

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00422

(22) Data de depozit: 18/07/2022

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• NICOLAESCU MIRCEA,
STR.COSMINULUI NR.36, SC.B, ET.4,
AP.18, TIMIȘOARA, TM, RO;
• ȘERBAN VIOREL-AUREL,
CALEA SEVER BOCIU NR.33, ET.2, AP.6,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• CODREAN COSMIN, STR.BUCUREȘTI
NR.20, SC.C, ET.2, AP.12, TIMIȘOARA, TM,
RO

(54) SENZOR FLEXIBIL PE BAZA DE HETEROJONCȚIUNI
OXIDICE DE TIP N-N PENTRU DETECȚIA COMPUȘILOR
ORGANICI VOLATILI ȘI PROCEDEU DE FABRICAȚIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor flexibil pe bază de heterojoncțiuni oxidice de tipul n - n pentru detecția compușilor volatili organici pe un substrat sub formă de bandă metalică amorfă pe bază de Fe și la un procedeu de fabricare a acestuia. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un substrat (1) flexibil sub formă de bandă de aliaj metalic cu structură amorfă din familia $Fe_xB_ySi_z$ utilizat ca și electrod cu suprafața (2) sub formă de textură microporoasă, pe care se depune prin creștere termică un strat (3) de oxid de Fe de tip n, cu bandă interzisă între 2,1...2,5 eV, peste care se depune un strat (4) de oxid de Ti, de tip n cu bandă interzisă între 3,2...3,5 eV, iar semnalul electric furnizat de cele două straturi este preluat prin două contacte (6) din fir de Ag lipite pe suprafața stratului (4) de TiO_2 , respectiv pe suprafața stratului (2) mezoporos. Procedeu de fabricație conform invenției are următoarele etape:

1) obținerea de benzi (1) metalice cu structură amorfă cu grosimi cuprinse între 25...30 μm și lățimea > 40 mm, din aliaj $Fe_{73}B_{15}Si_{10}Nb_{1,5}$ topit și proiectat rapid, printr-o fantă îngustă de lățime convenabilă, pe o rolă de Cu în mișcare de rotație,

2) semifabricatele de dimensiuni 20 x 30 mm sunt curățate, uscate și introduse într-o soluție de acid fluorhidric cu concentrația 0,5 M HF, timp de 2 ore la temperatură ambiantă, care atacă suprafața benzii și îi conferă acesteia o textură (2) nanoporoasă,

3) bucățile de bandă sunt introduse într-un cuptor de tratament termic încălzit cu o viteză de 30°C/min. și menținute la o temperatură de 180°C timp de 2 ore, apoi răcite lent odată cu cuptorul, astfel încât în urma acestui tratament termic, pe suprafața (2) nanoporoasă a benzii de material metalic amorf să se obțină un strat (3) uniform de oxid de fier Fe_2O_3

Revendicări: 2
Figuri: 2

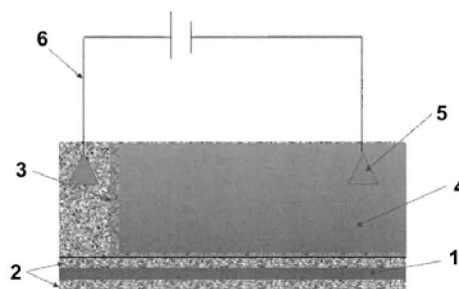


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00422
Data depozit	18-07-2022

14

**Senzor flexibil pe baza de heterojonctiuni oxidice de tip n-n
pentru detecția compusilor organici volatili și procedeu de fabricație**

Invenția se refera la un senzor flexibil, bazat pe heterojonctiuni oxidice de tipul n-n pentru detectia compusilor volatili organici pe un substrat sub forma de banda metalica amorfa pe baza de fier și la procedeul de fabricare a unui astfel de senzor.

Senzori pe baza de heterojonctiuni oxidice datorita sensibilității lor crescute la temperatura ambianta reprezintă, un mijloc de detecție eficient al compușilor organici volatili (COV).

Compuși organici volatili sunt substanțe chimice organice care sunt prezente în faza gazoasa la temperatura ambianta și pot fi atât naturali cât și artificiali. Deși compuși organici volatili nu sunt de regula toxici, o expunere pe termen lung chiar și la o concentrație scăzuta poate cauza efecte adverse asupra sănătății astfel încât o serie de organizații precum Institutul Național de Sănătate și Siguranță Ocupațională (NIOSH), Agenția pentru Protecția Mediului (EPA) și Agenția Europeană pentru Securitate și Sănătate în Muncă (EU-OSHA) recomandă monitorizarea acestora și au stabilit direcții clare pentru a limita expunerea la COV la locul de muncă (Anonymous 2000, Anonymous 2006/1, Anonymous 2006/2, Anonymous 2013).

În ultimi ani, datorita minimizării dimensiunii dispozitivelor electronice de procesare a datelor, se tinde spre înlocuirea senzorilor rigizi cu senzori care prezinta flexibilitate și se pot atașa sau integra în obiecte vestimentare (Gong and Cheng 2017, Fioravanti and Carotta 2020).

Senzorii pe bază de semiconductori oxidici ofera o multime de avantaje, precum: cost de fabricare scazut, disponibilitate de nanomateriale cu sensibilitate ridicată, simplitate și fiabilitate în aplicații practice și, mai ales, sensibilitate la o gama largă de gaze oxidante și/sau reducătoare cu potențial toxic pentru personalul ce desfășoară activități în mediul monitorizat. Materiale oxidice frecvent folosite în aplicații de detecție, care oferă conductivitate de tip n, sunt TiO_2 (Malallah Rzaij and Mohsen Abass 2020), SnO_2 (Das and Jayaraman 2014), ZnO (Kumar, Al-Dossary et al. 2015) și în ultimul timp și Fe_2O_3 (Balouria, Kumar et al. 2013).

Pragul de sensibilitate al senzorului este desigur un criteriu de performanță și pentru a crește sensibilitatea răspunsului modulului senzitiv la detectarea diverselor noxe s-a propus punerea în contact a doi oxizi cu benzi interzise diferite rezultatul fiind un nou tip de senzor bazat pe heterojonctiuni oxidice (Deng, Yu et al. 2013). În funcție de tipul oxidului folosit și de modul

de amplasare în modulul senzitiv, heterojoncțiunile pot fi de tip n-n (Deng, Yu et al. 2013), n-p (Maziarz 2019) sau p-n (Dey, Nag et al. 2020), p-p (Lupan, Cretu et al. 2016).

Principiul de funcționare al unui astfel de senzor oxidic se bazează pe contactul elementului activ cu produsul chimic în stare gazoasă și adsorbția acestuia pe suprafața de contact. Există două tipuri de absorbție: absorbția fizică și absorbția chimică sau chemosorbția (Rajkumar and Kumar 2019).

La semiconductorii de tip n, la suprafața de contact cu gazul se formează un strat de epuizare a electronilor cu rezistența mai mare decât cea a straturilor interne. Prin punerea în contact a doi semiconductori de tip n, în heterojoncțiunea formată crește sensibilitatea senzorului datorită migrării electronilor de la un semiconductor la altul situație care stimulează adsorbția la suprafață. (Deng, Yu et al. 2013)

În prezent numeroase cercetări s-au îndreptat spre realizarea de module senzitive pentru detecția compușilor organici volatili, heterojoncțiunilor oxidice de tipul n-n folosind dioxidul de titan (TiO_2) cu diverși oxizi precum SnO_2 (Wen and Tian-mo 2010) și ZnO (Deng, Yu et al. 2013).

Senzorii bazați pe heterojoncțiuni oxidice $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ au fost studiați de colective de cercetători atât pentru detecția compușilor organici volatili cât și pentru detecția vaporilor organici și anorganici dar soluțiile tehnice cunoscute se referă la senzori rigizi și fără detalii tehnice care să vizeze amplificarea adsorbției (Lou, Li et al. 2013, Mei, Zhou et al. 2020).

Datorită lipsei structurii cristaline și implicit a limitelor intergranulare, benzile metalice cu structura amorfă oferă posibilitatea de a se obține pe suprafața lor un strat de oxid continuu. Pentru a crește suprafața de contact cât și pentru obținerea unui strat de oxid nanoporos se folosește un proces de dealiere chimică, denumit „dealloying”, care are la bază eliminarea selectivă a unuia sau mai multor constituenți chimici din componența aliajului (McCue, Benn et al. 2016). După procesarea prin procedeul „dealloying”, benzi metalice amorfe sunt folosite pentru diferite aplicații electrochimice: baterii (Liu, Wang et al. 2017), supercapacitatori (Zheng, Zhao et al. 2019), catalizatori (Wang, Pan et al. 2018) sau senzori pentru detecția glucozei (Zhu, Xia et al. 2019).

Soluția tehnică prezentată în brevetul CN108535337A-2018 se referă la un procedeu de realizare a unui senzor flexibil pentru detecția compușilor organici volatili bazat pe heterojoncțiuni oxidice între oxidul de staniu (SnO_2) și oxidul de galiu (Ga_2O_3).

Brevetul CN108982600A-2018 se referă la un procedeu de realizare a unui senzor flexibil pentru detecția compușilor organici volatili folosind o heterojoncțiune între ZnGa_2O_4 și oxidul

ju

de galiu (Ga_2O_3), pe un substrat din fibra de sticlă. Desigur flexibilitatea senzorului este destul de redusă, limitată de capacitatea limitată de deformare a materialul folosit ca substrat.

Problema tehnica pe care o rezolva invenția este de realizare a unui senzor flexibil, bazat pe heterojonctiuni oxidice de tipul n-n pentru detecția compusilor volatili organici, astfel alcătuit încât migrarea electronilor între straturile semiconductoare stimulează adsorbției la suprafața de contact cu produsului chimic de detectat și îmbunătățește performanțele senzorului prin scăderea pragului de sensibilitate și de a stabili detalii tehnice pentru fabricarea acestui senzor. Soluțiile propuse pentru rezolvarea problemei tehnice sunt:

- utilizarea benziilor cu structura amorfe atat ca substrat flexibil nanoporos precum și ca electrod.
- creșterea prin oxidare directă la temperatura joasă a semiconductorului oxidic de Fe_2O_3 cu o foarte bună fixare pe substrat.
- sporirea sensibilității senzorului prin depunerea dioxidului de titan (TiO_2) și obținerea implicită a unei heterojonctiuni n-n.

Avantajele aplicării soluțiilor inovatoare propuse conform invenției:

- datorita flexibilitatii modulului senzitiv acesti senzori se pot utiliza într-o gama de aplicații posibile precum integrarea acestora în haine inteligente purtate de persoanele care lucrează în mediu periculos;
- datorita structurii amorfe a benzii metalice și implicit a lipsei limitelor intergranulare specifice aliajelor cristaline se obține un strat de oxid continuu pe toata suprafața activă a senzorului;
- tehnologia de fabricație propusă are ca rezultat creșterea suprafeței de contact cu stratul de dioxid de titan datorită nanoporozitatii oxidului de fier crescut pe suprafața benzi metalice amorfe, astfel încât randamentului senzorului este îmbunătățit;
- costul de fabricație a senzorului este relativ scăzut și procedeul aplicat oferă posibilitatea obținerii în flux continuu, în condiții de productivitate ridicată;
- pentru fabricarea senzorului propus conform invenției nu ar fi nevoie de instalatii complicate, specializate și costisitoare;
- prezinta sensibilitate ridicata la detectarea de compusi organici volatili la temperatura ambianta, datorită punerii în contact a doi oxizi de tip n având ca purtatorii majoritari de sarcină electronii, astfel încât, datorită electronilor care migrează de la un oxid la altul, se faciliteaza adsorbția substanței de detectat pe suprafața activă a senzorului.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției referitor la structura și modul de obținere a unui senzor flexibil pe baza de heterojonctiuni oxidice construit pe benzi nanoporoase hibride amorf-oxid, în legătură cu figuri care reprezintă:

- figura 1, Schema de principiu a modulului senzitiv flexibil, în care: 1-banda amorfă fără porozități, 2-zone nanoporoase, 3-strat oxid Fe_2O_3 , 4-strat oxid TiO_2 , 5-pasta de argint pentru lipit contacte, 6- fir de argint, contact,
- figura 2, Imagini SEM a straturilor modulului senzitiv flexibil, în care: (A) strat nanoporos , (B) oxid de fier crescut prin oxidare termica, (C) strat de oxid de titan depus prin procedeul “doctor blade”,
- figura 3, Rezultate ale măsurărilor parametrilor electrici ai heterojonctiuni n-n: A - în atmosfera ambiantă, B - în aer cu 500 ppt acetona, C - în aer cu 500 ppm alcool etilic absolut,
- figura 4, senzor flexibil pe baza de heterojonctiuni oxidice conform invenției (figura 4).

Senzor flexibil pe baza de heterojonctiuni oxidice de tip n-n pentru detectia compusilor organici volatili este compus (Figura 1) dintr-un substrat flexibil sub formă de bandă , **1**, de aliaj metalic cu structura amorfă, din familia $\text{Fe}_x\text{B}_y\text{Si}_z$ utilizat ca si electrod. Acest substrat este prelucrat astfel încât se obține o textură microporoasă, **2**, a suprafețelor. Pe acest substrat se depune prin creștere termică un strat de oxid de fier de tip n, **3**, cu banda interzisă între 2.1 eV și 2.5 eV peste care se depune apoi un strat de oxid de titan, **4**, de tip n cu bandă interzisă între 3.2 eV și 3.5 eV astfel încât modul de fabricare, succesiunea jonctiunilor oxidice n-n și interacțiunea dintre acestea sporește sensibilitatea senzorului prin scaderea pragului de detecție a compușilor volatili la temperatura ambianta. Semnalul electric furnizat de senzor este preluat prin două contacte, **6**, lipite pe suprafața pe suprafața stratului de dioxid de titan, **4**, respectiv pe suprafața stratului microporos **2**.

Senzorul flexibil pe baza de heterojonctiuni oxidice de tip n-n pentru detecția compușilor organici volatili poate fi obținut prin aplicarea unui procedeu de fabricație în care se respectă succesiunea operațiunilor și recomandările tehnologice pentru următoarele faze:

1. Obținerea benzilor metalice, **1**, din aliaj $\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}\text{Nb}_{1.5}$ cu structura amorfă
 - a) Se cântăresc 3 grame de aliaj FeBSiNb folosind balanța ;
 - b) Se creează o pastilă de aliaj primar prin topirea cu inductie electromagnetice ;

- c) Pastila de aliaj primar se plasează într-un tub de cuarț care prezintă la capăt o duză cu o fantă de 0.1 x 20 mm și se încălzește până la topire (valoare aproximativă a temperaturii: 1500° C) cu ajutorul unui inductor.
- d) După topire, datorită unei superpresiuni de argon aplicate în interiorul tubului de cuarț, aliajul topit este ejectat prin fantă pe o rolă de cupru aflată în mișcare continuă de rotație, se răcește rapid în contact cu aceasta astfel obținându-se benzi din aliaj cu structură amorfă, cu grosimi de 25-30 μm și lungimi de câțiva metri. Valoarea suprapresiunii în tubul de cuarț se reglează astfel încât lățimea benzii depuse să fie de cel puțin 40 mm.
- e) Banda astfel obținută se debitează la dimensiuni necesare pentru senzor (exemplu: 30 x 20 mm) și vor fi folosite ca substrat, **1**.
2. Obținerea unei texturi nanoporoase pe suprafața benzii din aliaj metalic amorf astfel:
- a) Bucățile debitate din bandă vor fi introduse în apă distilată într-o baie de curățare cu ultrasunete (exemplu: instalatia VWR Ultrasonic Cleaners) și vor fi ultrasonate timp de 30 de minute. De pe bandă sunt îndepărtate impuritățile și particulele detașabile;
- b) Se lasă la uscat, în aer liber și la temperatura ambiantă timp de 15 minute;
- c) Bucățile de bandă, ultrasonate și uscate, se introduc într-o soluție de concentrație 0.5 M HF (acid fluorhidric) timp de 2 ore la temperatura ambiantă. Acidul atacă suprafața benzii care capătă o textură nanoporoasă, **2**, ce permite o mai bună ancorare a oxidului ce trebuie depus în etapa următoare;
- d) Se scoate banda și se spală din abundență cu apa distilată, apoi este uscată în vacuum timp de 2 ore la o temperatură de 80° C.
3. Obținerea unui strat de oxid de fier Fe₂O₃ continuu, **3**, nanoporos, pe suprafața benzii, Figura 2b
- a. Bucățile de bandă, ultrasonate, uscate și atacate chimic la suprafață, sunt introduse într-un cuptor de tratament termic (exemplu: Memmert UF 55) la o temperatură de 180°C, timp de 2 ore, cu o viteză de creștere a temperaturii de 30°C/minut. Pe suprafața nanoporoasă a benzii de material metalic amorf se obține un strat uniform de oxid de fier Fe₂O₃;
- b. Benzile rămân în cuptorul deconectat (oprit) și se răcesc lent odată cu acesta, până la temperatura ambiantă.
4. Depunerea dioxidului de titan, **4**, peste stratul de oxid de fier
- a. Pastă de dioxid de titan, TiO₂, (exemplu: pasta cu denumirea comercială DN-EP03 de la firma Dyenamo) având dimensiunea particulelor de 18-20 nm, este ultrasonată timp de 30 min pentru omogenizare.

JM

- b. Aceasta se depune un strat subțire pe suprafața benzii pregătite conform etapelor anterior menționate utilizând tehnica „doctor blade” ;
 - c. Banda cu strat de dioxid de titan depus pe suprafață este tratată termic (sinterizare) în cuptor (exemplu: SNOL 8,2/1100) : la o temperatura de 350°C, menținut timp de 1 ora și având o viteză de creștere a temperaturii de 2°C/min.
5. Benzile astfel tratate rămân în cuptorul deconectat unde se răcesc odată cu acesta (cu panta naturală de răcire a cuptorului) până la temperatura ambientală de aprox. 20 °C. Contactele 6, din fir de argint de puritate 99.99 %, sunt necesare pentru a colecta și folosi semnalul electric dat de senzor și sunt lipite pe suprafața statului de oxid de fier și pe suprafața stratului de dioxid de titan folosind s-a folosit pasta de lipit cu argint (exemplu: pastă Silberleitlack).

Senzori flexibili pe baza de heterojoncțiuni oxidice de tip n-n fabricați după procedura conform invenției au fost testați în condiții de laborator, prin măsurători electrochimice care au vizat:

- a. verificarea rezultatului electric (curent-tensiune), pentru confirmarea caracterului de joncțiune al senzorului atât în atmosferă ambientală cât și în contact cu gazele țintă. S-a folosit un aparatul Keithley 2450 SourceMeter SMU instruments, testând heterojoncțiunea de tip n-n, Fe₂O₃ și TiO₂. Măsurătorile au fost realizate în polarizare directă cu „+” pe componenta de oxid de fier și „-” pe componenta din dioxid de titan. Caracterul de heterojoncțiune a fost evidențiat cel mai bine în cazul măsurărilor între -10V și +10V la un increment de 10mV/secunda. Curba caracteristică a unei diode, a heterojoncțiunii de tip „n – n” Fe₂O₃/TiO₂ în mediu ambiant este prezentată în figura 3a .
- b. Pentru a se verifica sensibilitatea și utilitatea senzorului pentru detecția compușilor volatili organici, folosind metoda de testare descrisă mai sus, într-o camera de testare etanșă s-au introdus 100 ppm acetonă în aer se așteaptă 10 min pentru omogenizarea volumului camerei și apoi se măsoară răspunsul electric al senzorului. Curba curent-tensiune (curba IV) oferă informații despre răspunsul senzorului atât în atmosferă ambiantă (figura 3a) cât și după expunerea la acetonă prin modificarea parametrilor joncțiunii, figura 3b.
- c. Modulul senzitiv a fost testat și în contact cu 100 ppm alcool etilic absolut în aer folosind metoda de testare de mai sus, curba IV, de răspuns, fiind prezentată în figura 3c.

În figura 3 se poate observa o modificare considerabilă a curenților după introducerea în încăperea a compușilor organici volatili (alcool și acetona), înregistrându-se o scădere de peste 10 ori a curenților când vapori de COV ating suprafața senzorilor. Acest fapt este datorat

scăderi straturilor de epuizare de electroni din suprafața și implicit creșterea zonei de interfață a joncțiunii n-n realizată. De asemenea tensiunea de „deschidere” a joncțiunii se modifică datorită creșterii concentrației purtătorilor de sarcini la interfața joncțiunii generați de compuși volatili oxidat. O mai mare creștere a tensiunii de „deschidere” a joncțiunii se observă în cazul prezenței în camera de testare a vaporilor de acetonă (figura 3c), această situație oferind o modalitate eficientă și necostisitoare pentru controlul selectivității compușilor organici volatili.



Bibliografie

1. Anonymous (2000). "COMMISSION DIRECTIVE 2000/39/EC of 8 June 2000;
2. Anonymous (2006/1). "COMMISSION DIRECTIVE 2006/15/EC." Official Journal of European Communities 2006 L38/36–L38/39 ([accessed 9.11.2020]);
3. Anonymous (2006/2). "Technology Transfer Network, Air Toxics;
4. Anonymous (2013). "The original list of hazardous air pollutants by EPA Agency." <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> [accessed 9.11.2020];
5. Benzene as pollutant." <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants> [accessed 9.11.2020];
6. Official Journal of the European Communities L 142/47([accessed 9.11.2020]);
7. Balouria, V., A. Kumar, S. Samanta, A. Singh, A. K. Debnath, A. Mahajan, R. K. Bedi, D. K. Aswal and S. K. Gupta (2013). "Nano-crystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S." Sensors and Actuators B: Chemical **181**: 471-478;
8. Das, S. and V. Jayaraman (2014). "SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors." Progress in Materials Science **66**: 112-255;
9. Deng, J., B. Yu, Z. Lou, L. Wang, R. Wang and T. Zhang (2013). "Facile synthesis and enhanced ethanol sensing properties of the brush-like ZnO–TiO₂ heterojunctions nanofibers." Sensors and Actuators B: Chemical **184**: 21-26;
10. Dey, S., S. Nag, S. Santra, S. K. Ray and P. K. Guha (2020). "Voltage-controlled NiO/ZnO p–n heterojunction diode: a new approach towards selective VOC sensing." Microsystems & Nanoengineering **6**(1);
11. Fioravanti, A. and M. C. Carotta (2020). "Year 2020: A Snapshot of the Last Progress in Flexible Printed Gas Sensors." Applied Sciences **10**(5);
12. Gong, S. and W. Cheng (2017). "One-Dimensional Nanomaterials for Soft Electronics." Advanced Electronic Materials **3**(3);
13. Kumar, R., O. Al-Dossary, G. Kumar and A. Umar (2015). "Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review." Nanomicro Lett **7**(2): 97-120;
14. Liu, H., X. Wang, J. Wang, H. Xu, W. Yu, X. Dong, H. Zhang and L. Wang (2017). "High electrochemical performance of nanoporous Fe₃O₄/CuO/Cu composites synthesized by dealloying Al-Cu-Fe quasicrystal." Journal of Alloys and Compounds **729**: 360-369;
15. Lou, Z., F. Li, J. Deng, L. Wang and T. Zhang (2013). "Branch-like hierarchical heterostructure (alpha-Fe₂O₃/TiO₂): a novel sensing material for trimethylamine gas sensor." ACS Appl Mater Interfaces **5**(23): 12310-12316;

Ju

16. Lupan, O., V. Cretu, V. Postica, O. Polonskyi, N. Ababii, F. Schütt, V. Kaidas, F. Faupel and R. Adelung (2016). "Non-planar nanoscale p–p heterojunctions formation in Zn Cu₁O nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors." Sensors and Actuators B: Chemical **230**: 832-843;
17. Malallah Rzajj, J. and A. Mohsen Abass (2020). "Review on: TiO₂ Thin Film as a Metal Oxide Gas Sensor." Journal of Chemical Reviews **2**(2): 114-121;
18. Maziarz, W. (2019). "TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors." Applied Surface Science **480**: 361-370;
19. McCue, I., E. Benn, B. Gaskey and J. Erlebacher (2016). "Dealloying and Dealloyed Materials." Annual Review of Materials Research **46**(1): 263-286;
20. Mei, H., S. Zhou, M. Lu, Y. Zhao and L. Cheng (2020). "Construction of pine-branch-like α -Fe₂O₃/TiO₂ hierarchical heterostructure for gas sensing." Ceramics International **46**(11): 18675-18682;
21. Rajkumar, K. and R. T. R. Kumar (2019). Gas Sensors Based on Two-Dimensional Materials and Its Mechanisms. Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials: 205-258;
22. Wang, N., Y. Pan and S. Wu (2018). "Relationship between dealloying conditions and coarsening behaviors of nanoporous copper fabricated by dealloying Cu-Ce metallic glasses." Journal of Materials Science & Technology **34**(7): 1162-1171;
23. Wen, Z. and L. Tian-mo (2010). "Gas-sensing properties of SnO₂–TiO₂-based sensor for volatile organic compound gas and its sensing mechanism." Physica B: Condensed Matter **405**(5): 1345-1348;
24. Zheng, D., F. Zhao, Y. Li, C. Qin, J. Zhu, Q. Hu, Z. Wang and A. Inoue (2019). "Flexible NiO micro-rods/nanoporous Ni/metallic glass electrode with sandwich structure for high performance supercapacitors." Electrochimica Acta **297**: 767-777.
25. Zhu, D., C. Xia, Z. Yang, X. Wang, T. Yang, C. Liang, F. Yin and Q. Li (2019). "Fabrication of non-enzyme glucose sensor via dealloying amorphous Zr-Cu alloy and anodic oxidation." Materials Letters **245**: 49-52.

JW

Revendicări

1. Senzor flexibil pe baza de heterojonctiuni oxidice de tip n-n pentru detecția compușilor organici volatili **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-un substrat flexibil sub formă de bandă (1), de aliaj metalic cu structura amorfă din familia $Fe_xB_ySi_z$, utilizat ca și electrod, a cărui suprafață este prelucrată astfel încât se obține o textură microporoasă (2) pe care se depune prin creștere termică un strat de oxid de fier de tip n, (3), cu banda interzisă între 2.1 eV și 2.5 eV, peste care se depune apoi un strat de oxid de titan, (4), de tip n cu bandă interzisă între 3.2 eV și 3.5 eV, iar semnalul electric furnizat de cele două straturi electrice active ale heterojonctiunii n-n în contact cu mediul gazos încărcat cu compuși organici volatili este preluat prin două contacte din fir de argint, (6), lipite pe suprafața pe suprafața stratului de dioxid de titan, (4), respectiv pe suprafața statului microporos (2).
2. Procedeu de fabricație pentru senzorul flexibil pentru detecția compușilor organici volatili conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea unei structurii stratificate care formează heterojonctiuni oxidice de tip n-n cu sensibilitate sporită pentru detecția compușilor organici volatili la temperatură ambiantă, se procedează astfel:
 - etapa 1: se obțin benzi metalice cu structura amorfă, (1), cu grosimi de 25-30 μm și lățimea de cel puțin 40 mm, din aliaj $Fe_{73.5}B_{15}Si_{10}Nb_{1.5}$ topit, proiectat printr-o fantă îngustă și de lățime potrivită și răcit rapid pe o rolă de cupru în mișcare de rotație;
 - etapa 2: semifabricate de dimensiuni dorite pentru senzorul flexibil (exemplu: 20 x 30 mm) sunt curățate, uscate și introduse într-o soluție de concentrație 0.5 M HF (acid fluorhidric) timp de 2 ore la temperatura ambiantă care atacă suprafața benzii și îi conferă acesteia o textură nanoporoasă, (2), care permite o mai bună ancorare a oxidului ce trebuie depus în etapa următoare;
 - etapa 3: bucățile de bandă astfel pregătite sunt introduse într-un cuptor de tratament termic, încălzite cu o viteză de creștere a temperaturii de 30°C/minut și menținute la o temperatura de 180°C timp de 2 ore și apoi răcite lent, odată cu cuptorul, astfel încât în urma acestui tratament termic, pe suprafața nanoporoasă, (2), a benzii de material metalic amorf se obține un strat uniform, (3), de oxid de fier Fe_2O_3 .

- etapa 4: Pe suprafața ultimului strat, (3), de oxid de fier Fe_2O_3 , se depune prin tehnica „doctor blade” pastă de dioxid de titan, TiO_2 omogenizată prin ultrasonare și semifabricatele astfel preparate sunt supuse unui tratament termic în cuptor, cu o viteză de creștere a temperaturii de $2^\circ\text{C}/\text{minut}$ până la temperatura de 350°C , menținere timp de o oră la această temperatură și răcire lentă în cuptorul deconectat de la energie până la temperatura ambiantă;
- etapa 5: senzorului i se atașează contactele (6), din fir de argint de puritate 99.99 %, necesare pentru a colecta și folosi semnalul electric dat de senzor, care sunt lipite pe suprafața statului de oxid de fier și pe suprafața stratului metalic microporos folosind pasta de lipit cu argint.

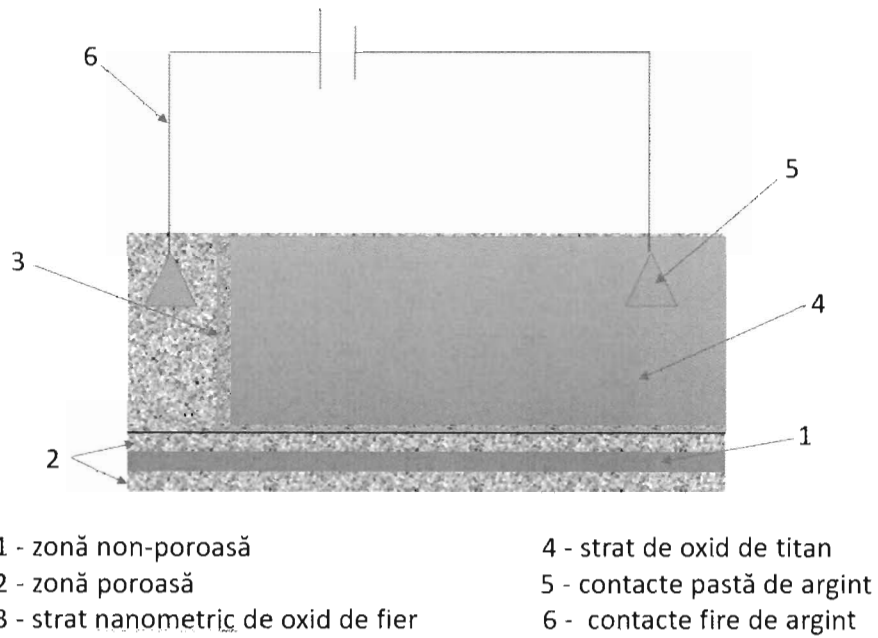


Figura 1. Schema construcție senzor flexibil

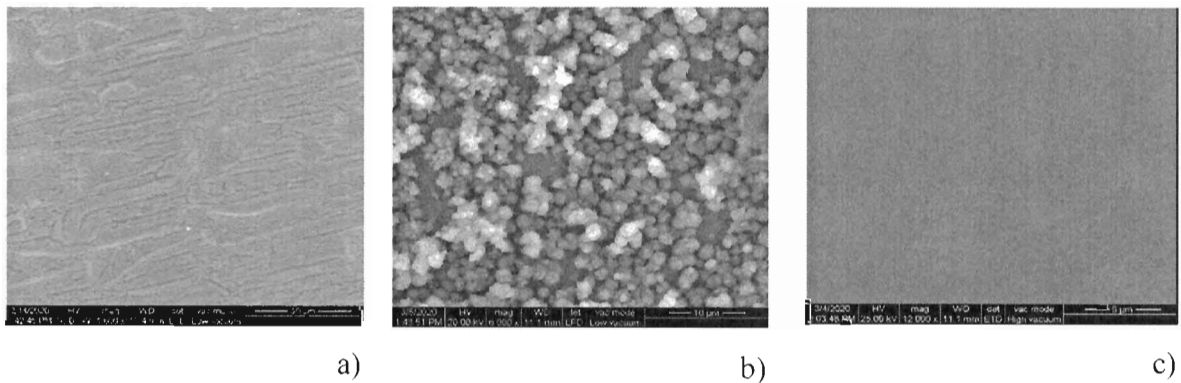


Figura 2. Imagini SEM straturi senzor flexibil. a) zona nano si micro poroasa, b) strat semiconductor oxidic de Fe_2O_3 , c) strat semiconductor oxidic de TiO_2 .



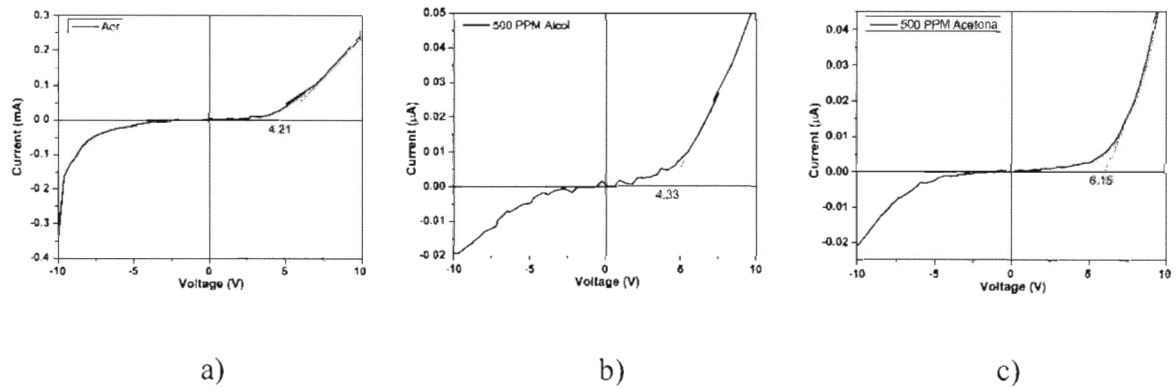


Figura 3. Măsurători curent-tensiune (IV) senzor.

a) in aer, b) 500 PPM alcool in aer, c) 500 PPM acetona in aer

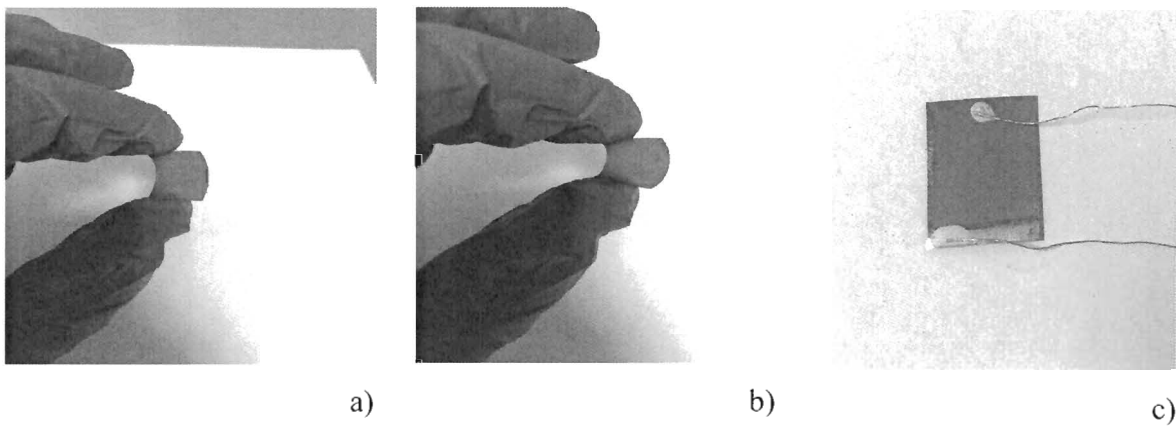


Figura 4. Imagini senzor flexibil.

a,b) Demonstrare flexibilitate senzor, c) senzor pe care s-a lipit contacte.