de titan prin oxidare termica, iar apoi filmele de  $\text{CuMnO}_2$  au fost depuse pe suprafata  $\text{TiO}_2$  prin metoda Dr. Blade [M. Nicolaescu et al., *Coatings* 2021, 11, 1380].

Fotodetectorii de UV cu auto-alimentare au fost tot mai des studiati in ultima perioada datorita capacitatii lor de utilizare fara o sursa de putere externa, avand un timp de raspuns rapid, o capacitate de absorbtie ridicata in domeniul UV, si o sensibilitate si stabilitate

fotochimica ridicata. Fotodetectoarele UV auto-alimentate pot fi impartite in doua grupe in functie de modalitatile de conversie a energiei: un tip care contine dispozitive fotoconductoare integrate care pot utiliza energia mecanica sau chimica, iar celalalt tip care exploateaza efectul fotovoltaic (camp electric incorporat) prin homojonctiune, heterojonctiune sau jonctiune Schottky de tipul „p-n”. S. Xu si colaboratorii au fabricat un senzor de pH din nanofire si un senzor de UV din nanofire alimentat de catre un nanogenerator piezoelectric echipat cu un capacitor, dezvoltand un sistem cu autoalimentare bazat in intregime pe nanofire [S. Xu et al., *Nat Nanotechnol* 2010, 5:366]. Un alt grup de cercetatori, Y. Yang si colaboratorii, au raportat obtinerea unui fotodetector de UV cu autoalimentare pe baza de ZnO dopat cu Sb, respectiv Z.M. Bai si colaboratorii au prezentat obtinerea unui fotodetector UV pe baza de ZnO cu matrice de nanofire cu proprietati de autoalimentare [Z.M. Bai et al., *Current Applied Physics* 2013, 13:165]. Y. Xie si colaboratorii, au obtinut cu succes detectoare de UV autoalimentate pe baza de retele de TiO<sub>2</sub> (rutil monocristalin), care au fost crescute direct pe sticla FTO prin metoda hidrotermala la temperaturi scazute [Y. Xie et al., *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:188]. Cu succes au fost obtinute pentru prima data de catre C.-L. Hsu si colaboratorii, fotodetectori si senzori de gaz de dimensiuni nanometrice prin acoperirea p-CuMnO<sub>2</sub> cu nanofire de ZnO. Proprietatile fotodetectorilor au fost mult imbunatatite datorita morfologiei nanostructurilor care au avut capacitatea de a creste imprastierea luminii si de a reduce lumina reflectata [C.-L. Hsu et al., *Journal of Alloys and Compounds* 899 (2022) 163380].

**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 **cu proprietatea de autoalimentare**.

**Inventia se refera** la dezvoltarea unui fotodetector **cu proprietatea de autoalimentare** obtinut prin cuplarea unui semiconductor de **tip n** pe baza de filme subtiri si transparente de TiO<sub>2</sub> si a unui semiconductor de **tip p** pe baza de de filme subtiri si transparente CuMnO<sub>2</sub>.

**Inventia prezinta urmatoarele avantaje:**

- metodele de obtinere a fotodetectorului sunt ieftine, simple si rapide;
- fotodetectorul obtinut prezinta proprietatea de autoalimentare

**Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:**

Realizarea senzorului de detectie a radiatiilor ultraviolete cu proprietatea de autoalimentare s-a realizat in mai multe etape:

**Etapa 1: Pregatirea suportului de senzor**

Suportul de senzor utilizat a fost sticla de oxid de staniu dopat cu fluor (FTO), care este un oxid metalic conductor transparent, cu o rezistivitate a suprafetei  $\sim 7 \Omega/\text{mp}$ . Astfel, sticla de FTO a fost spalata in baia de ultrasonare, in solutii de alcool etilic, acetona si apa distilata, succesiv. Timpul de ultrasonare pentru fiecare solvent a fost de 30 minute. Uscarea s-a realizat in etuva, la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , timp de 30 minute. Dupa uscare suportii de senzori au fost curatati, timp de 30 minute, prin ozonare.

**Etapa 2: Depunerea filmelor transparente de  $\text{TiO}_2$  si  $\text{CuMnO}_2$** 

*Primul film*, de  $\text{TiO}_2$ , componenta „n” a heterojonctiunii, a fost depus pe FTO prin metoda „*Doctor Blade*”. Astfel, s-a preparat o solutie alcatuita din: 0.3 g pudra de  $\text{TiO}_2$ , 0.3 g etilceluloza, 8 ml alcool etilic absolut și 2 ml  $\alpha$ -terpinol. Pentru o buna omogenizare, solutiya obtinuta a fost tratata in baia de ultrasonare (timp de 20 minute), ulterior a fost plasata in moara cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill). Tratarrea in moara cu bile s-a realizat timp 12 ore, la o frecventa de 40 kHz, 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  $\text{TiO}_2$ , obtinuta a fost depusa pe suportul de FTO sub forma de filme subtiri, utilizand metoda „*Doctor Blade*”. Filmele obtinute au fost tratate termic in cuptorul de calcinare la temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , timp de o ora, cu o panta de incalzire de 1 grad pe minut. Produsele obtinute - **FTO- $\text{TiO}_2$**  - au fost pastrate in recipiente bine inchise.

*Al doilea film*, de  $\text{CuMnO}_2$  (crednerit), componenta „p” a heterojonctiunii, a fost depus pe **FTO- $\text{TiO}_2$**  prin metoda "*spin - coating*". Astfel, s-a preparat o solutie alcatuita din: 0.2g  $\text{CuMnO}_2$ , a 0.19g etilceluloza, 7 ml alcool etilic absolut și 2 ml de  $\alpha$ -terpinol. Amestecarea componentelor s-a realizat in baia de ultrasonare, timp de 30 minute. Pentru o buna omogenizare solutiya obtinuta a fost tratata in moara cu bile, timp de 12 ore, la o frecventa de 40 kHz, 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. Depunerea filmelor subtiri de  $\text{CuMnO}_2$  pe FTO- $\text{TiO}_2$  s-a realizat prin metoda "*spin - coating*" (WS-400-6NPPB Spin Coater -Laurell Technology Corporation). Initial, s-a preparat proba de  $\text{CuMnO}_2$  prin amestecarea a 0.1 g din

pasta omogenizată cu 1 ml de alcool etilic. Suportul de senzor **FTO-TiO<sub>2</sub>** a fost plasat în „*spin processor*” și cu o micropipeta s-a picurat soluția obținută anterior. Depunerea filmului s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de două ori. Filmele obținute au fost tratate termic în cuptorul de calcinare la temperatura de 250°C, timp de o ora. Probele obținute au fost pastrate în recipiente închise ermetic pentru evitarea impurificării.

### **Etapa 3: Realizarea contactelor și a măsurătorilor electrice**

Pentru colectarea de date au fost lipite fire metalice, cu pasta de argint, unul pe suprafața FTO și celălalt pe CuMnO<sub>2</sub>. Pentru realizarea unui contact corect, senzorii au fost tratați termic la 120°C, timp de 30 minute, în etuva.

Măsurătorile electrice pentru testarea sensibilității senzorilor au fost realizate utilizând instrumentul model Keithley 2450 SourceMeter SMU. Măsurătorile de tipul curent-tensiune (*I-V*) au fost efectuate pentru demonstrarea comportamentului heterojoncțiunii *n*-TiO<sub>2</sub> / *p*-CuMnO<sub>2</sub> atât în absența (întuneric), cât și în prezența iradierii UV. Măsurătorile au fost efectuate în polarizare directă cu „-”, la zona „*n*” (FTO), și în domeniul de tensiune cuprins între -1 V și 1 V, cu o rată a pasului de 10 mV/s. Caracteristicile de detecție a ultravioletelor au fost evaluate prin înregistrarea curentului în funcție de timp sub iradierea lampii având lungimea de undă egală cu 365 nm și puterea de 0.1 mW/cm<sup>2</sup>, pentru o perioadă de timp de 20 secunde atât în regim de autoalimentare 0V cât și în regim alimentat cu 1V.

În **figura 1** se poate observa caracterul fotosensibil al joncțiunii *n-p*, în domeniul -1V, +1V, atât după iradierea cu lumina UV cât și în întuneric. Se observă o creștere a curentului și respectiv o scădere a tensiunii de „deschidere” a joncțiunii, acest aspect datorându-se creșterii concentrației purtătorilor de sarcini la interfața joncțiunii din timpul iradierii UV. **Figura 1** prezintă măsurarea *I-V* a senzorului bidimensional heterostructural observându-se o creștere a curentului de 198 nA la 287 nA, acestea fiind în conformitate cu măsurătorile curent-timp prezentate în **Figura 2a**. De asemenea se observă o scădere a tensiunii de „deschidere” de la 0.43 V la 0.24 V, arătând că sub iradiere cu lumina UV se modifică interfața joncțiunii *n-TiO<sub>2</sub>/p-CuMnO<sub>2</sub>*. **Figura 2b** prezintă măsurarea fotocurentului în întuneric pentru modul cu autoalimentare a fost de aproximativ -0.3 nA, iar sub acțiunea luminii UV pentru o perioadă de iradiere de 20 secunde s-a generat un curent de autoalimentare de 14.2 nA.



Sensibilitatea senzorului la 0 V a fost calculată din raportul pornit/oprit ( $I_{UV}/I_{intuneric}$ ) la aproximativ 48.3, valoarea fiind mult mai mare decât pentru senzorul de polarizare de 1 V care este de aproximativ 1.4. Valorile responsibilitatii („responsivity”) au fost calculate folosind formula de mai jos:

$$R = (I_{UV} - I_{intuneric}) / P_{opt} S$$

Unde  $I_{UV}$  este fotocurentul iradierii UV,  $I_{intuneric}$  este curentul inregistrat in absenta (intuneric) iradierii UV,  $P_{opt}$  este puterea optica a lampii de UV,  $S$  este aria activa a senzorului ( $2 \text{ cm}^2$ ). Din aceasta ecuatie, valorile de raspuns ale senzorului pe baza de heterojonctiuni oxidice  $\text{TiO}_2/\text{CuMnO}_2$  in modul autoalimentat este de  $2.84 \cdot 10^7 \text{ A W}^{-1} \text{ cm}^2$ , si in modul de polarizare 1V este de  $1.82 \cdot 10^6 \text{ A W}^{-1} \text{ cm}^2$ .



**TITLU**

**DEZVOLTAREA DE SENZORI CU AUTOALIMENTARE PE BAZA DE HETEROJONCTIUNI OXIDICE, DE TIPUL FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub>, PENTRU DETECTIA RADIATIILOR ULTRAVIOLETE**

**REVENDICARI**

Dezvoltarea unor heterojonctiuni oxidice de tipul FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub>, prin aceea ca heterostructurile obtinute pe baza de TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub> prezinta comportament de tip senzor pentru detectia radiatiilor ultraviolete cu proprietate de autoalimentare la 0V.

## ANEXA 1

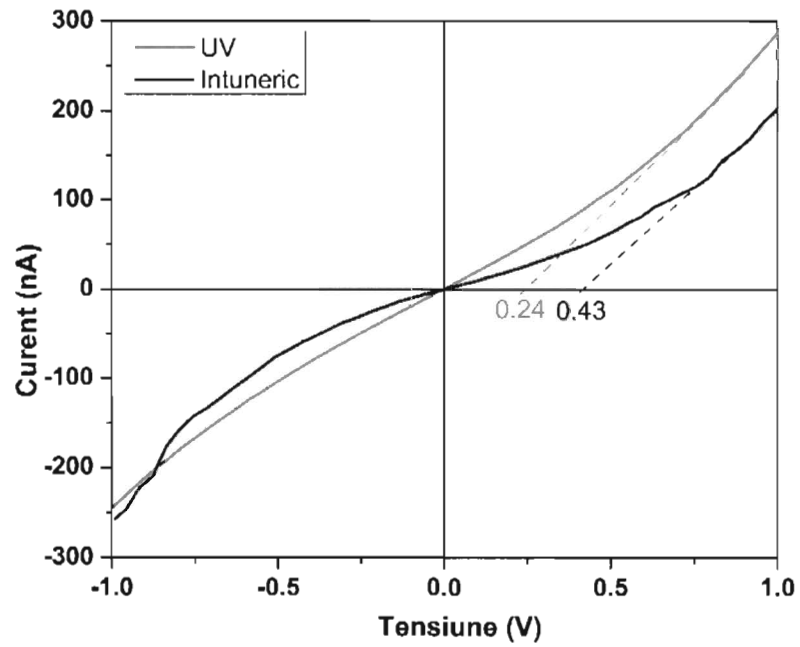


Figura 1. Inregistrarea caracteristicilor curent-tensiune ale heterojonctiunii  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMnO}_2$  in absenta (intuneric) si in prezenta iradierii UV

## ANEXA 1

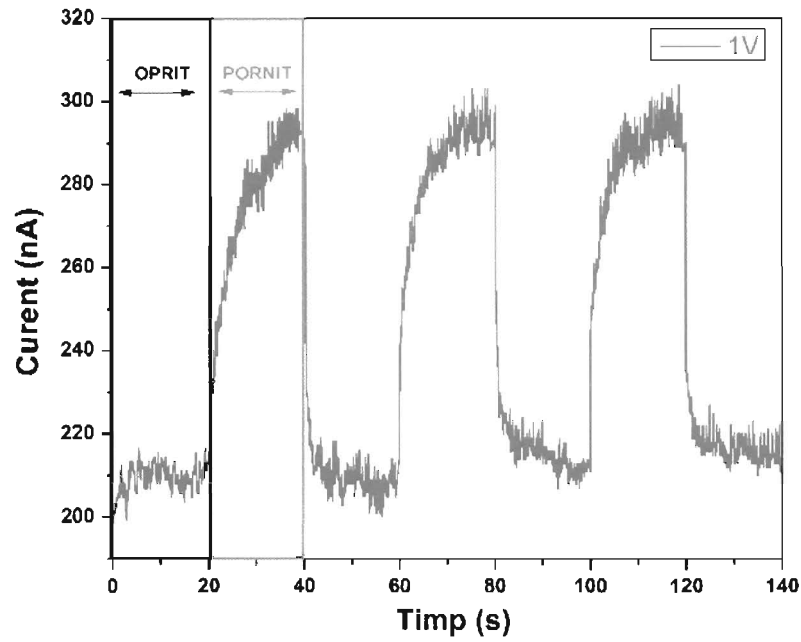


Figura 2a. Răspunsul senzorului la o tensiune de polarizare de 1 V

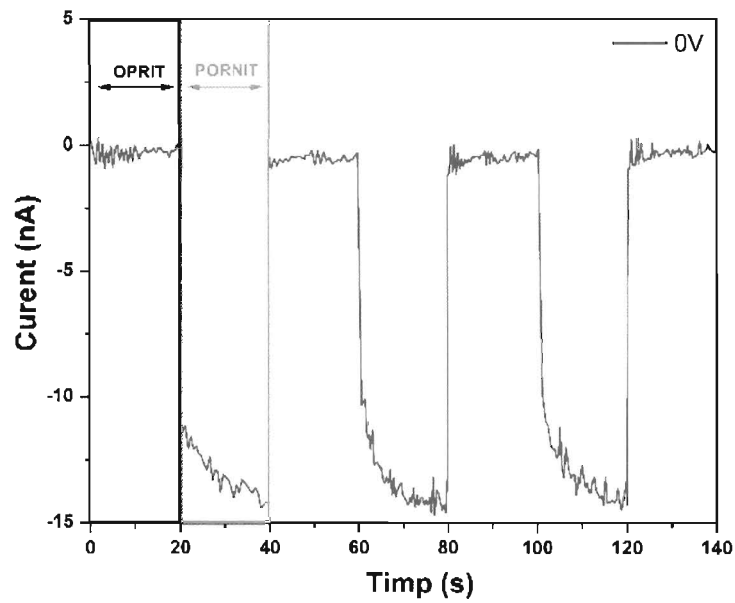


Figura 2b. Proprietățile de foto-răspuns ale senzorilor dependente de timp in modul autoalimentat

**SENZORI CU AUTOALIMENTARE PE BAZA DE HETEROJONCTIUNI OXIDICE, DE TIPUL FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub>, PENTRU DETECTIA RADIATIILOR ULTRAVIOLETE**

Prezenta inventie se refera la dezvoltarea unor senzori pe baza de heterojonctiuni oxidice de tipul TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub> prin depunerea filmelor subtiri semiconductoare oxidice pe suport conductor transparent de FTO. Heterostructurile obtinute de tipul FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub> functioneaza ca senzori pentru detectia radiatiilor ultraviolete atat in mod de alimentare directa la 1V, cat si in mod de autoalimentare la 0V.

In ultima perioada, s-a acceptat tot mai mult, pe scara larga, ca radiatiile ultraviolete au un efect profund asupra dezvoltarii si imbunatatirii calitatii vietii, si anume supraexpunerea la razele UV poate produce arsuri solare, cancer de piele si alte potentiale probleme de sanatate. Fotodetectorii UV care transforma lumina ultraviolet in semnal electric, sunt considerati niste componente optoelectrice fundamentale cu cerinte deosebite care consta in senzitivitate, selectivitate, stabilitate, viteza de raspuns si raport semnal-zgomot ridicat [*F. Teng et al., Adv. Mater. 2018, 30, 1706262*]. In general, heterojonctiunile se formeaza intre doua tipuri de semiconductori, sau intre un semiconductor si un conductor (metale sau materiale conductive pe baza de carbon). In cazul fotodetectorilor UV, in mod normal unul dintre cele doua materiale este responsabil pentru absorbtia fotonului si celalalt ajuta la formarea jonctiunii [*A. M. Al-Amri et al., IEEE Trans. Nanotechnol. 2019, 18, 1*]. Desi in ultima perioada tot mai multi detectori UV au fost dezvoltati utilizand jonctiunea *p-n* si jonctiunea tip dioda Schottky ale semiconductorilor cu banda larga cum sunt GaN [*E. Monroy et al., Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3401*], ZnSe [*F. Vigue et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 4190*], ZnS [*I.K. Sou et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1811*], semiconductorii oxidici transparenti sunt cei mai utilizati pentru fabricarea detectorilor UV, datorita faptului ca sunt optic transparenti in domeniul luminii vizibile si UV apropiat, prietenosi cu mediul inconjurator si stabili din punct de vedere termic si chimic. Dispozitivele de detectie pot fi proiectate in diferite moduri, cum AR FI TIPUL de jonctiune *p-n*, fotoconductie, unde rezistenta este dependenta de lumina („LDR”), dioda Schottky. *O. Hiromichi si colaboratorii* au dezvoltat un detector UV pe baza de heterojonctiune *p-n* compus din NiO-ZnO. Filmele au fost depuse prin metoda PLD combinata cu tehnica epitaxiala in faza solida (SPE), astfel incat heterojonctiunea *p-n* a prezentat caracteristici *I-V* bune, comparativ cu alti semiconductori atunci cand li se aplica o tensiune reversibila bias [*O. Hiromichi et al., Thin Solid Films 445 (2003) 317–321*]. *H. Ohta*

si colaboratorii au raportat fabricarea si performanta unui detector UV pe baza de heterojonctiune tip *p-n* intre *p-NiO/n-ZnO* [H. Ohta et al., *Thin Solid Films* 445 (2003) 317–321].

Pentru dezvoltarea fotodetectorilor UV cele mai utilizate materiale sunt materialele active in ultraviolet, iar formarea heterojonctiunilor intre aceste materiale poate conduce la reglarea comportamentului purtatorilor de sarcini fotoindusi, determinand imbunatatirea fotoraspunsului ultraviolet. Semiconductorii cu raspuns in lumina ultravioleta sunt componenta activa intr-o heterojonctiune a unui fotodetector UV, acestia putand fi impartiti in materiale semiconductoare anorganice cu diferite conductivitati, materiale organice, si materiale hibride organice-anorganice [J. Chen et al., *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1909909]. Semiconductorii formati din metale oxidice de tipul "n" sunt cele mai comune utilizate datorita proprietatilor specifice electronice si optoelectronice, iar usurinta pregatirii nanostructurilor semiconductoare metalice le fac promitatoare pentru asamblarea fotodetectorilor UV de inalta performanta la scara larga [W. X. Ouyang et al., *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1807672]. De exemplu, atat oxizii metalici binari cu o banda energetica larga cum sunt ZnO [D. Gedamu et al., *Adv. Mater.* 2014, 26, 1541; H. Chang et al., (2018) *Nanoscale Res Lett* 13:413], TiO<sub>2</sub> [K. M. Chahrour et al., *Mater. Lett.* 2019, 248, 161; Y. Xie, et al (2013) *Nanoscale Res Lett* 8:188], SnO<sub>2</sub> [Y. Li, et al., *J. Nanopart. Res.* 2018, 20, 334; Wei T, et al (2013) *Chem Commun* 49:3739–3741], NiO [Y. Zhang, *J Mater Chem C* (2017) 5:12520–12528] si Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [W.Y. Kong, *Adv Mater* (2016) 28:10725], cat si oxizii metalici ternari cum sunt Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> [Y. Dong et al., *Adv. Mater. Technol.* 2018, 3, 1800085], Zn<sub>2</sub>GaO<sub>4</sub> [S.-H. Tsai et al., *Sci. Rep.* 2018, 8, 14056], Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> [X. Han et al., *RSC Adv.* 2019, 9, 1394] au fost de-a lungul timpului intensiv studiat si aplicati in realizarea de fotodetectori UV. Dintre acestia, faza stabila a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a devenit cel mai utilizat material pentru fotodetectorii UV avand banda interzisa ~ 4.9 eV, iar majoritatea cercetatorilor au urmarit imbunatatirea performantelor fotodetectorilor UV prin dezvoltarea heterojonctiunilor formate din doi oxizi metalici diferiti. De exemplu, Zhao si colaboratorii au studiat fotodetectorii de tip "core-shell" pe baza de ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acesta prezentand un grad ridicat de detectie si raspuns datorita efectului acestuia de multiplicare [B. Zhao et al., (2017) *Adv. Funct. Mater* 27:1700264]. Un alt fotodetector UV de inalta performanta de tipul *p-n*, s-a demonstrat a fi cel pe baza de the NiO/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtinut prin metoda "magnetron sputtering" pe substrat transparent de ITO. Rezultatele obtinute au demonstrat o sensibilitate excelenta al acestui

fotodetector la o lungime de unda de 245 nm cu o foarte buna stabilitate [M. Jia et al., *Nanoscale Research Letters* (2020) 15:47].

In ultimii 10 ani, oxizii metalici de tip delafositi pe baza de cupru  $\text{CuBO}_2$  au atras atentia multor cercetatori datorita proprietatilor lor optice, electrice si magnetice excelente. Dintre acesti oxizi,  $\text{CuMnO}_2$  a fost cel mai adesea folosit datorita proprietatilor sale excelente, si anume capacitatea mare de stocare a hidrogenului [S. A. M. Abdel-Hameed et al., *Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 459–465], capacitatea de stocare a oxigenului [X. B. Huang et al., *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12958–12964], caracterizare fotoelectrochimica [Y. Bessekhoud et al., *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6469–6476], supercapacitori [L. Wang et al., *J. Power Sources* 355 (2017) 53–61]. In plus,  $\text{CuMnO}_2$  este un semiconductor de tip  $p$ , ceea ce inseamna ca proprietile sale fotoelectrice pot fi activate de lumina UV cu lungime de unda scurta. Astfel prin combinarea unui oxid de tipul  $p\text{-CuMnO}_2$  cu un alt oxid de tipul  $n$  (de exemplu  $\text{WO}_3$ ), se asteapta ca materialul compozit cu jonctiunea  $p\text{-}n$  sa posede performante fotoelectrochimice mult imbunatatite. S. Velmurugan si colaboratorii au sintetizat pentru prima data, prin metoda de decorare, un nou material nanocompozit, de tipul  $p\text{-}n \text{WO}_3/\text{CuMnO}_2$  pentru detectia antibioticului nitrofurazona prin metode de detectie fotoelectrochimice [S. Velmurugan et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 596 (2021) 108–118]. De asemenea, C. Lazau si colaboratorii au obtinut cu succes heterojonctiunea  $n\text{-}p$  utilizand  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMnO}_2$  prin metoda „layer-by-layer” [C. Lazau et al., *Materials Chemistry and Physics* 272 (2021) 124999]. Pentru a utiliza proprietatile  $\text{CuO}$  in diferite aplicatii, numeroase metode au fost dezvoltate pentru obtinerea diferitelor morfologii ale nanostructurilor de  $\text{CuO}$  care includ evaporarea termica [P. Kasian et al., *Adv. Mat. Res.* 93–94 (2010) 316–319], PLD [H. Faiz, et al., *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 27 (2016) 8197–8205], depunere asistanta in MICROUNDE [J. Zheng et al., *J. Mater. Chem. B* 4 (2016) 1247–1253], solvotermal, hidrotermal, electrodepunere, ETC. In 2021, M. Nicolaescu si colaboratorii au dezvoltat heterojonctiuni de tipul  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMnO}_2$  pentru fabricarea fotodetectorului UV prin metode simple, reproductibile si ieftine urmandu-se doua etape de sinteza: in prima etapa, straturile de  $\text{TiO}_2$  au fost crescute pe folie de titan prin oxidare termica, iar apoi filmele de  $\text{CuMnO}_2$  au fost depuse pe suprafata  $\text{TiO}_2$  prin metoda Dr. Blade [M. Nicolaescu et al., *Coatings* 2021, 11, 1380].

Fotodetectorii de UV cu auto-alimentare au fost tot mai des studiati in ultima perioada datorita capacitatii lor de utilizare fara o sursa de putere externa, avand un timp de raspuns rapid, o capacitate de absorbtie ridicata in domeniul UV, si o sensibilitate si stabilitate

fotochimica ridicata. Fotodectoarele UV auto-alimentate pot fi impartite in doua grupe in functie de modalitatile de conversie a energiei: un tip care contine dispozitive fotoconductoare integrate care pot utiliza energia mecanica sau chimica, iar celalalt tip care exploateaza efectul fotovoltaic (camp electric incorporat) prin homojonctiune, heterojonctiune sau jonctiune Schottky de tipul „p-n”. S. Xu si colaboratorii au fabricat un senzor de pH din nanofire si un senzor de UV din nanofire alimentat de catre un nanogenerator piezoelectric echipat cu un capacitor, dezvoltand un sistem cu autoalimentare bazat in intregime pe nanofire [S. Xu et al., *Nat Nanotechnol* 2010, 5:366]. Un alt grup de cercetatori, Y. Yang si colaboratorii, au raportat obtinerea unui fotodetector de UV cu autoalimentare pe baza de ZnO dopat cu Sb, respectiv Z.M. Bai si colaboratorii au prezentat obtinerea unui fotodetector UV pe baza de ZnO cu matrice de nanofire cu proprietati de autoalimentare [Z.M. Bai et al., *Current Applied Physics* 2013, 13:165]. Y. Xie si colaboratorii, au obtinut cu succes detectoare de UV autoalimentate pe baza de retele de TiO<sub>2</sub> (rutil monocristalin), care au fost crescute direct pe sticla FTO prin metoda hidrotermala la temperaturi scazute [Y. Xie et al., *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:188]. Cu succes au fost obtinute pentru prima data de catre C.-L. Hsu si colaboratorii, fotodetectori si senzori de gaz de dimensiuni nanometrice prin acoperirea p-CuMnO<sub>2</sub> cu nanofire de ZnO. Proprietatile fotodetectorilor au fost mult imbunatatite datorita morfologiei nanostructurilor care au avut capacitatea de a creste imprastierea luminii si de a reduce lumina reflectata [C.-L. Hsu et al., *Journal of Alloys and Compounds* 899 (2022) 163380].

**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 **cu proprietatea de autoalimentare**.

**Inventia se refera** la dezvoltarea unui fotodetector **cu proprietatea de autoalimentare** obtinut prin cuplarea unui semiconductor de tip n pe baza de filme subtiri si transparente de TiO<sub>2</sub> si a unui semiconductor de tip p pe baza de filme subtiri si transparente CuMnO<sub>2</sub>.

**Inventia prezinta urmatoarele avantaje:**

- metodele de obtinere a fotodetectorului sunt ieftine, simple si rapide;
- fotodetectorul obtinut prezinta proprietatea de autoalimentare

**Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:**

Realizarea senzorului de detectie a radiatiilor ultraviolete cu proprietatea de autoalimentare s-a realizat in mai multe etape:

**Etapa 1: Pregatirea suportului de senzor**

Suportul de senzor utilizat a fost sticla de oxid de staniu dopat cu fluor (FTO), care este un oxid metalic conductor transparent, cu o rezistivitate a suprafetei  $\sim 7 \Omega/\text{mp}$ . Astfel, sticla de FTO a fost spalata in baia de ultrasonare, in solutii de alcool etilic, acetona si apa distilata, succesiv. Timpul de ultrasonare pentru fiecare solvent a fost de 30 minute. Uscarea s-a realizat in etuva, la temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , timp de 30 minute. Dupa uscare suportii de senzori au fost curatati, timp de 30 minute, prin ozonare.

**Etapa 2: Depunerea filmelor transparente de  $\text{TiO}_2$  si  $\text{CuMnO}_2$** 

*Primul film*, de  $\text{TiO}_2$ , componenta „*n*” a heterojonctiunii, a fost depus pe FTO prin metoda „*Doctor Blade*”. Astfel, s-a preparat o solutie alcatuita din: 0.3 g pudra de  $\text{TiO}_2$ , 0.3 g etilceluloza, 8 ml alcool etilic absolut și 2 ml  $\alpha$ -terpinol. Pentru o buna omogenizare, solutiya obtinuta a fost tratata in baia de ultrasonare (timp de 20 minute), ulterior a fost plasata in moara cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill). Tratarea in moara cu bile s-a realizat timp 12 ore, la o frecventa de 40 kHz, 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  $\text{TiO}_2$ , obtinuta a fost depusa pe suportul de FTO sub forma de filme subtiri, utilizand metoda „*Doctor Blade*”. Filmele obtinute au fost tratate termic in cuptorul de calcinare la temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , timp de o ora, cu o panta de incalzire de 1 grad pe minut. Produsele obtinute - **FTO- $\text{TiO}_2$**  - au fost pastrate in recipiente bine inchisi.

*Al doilea film*, de  $\text{CuMnO}_2$  (crednerit), componenta „*p*” a heterojonctiunii, a fost depus pe **FTO- $\text{TiO}_2$**  prin metoda "*spin - coating*". Astfel, s-a preparat o solutie alcatuita din: 0.2g  $\text{CuMnO}_2$ , a 0.19g etilceluloza, 7 ml alcool etilic absolut și 2 ml de  $\alpha$ -terpinol. Amestecarea componentelor s-a realizat in baia de ultrasonare, timp de 30 minute. Pentru o buna omogenizare solutiya obtinuta a fost tratata in moara cu bile, timp de 12 ore, la o frecventa de 40 kHz, 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. Depunerea filmelor subtiri de  $\text{CuMnO}_2$  pe **FTO- $\text{TiO}_2$**  s-a realizat prin metoda "*spin - coating*" (WS-400-6NPPB Spin Coater -Laurell Technology Corporation). Initial, s-a preparat proba de  $\text{CuMnO}_2$  prin amestecarea a 0.1 g din



pasta omogenizată cu 1 ml de alcool etilic. Suportul de senzor FTO-TiO<sub>2</sub> a fost plasat în „*spin procesor*” și cu o micropipeta s-a picurat soluția obținută anterior. Depunerea filmului s-a efectuat la o rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde, procesul realizându-se de două ori. Filmele obținute au fost tratate termic în cuptorul de calcinare la temperatura de 250<sup>0</sup>C, timp de o ora. Probele obținute au fost păstrate în recipiente închise ermetic pentru evitarea impurificării.

### **Etapa 3: Realizarea contactelor și a măsurătorilor electrice**

Pentru colectarea de date au fost lipite fire metalice, cu pasta de argint, unul pe suprafața FTO și celălalt pe CuMnO<sub>2</sub>. Pentru realizarea unui contact corect, senzorii au fost tratați termic la 120<sup>0</sup>C, timp de 30 minute, în etuva.

Măsurătorile electrice pentru testarea sensibilității senzorilor au fost realizate utilizând instrumentul model Keithley 2450 SourceMeter SMU. Măsurătorile de tipul curent-tensiune (*I-V*) au fost efectuate pentru demonstrarea comportamentului heterojoncțiunii *n*-TiO<sub>2</sub> / *p*-CuMnO<sub>2</sub> atât în absența (întuneric), cât și în prezența iradierii UV. Măsurătorile au fost efectuate în polarizare directă cu „-”, la zona „*n*” (FTO), și în domeniul de tensiune cuprins între -1 V și 1 V, cu o rată a pasului de 10 mV/s. Caracteristicile de detecție a ultravioletelor au fost evaluate prin înregistrarea curentului în funcție de timp sub iradierea lămpii având lungimea de undă egală cu 365 nm și puterea de 0.1 mW/cm<sup>2</sup>, pentru o perioadă de timp de 20 secunde atât în regim de autoalimentare 0V cât și în regim alimentat cu 1V.

În **figura 1** se poate observa caracterul fotosensibil al joncțiunii *n-p*, în domeniul -1V, +1V, atât după iradierea cu lumina UV cât și în întuneric. Se observă o creștere a curentului și respectiv o scădere a tensiunii de „deschidere” a joncțiunii, acest aspect datorându-se creșterii concentrației purtătorilor de sarcini la interfața joncțiunii din timpul iradierii UV. **Figura 1** prezintă măsurarea *I-V* a senzorului bidimensional heterostructural observându-se o creștere a curentului de 198 nA la 287 nA, acestea fiind în conformitate cu măsurătorile curent-timp prezentate în **Figura 2a**. De asemenea se observă o scădere a tensiunii de „deschidere” de la 0.43 V la 0.24 V, arătând că sub iradiere cu lumina UV se modifică interfața joncțiunii *n-TiO<sub>2</sub>/p-CuMnO<sub>2</sub>*. **Figura 2b** prezintă măsurarea fotocurentului în întuneric pentru modul cu autoalimentare a fost de aproximativ -0.3 nA, iar sub acțiunea luminii UV pentru o perioadă de iradiere de 20 secunde s-a generat un curent de autoalimentare de 14.2 nA.

Sensibilitatea senzorului la 0 V a fost calculată din raportul pornit/oprit ( $I_{UV}/I_{intuneric}$ ) la aproximativ 48.3, valoarea fiind mult mai mare decât pentru senzorul de polarizare de 1 V care este de aproximativ 1.4. Valorile responsibilitatii („responsivity”) au fost calculate folosind formula de mai jos:

$$R = (I_{UV} - I_{intuneric}) / P_{opt} S$$

Unde  $I_{UV}$  este fotocurentul iradierii UV,  $I_{intuneric}$  este curentul inregistrat in absenta (intuneric) iradierii UV,  $P_{opt}$  este puterea optica a lampii de UV, S este aria activa a senzorului ( $2 \text{ cm}^2$ ). Din aceasta ecuatie, valorile de raspuns ale senzorului pe baza de heterojunctiuni oxidice  $\text{TiO}_2/\text{CuMnO}_2$  in modul autoalimentat este de  $2.84 \cdot 10^7 \text{ A W}^{-1} \text{ cm}^2$ , si in modul de polarizare 1V este de  $1.82 \cdot 10^6 \text{ A W}^{-1} \text{ cm}^2$ .

**TITLU**

**SENZORI CU AUTOALIMENTARE PE BAZA DE HETEROJONCTIUNI OXIDICE,  
DE TIPUL FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub>, PENTRU DETECTIA RADIATIILOR  
ULTRAVIOLETE**

**REVENDICARI**

Senzori cu autoalimentare pe baza de heterojonctiuni oxidice de tipul FTO-TiO<sub>2</sub>-CuMnO<sub>2</sub>, **caracterizati prin aceea ca**, sunt constituiti din urmatoarele componente: suportul de senzor care este sticla de **oxid de staniu dopat cu fluor**, filme subtiri de **TiO<sub>2</sub> componenta "n"** a heterostructurii si filme subtiri de **CuMnO<sub>2</sub> componenta "p"** a heterostructurii.

ANEXA 1

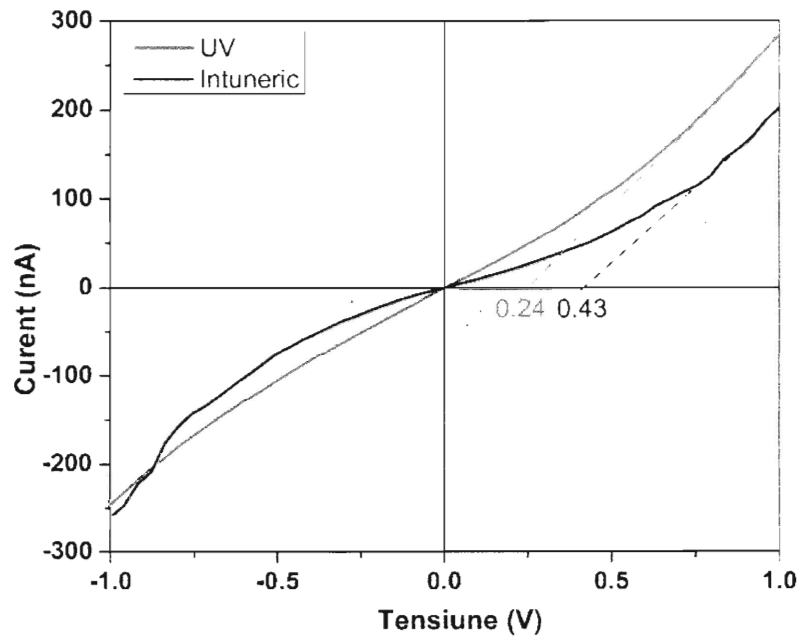


Figura 1. Inregistrarea caracteristicilor curent-tensiune ale heterojonctiunii  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuMnO}_2$  in absenta (intuneric) si in prezenta iradierii UV

ANEXA 1

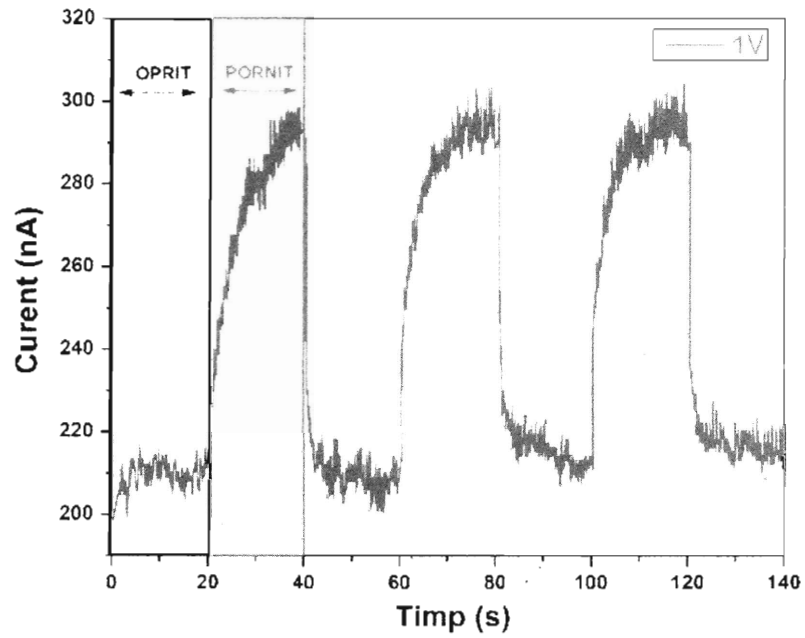


Figura 2a. Răspunsul senzorului la o tensiune de polarizare de 1 V

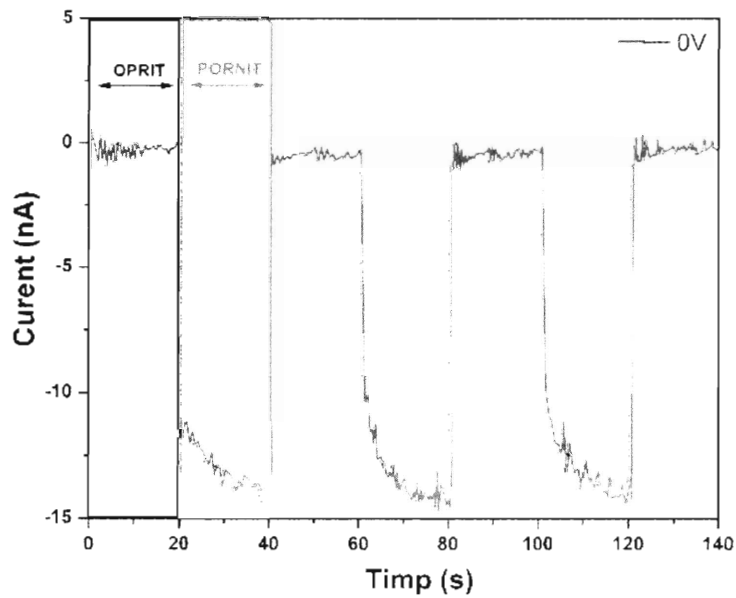


Figura 2b. Proprietățile de foto-răspuns ale senzorilor dependente de timp in modul autoalimentat