

DEZVOLTAREA DE MATERIALE HETEROSTRUCTURALE PENTRU APLICAȚII ÎN SENZORISTICĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Mircea Daniel Nicolaescu

| | |
|------------------------|--|
| Președintele comisiei: | Prof.univ.dr.in. Corneliu Marius Crăciunescu |
| Conducător științific: | Prof.univ.dr.ing. Viorel Aurel Șerban |
| Referenți științifici: | Prof.univ.dr. Florin Miculescu Conf.dr.fiz Mădalin Bunoiu Prof.univ.dr.ing. Ion Mitelea |

Ziua susținerii tezei: 23.10.2023

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|---|
| 1. Automatică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 2. Chimie | 12. Ingineria Sistemelor |
| 3. Energetică | 13. Inginerie Energetică |
| 4. Inginerie Chimică | 14. Calculatoare și Tehnologia Informației |
| 5. Inginerie Civilă | 15. Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | 16. Inginerie și Management |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 17. Arhitectură |
| 8. Inginerie Industrială | 18. Inginerie Civilă și Instalații |
| 9. Inginerie mecanică | 19. Inginerie Electronică, Telecomunicații și Tehnologii Informaționale |
| 10. Știința Calculatoarelor | |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2021

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300223 Timișoara, Bd. Vasile Pârvan 2B
Tel./fax 0256 404677
e-mail: editura@upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pentru obținerea titlului de doctor în științe și este rezultatul unei munci în echipă pe care am desfășurat-o în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației al Universității Politehnica Timișoara și în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (INCEMC Timișoara).

Vreau să-i mulțumesc conducătorului de doctorat **Prof. univ. dr. ing. Viorel Aurel Șerban** pentru încrederea, sprijinul și îndrumarea acordată pe toată durata stagiului doctoral, și mai ales pentru efortul și dedicarea în corectarea tezei de doctorat într-o perioadă mai dificilă. Îi doresc multă sănătate și fericire.

În toată această perioadă m-am bucurat, și doresc să cred că mă voi bucura în continuare, de sprijinul profesional al doamnei **CSI dr. Carmen Lăzău**, căreia, prin aceste cuvinte doresc să îi aduc sincere mulțumiri atât pentru coordonarea științifică cât și pentru încrederea acordată pe toată această perioadă, dar cu precădere mai ales în perioada incipientă a carierei mele în cercetare, când a avut mai multă încredere în capacitățile mele decât mine.

Totodată deosebite mulțumiri datorez membrilor din cadrul Comisiei de îndrumare, cu precădere domnului **Conf. dr. ing. Cosmin Codrean** pentru susținerea, sfaturile și colaborarea profesională oferite pe parcursul elaborării acestei teze.

Doresc, să mulțumesc colegilor mei din cadrul INCEMC Timișoara mai ales doamnelor **CSII Corina Orha** și **CSII Cornelia Bandaș** pentru sprijinul în dezvoltarea mea profesională. De asemenea mulțumesc doamnei **CSIII Maria Poienar**, pentru sintezele materialului CuMnO_2 , care a făcut posibile cercetările din cadrul acestei teze.

Nu în ultimul rând, alese gânduri de recunoștință și mulțumire doresc să le adresez părinților mei, pentru sacrificiile făcute astfel încât să pot să ajung în punctul acesta. De asemenea vreau să mulțumesc prietenei mele pentru sprijinul acordat atât profesional cât și moral.

Timișoara, August 2023

Nicolaescu Mircea Daniel

NICOLAESCU, Mircea Daniel

Dezvoltarea de materiale heterostructurale pentru aplicații în senzorială

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2023, 197 pagini, 122 figuri, 11 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: materiale semiconductoare oxidice, heterostructuri, heterojoncțiuni, substrat metalic, detecția de CO₂, detecția de UV

Rezumat:

În contextul avansului societății și al dezvoltării tehnologiei moderne, problema poluării aerului a devenit o preocupare tot mai mare, având implicații semnificative asupra mediului înconjurător și sănătății populației globale. Astfel un interes remarcabil îl reprezintă tehnologiile de detecție și monitorizare a mediului atât în asigurarea protecției cât și al securității umane.

Materialele nanostructurate ca și semiconductori oxidici oferă numeroase avantaje în dezvoltarea senzorilor eficienți din punct de vedere al sensibilității și a costului de producție. În prezent, există numeroase eforturi de cercetare dedicate dezvoltării și îmbunătățirii diferitelor tipuri de oxizi pentru utilizarea lor în domeniul senzorilor. Unul dintre abordările utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților senzitive constă în combinarea semiconductoarelor oxidice diferiți pentru a crea heterostructuri oxidice, deschizând astfel calea către un nou tip de senzor. Acest nou tip de senzor bazat pe heterostructuri oxidice prezintă potențialul de a oferi performanțe superioare și caracteristici unice în detecția și măsurarea diferitelor substanțe.

Scopul acestei teze îl reprezintă obținerea, prin procedee cost-energetic eficiente, a peliculelor nanostructurate 1D, 2D și 3D, și integrarea lor în module heterojoncționale pentru detecția CO₂ și a radiației UV. Acest scop a implicat analiza fizico-chimică, morfo-structurală și caracterizarea proprietăților straturilor heterostructurale, inclusiv capacitățile lor de detecție și influența factorilor precum temperatura de operare asupra sensibilității senzorilor de CO₂, precum și investigarea vitezei de răspuns și recuperare a senzorilor de UV. Analiza și înțelegerea mecanismelor de obținere și funcționare a dispozitivelor au fost, de asemenea, scopul acestei teze.

CUPRINS

| | |
|---|----|
| NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME..... | 1 |
| LISTA DE TABELE | 2 |
| LISTA DE FIGURI | 3 |
| INTRODUCERE..... | 8 |
| CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL..... | 11 |
| 1.1. Semiconductori oxidici. Considerații generale..... | 11 |
| 1.2. Senzori bazați pe semiconductori oxidici | 13 |
| 1.2.1 Considerații generale..... | 13 |
| 1.2.2. Studiul bibliometric asupra domeniului senzorilor oxidici | 15 |
| 1.2.3. Clasificarea senzorilor bazați pe semiconductori din oxizi metalici | 17 |
| 1.2.3.1. Clasificarea senzorilor în funcție de tipul semiconductoarelor | 17 |
| <i>Semiconductori de tip n</i> | 18 |
| <i>Semiconductori de tip p</i> | 19 |
| 1.2.3.2. Clasificarea senzorilor în funcție de forma și dimensiunea structurilor | 20 |
| 1.3. Nanomateriale obținute prin dealierea aliajelor metalice amorfe..... | 23 |
| 1.3.1. Considerații generale asupra procesului de dealiere..... | 23 |
| 1.3.2. Studiul bibliometric asupra procesului de dealiere pentru obținerea de nanomateriale | 24 |
| 1.3.3. Mecanismul procesului de dealiere | 25 |
| 1.3.4. Structuri nanoporoase obținute prin dealierea aliajelor metalice amorfe pe bază de cupru | 26 |
| 1.4. Semiconductori TiO ₂ utilizați în senzorică | 28 |
| 1.4.1. Considerații generale..... | 28 |
| 1.4.2. Studiul bibliometric asupra senzorilor pe bază de TiO ₂ | 30 |
| 1.5. Semiconductori ZnO utilizați în senzorică | 31 |
| 1.5.1 Considerații generale..... | 31 |
| 1.5.2. Studiul bibliometric asupra senzorilor pe bază de ZnO | 32 |
| 1.6. Semiconductori Fe ₂ O ₃ utilizați în senzorică | 33 |
| 1.6.1 Considerații generale..... | 33 |
| 1.6.2. Studiul bibliometric asupra senzorilor pe bază de Fe ₂ O ₃ | 35 |
| 1.7. Semiconductori CuMnO ₂ utilizați în senzorică..... | 35 |
| 1.8. Senzori pe bază de heterojuncțiuni oxidice | 37 |

| | |
|--|----|
| 1.8.1. Considerații generale..... | 37 |
| 1.8.2. Studiu bibliometric asupra senzoriilor pe bază de heterojonțiuni oxidice | 37 |
| 1.9. Materiale heterostructurate | 38 |
| 1.9.1. Definiție și clasificare | 38 |
| 1.9.2. Heterojonțiuni oxidice | 39 |
| 1.9.2.1. Heterojonțiuni de tipul p-n..... | 39 |
| 1.9.2.2. Heterojonțiuni de tipul n-p..... | 40 |
| 1.9.2.3. Heterojonțiuni de tipul n-n..... | 41 |
| 1.9.2.4. Heterojonțiuni de tipul p-p..... | 41 |
| 1.10. Senzori de CO ₂ pe bază de heterojonțiuni oxidice..... | 42 |
| 1.10.1. Mecanismul de detecție a CO ₂ a heterojonțiuni oxidice n-p..... | 43 |
| 1.11. Senzori pentru detecția radiației UV pe bază de heterojonțiuni oxidice n-p | 44 |
| 1.11.1. Mecanismul de detecție a radiațiilor UV a heterojonțiuni oxidice n-p. | 45 |
| CAPITOLUL 2. METODE GENERALE DE CARACTERIZARE ȘI TESTARE A MATERIALELOR..... | 47 |
| 2.1. Metode de caracterizare morfologice și structurale | 47 |
| 2.1.1. Microscopia electronică prin baleiaj (SEM)..... | 47 |
| 2.1.2. Microscopia de forță atomică (AFM) | 48 |
| 2.1.3. Difracția de raze X (XRD)..... | 49 |
| 2.2. Metode de caracterizare optică | 49 |
| 2.2.1. Spectroscopia în ultraviolet-vizibil UV-VIZ | 50 |
| 2.3. Metode de caracterizare electrochimică..... | 50 |
| 2.3.1. Analiza Mott-Schottky | 51 |
| 2.4. Metode de determinare a mărimilor electrice | 52 |
| 2.4.1. Caracteristica curent-tensiune (I-V) | 52 |
| 2.4.2. Caracteristica curent-timp (I-T) | 52 |
| 2.5. Instalația de testare a radiației UV | 53 |
| 2.6. Instalația de testare CO ₂ | 54 |
| CAPITOLUL 3. DEZVOLTAREA DE SENZORI HETEROSTRUCTURAȚI PENTRU DETECȚIA DE UV ȘI GAZE..... | 58 |
| 3.1. Dezvoltarea joncțiunii n-TiO ₂ /p-CuMnO ₂ pe substrat de Au | 58 |
| 3.1.1. Experimentări privind obținerea oxidilor n-TiO ₂ și p-CuMnO ₂ | 58 |
| 3.1.1.1. Metoda sol-gel pentru sinteza pulberilor de TiO ₂ | 58 |

| | |
|---|----|
| 3.1.1.2. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de TiO_2 | 59 |
| 3.1.1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de CuMnO_2 | 60 |
| 3.1.2. Realizarea heterojoncțiunilor oxidice | 62 |
| 3.1.2.1. Depunerea stratului de aur | 62 |
| 3.1.2.2. Depunerea stratului de TiO_2 | 63 |
| 3.1.2.3. Depunerea stratului de CuMnO_2 | 63 |
| 3.1.3. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterostructurilor Au/TiO_2 și $\text{Au/TiO}_2/\text{CuMnO}_2$ | 64 |
| 3.1.4. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Au/TiO_2 și $\text{Au/TiO}_2/\text{CuMnO}_2$ | 67 |
| 3.1.5. Caracterizarea electrochimică a filmelor obținute | 68 |
| 3.1.6. Caracterizarea electrică a heterojoncțiunii $\text{Au/TiO}_2/\text{CuMnO}_2$ | 70 |
| 3.1.7. Concluzii..... | 72 |
| 3.2. Dezvoltarea de senzori cu autoalimentare pe bază de heterojoncțiunii n- TiO_2 /p- CuMnO_2 pe substrat de sticlă FTO..... | 73 |
| 3.2.1. Experimentări privind obținerea oxizilor n- TiO_2 și p- CuMnO_2 | 73 |
| 3.2.1.1. Metoda hidrotermală asistată de microunde pentru sinteza pulberilor de TiO_2 | 73 |
| 3.2.1.2. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de TiO_2 | 74 |
| 3.2.1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de CuMnO_2 | 77 |
| 3.2.2. Realizarea unui dispozitiv pe baza de heterojoncțiuni oxidice..... | 78 |
| 3.2.2.1. Depunerea stratului de TiO_2 pe sticla FTO | 80 |
| 3.2.2.2. Depunerea stratului de CuMnO_2 pe structura FTO- TiO_2 | 80 |
| 3.2.3. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterostructurilor FTO- TiO_2 și FTO- TiO_2 - CuMnO_2 | 81 |
| 3.2.4. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor FTO- TiO_2 și FTO- TiO_2 - CuMnO_2 | 85 |
| 3.2.5. Analiza caracteristicilor electrice a heterojoncțiunii FTO/ TiO_2 / CuMnO_2 | 86 |
| 3.2.6. Proprietățile de detecție a radiației UV a heterojoncțiunii obținute | 88 |
| 3.2.7. Concluzii | 90 |
| 3.3. Dezvoltarea de senzori pe bază de heterojoncțiune n- TiO_2 /p- CuMnO_2 pe substrat de Ti..... | 91 |
| 3.3.1. Experimentări privind obținerea heterostructurilor Ti/n- TiO_2 și Ti/n- TiO_2 /p- CuMnO_2 | 91 |
| 3.3.1.1. Realizarea heterostructurilor Ti/ TiO_2 | 91 |
| 3.3.1.2. Depunerea stratului de CuMnO_2 | 92 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.1.2. Realizarea dispozitivului pe bază de heterojoncțiuni oxidice..... | 92 |
| 3.3.2. Analiza proprietăților morfologice si structurale ale heterostructurilor Ti-TiO ₂ -CuMnO ₂ | 93 |
| 3.3.3. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Ti-TiO ₂ -CuMnO ₂ .. | 97 |
| 3.3.4. Caracterizarea electrochimică a heterostructurilor Ti-TiO ₂ -CuMnO ₂ | 98 |
| 3.3.5. Caracterizarea electrică a heterostructurilor Ti-TiO ₂ -CuMnO ₂ | 99 |
| 3.3.6. Proprietățile de detecție a radiației UV a heterojoncțiunilor oxidice Ti-TiO ₂ -CuMnO ₂ | 102 |
| 3.3.7. Concluzii..... | 104 |
| 3.4. Dezvoltarea de senzori pe bază de heterojoncțiuni n-ZnO și p-CuMnO ₂ pe substrat de Zn | 105 |
| 3.4.1. Experimentări privind obținerea heterostructurilor Zn/n-ZnO și Zn-ZnO@p-CuMnO ₂ | 105 |
| 3.4.1.1. Realizarea heterostructurilor de Zn/ZnO(NW) | 105 |
| 3.4.1.2. Depunerea stratului de CuMnO ₂ | 106 |
| 3.4.2. Analiza proprietăților morfologice si structurale ale heterojoncțiuni Zn-ZnO(NW)@CuMnO ₂ | 106 |
| 3.4.3. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Zn-ZnO(NW)@CuMnO ₂ | 110 |
| 3.4.4. Caracterizarea electrică a heterostructurilor Zn-ZnO(NW)@CuMnO ₂ .. | 111 |
| 3.4.5. Proprietățile de detecție de CO ₂ a heterojoncțiunilor oxidice | 114 |
| 3.4.6. Concluzii..... | 115 |
| 3.5. Dezvoltarea de senzori flexibili pe bază de heterojoncțiuni n-Fe ₂ O ₃ /p-CuMnO ₂ pe substrat de aliaj amorf pe bază de Fe | 116 |
| 3.5.1. Experimentări privind obținerea heterostructurilor Fe/n-Fe ₂ O ₃ și Fe/n-Fe ₂ O ₃ /p-CuMnO ₂ | 116 |
| 3.5.1.1. Realizarea benzilor metalice cu structură amorfă utilizate ca și substrat flexibil | 116 |
| 3.5.1.2. Realizarea heterostructurilor flexibile de Fe/Fe ₂ O ₃ | 117 |
| 3.5.1.3. Depunerea stratului de CuMnO ₂ | 118 |
| 3.5.2. Analiza proprietăților morfologice si structurale ale heterojoncțiuni Fe-Fe ₂ O ₃ /CuMnO ₂ | 119 |
| 3.5.3. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Fe-Fe ₂ O ₃ /CuMnO ₂ .. | 121 |
| 3.5.4. Caracterizarea electrochimică a heterostructurilor Fe-Fe ₂ O ₃ /CuMnO ₂ . | 122 |
| 3.5.5. Caracterizarea electrică a heterostructurilor Fe-Fe ₂ O ₃ /CuMnO ₂ | 123 |
| 3.5.6. Proprietățile de detectare a sensorului Fe-Fe ₂ O ₃ /CuMnO ₂ | 124 |

| | |
|--|-----|
| 3.5.7. Concluzii..... | 126 |
| 3.6. Dezvoltarea de materiale oxidice și/sau nanoporoase obținute din dealierea și oxidarea termică a benzilor din aliajul amorf pe bază de CuZrAl ... | 127 |
| 3.6.1. Producerea de pulberi oxidice de Cu-Zr-Al prin oxidarea termică a benzilor amorfe și caracterizarea lor | 127 |
| 3.6.1.1. Obținerea benzilor amorfe Cu-Zr-Al ca precursori și sinteza pulberilor oxidice mixte de Cu/Zr prin oxidare termică | 127 |
| 3.6.1.2. Analiza proprietăților morfologice și structurale..... | 128 |
| 3.6.1.3. Studiul proprietăților optice ale materialelor sintetizate..... | 132 |
| 3.6.2. Producerea de cupru nanoporos decorat cu nanostructuri oxidice sau de argint prin dealierea benzilor amorfe | 133 |
| 3.6.2.1. Sinteza materialelor nanoporoase decorate cu nanoparticule oxidice sau de argint | 133 |
| 3.6.2.2. Caracterizarea structurală și morfologică | 136 |
| 3.6.3. Producerea de oxizi de cupru nanoporos prin dealiere și oxidare termică a benzilor amorfe de Cu-Zr-Al | 140 |
| 3.6.3.1. Sinteza materialelor nanoporoase decorate cu nanoparticule oxidice | 140 |
| 3.6.3.2. Caracterizare structurală și morfologică | 141 |
| 3.6.3.3. Studiul proprietăților optice ale NP-CuO | 144 |
| 3.6.4. Concluzii | 144 |
| CAPITOLUL 4. CONCLUZII GENERALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE | 146 |
| 4.1. Concluzii generale | 146 |
| 4.2. Direcții viitoare de cercetare..... | 150 |
| BIBLIOGRAFIE | 151 |

NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

| | |
|------------------------|--|
| BC | Bandă de conducție |
| BV | Bandă de valență |
| E_g | Bandă interzisă |
| CO₂ | Dioxid de carbon |
| UV | Ultraviolet |
| VIZ | Vizibil |
| 0D | Zero-dimensională |
| 1D | Uni-dimensională |
| 2D | Bi-dimensională |
| 3D | Tri-dimensională |
| NPC | Cupru nanoporos |
| E_F | Nivelul Fermi |
| SEM | Microscopia electronică prin baleiaj |
| EDX | Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie |
| AFM | Microscopia de forță atomică |
| XRD | Difracția de raze X |
| UV-Vis | Spectroscopie în Ultraviolet-Vizibil |
| CV | Voltametrie ciclică |
| GDC | Încărcarea descărcarea galvanostatică |
| EIS | Spectroscopie de impedanță electrochimică |
| I-V | Caracteristica curent-tensiune |
| I-T | Caracteristica curent-timp |
| MFC | Controler masă gaze |
| TTIP | Tetraizopropoxid de titan |
| ABO₂ | Compuși cu structură delafossitică |
| PVP | Polivinilpirolidonă |
| EC | Etilceluloză |
| FTO | Strat de oxid de staniu dopat cu fluor transparent conductor |
| E_{FB} | Potențialul de bandă continuă (flat-band potential) |

LISTA DE TABELE

- Tabelul 3.1.** Dimensiunea cristalitelor, nano-rugozitatea și grosimea stratului
- Tabelul 3.2.** Parametrii electrici ai fotodetectorului FTO-TiO₂-CuMnO₂
- Tabelul 3.3.** Denumirea probelor din programul experimental
- Tabelul 3.4.** Dimensiunile particulelor la suprafață, nano-rugozitatea și grosimea stratului.
- Tabelul 3.5** Parametrii electrici ai heterojoncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂.
- Tabelul 3.6** Parametrii de lucru pentru oxidarea termică a foliei de Zn, dimensiunile cristalitelor de ZnO și codul senzorilor.
- Tabelul 3.7** Parametrii electrici ai heterojoncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂.
- Tabelul 3.8** Parametrii electrici ai heterojoncțiunii.
- Tabelul 3.9.** Dimensiunea medie a cristalitelor.
- Tabelul 3.10.** Parametrii DSC ale benzilor amorfe.
- Tabelul 3.11.** Dimensiunea medie a cristalitelor.

LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1.** Diagramele de bandă schematică ale unui izolator, semiconductor și conductor
- Figura 1.2.** Diagramele de bandă schematică pentru un semiconductor de tip n și de tip p
- Figura 1.3.** Schema de principiu a îmbunătățirilor a performanțelor ale senzorilor oxidici
- Figura 1.4.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor oxidici
- Figura 1.5.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor oxidici pentru detecția de gaze
- Figura 1.6.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor oxidici pentru detecția radiației UV
- Figura 1.7.** Ponderea studiilor științifice asupra senzorilor oxidici în funcție de tipul semiconductorului pe anul 2022
- Figura 1.8.** Comportamentul senzorilor pentru detecția gazelor în funcție de tipul semiconductorului
- Figura 1.9.** Clasificarea nano și micro structurilor în funcție de morfologia lor
- Figura 1.10.** Clasificarea metodelor de realizare a materialelor nanostructurate pentru integrarea în senzorică
- Figura 1.11.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul procesului de dealiere "dealloying"
- Figura 1.12.** Ponderea studiilor științifice din anul 2022 asupra proceselor de dealiere în funcție de tipul procesului utilizat în funcție de tipul semiconductorului
- Figura 1.13.** Ilustrarea schematică a procesului de dealiere chimică pentru obținerea de materiale nanoporoase
- Figura 1.14.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe baza de TiO_2
- Figura 1.15.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe baza de ZnO
- Figura 1.16.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe baza de Fe_2O_3
- Figura 1.17.** Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe baza de heterojuncțiuni oxidice
- Figura 1.18.** Ilustrarea schematică a structurilor oxidice heterostructurale pe bază de doi oxizi, ilustrați prin culori diferite; a) Amestec de oxizi; b) Straturi suprapuse multistrat; c) oxizi decorați cu alți oxizi; d) structuri de tipul „core-shell”
- Figura 1.19.** Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni p-n pe baza diagramelor energetice
- Figura 1.20.** Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni n-p pe baza diagramelor energetice
- Figura 1.21.** Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni n-n pe baza diagramelor energetice
- Figura 1.22.** Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni n-p pe baza diagramelor energetice
- Figura 1.23.** Schema reprezentativă a mecanismului de detecție a compusului CO_2 sub forma de gaz a senzorilor pe baza de heterojuncțiuni oxidice n-p
- Figura 1.24.** Schema reprezentativă a mecanismului de detecție a radiației UV a senzorilor pe baza de heterojuncțiuni oxidice n-p

Figura 2.1. Microscop electronic de scanare prin baleaj
Figura 2.2. Microscop de forță atomică (AFM)
Figura 2.3. Difractometru de raze X (XRD)
Figura 2.4. Spectrometru UV-Vizibil
Figura 2.5. Stație de lucru electrochimică
Figura 2.6. Sursă de curent utilizată
Figura 2.7. Proiectare tridimensională (3D) a instalației de testare la iluminare UV
Figura 2.8. Instalație de testare senzori pentru detecția de UV
Figura 2.9. Proiectare tridimensională (3D) a instalației de testare a senzorilor
Figura 2.10. Vedere 3D cameră testare a senzorilor heterojuncțional
Figura 2.11. Instalație de testare senzori pentru detecția de CO₂
Figura 2.12. Schemă logică de funcționare a instalației de testare
Figura 3.1. Schema generală de lucru pentru sinteza TiO₂ prin metoda sol-gel
Figura 3.2. Spectru XRD pentru pulberea de TiO₂ sintetizată prin metoda sol-gel
Figura 3.3. Caracterizare morfostructurală SEM a pulberii de TiO₂: a) morfologie SEM; b) spectru EDX
Figura 3.4. Spectru XRD al pulberii de CuMnO₂
Figura 3.5. Caracterizare morfostructurală SEM a pulberii de CuMnO₂: a) Morfologia SEM; b) spectru EDX
Figura 3.6. Schema de principiu a proceselor de depunere pentru realizarea dispozitivului heterojuncțional
Figura 3.7. Schema de principiu pentru depunerea straturilor subțiri de Au
Figura 3.8. Schema de principiu pentru realizare pasta oxidică
Figura 3.9. Spectrul de difracție al heterostructurilor obținute
Figura 3.10. Imagini SEM a straturilor depuse: a) strat de TiO₂; b) strat de CuMnO₂
Figura 3.11. Imagini SEM a interfețelor straturilor depuse
Figura 3.12. Spectre EDX pentru filmele de Au-TiO₂(a) și Au-TiO₂-CuMnO₂ (b)
Figura 3.13. Prezintă imaginile AFM pentru: a) Strat TiO₂; b) Heterostructuri TiO₂/CuMnO₂
Figura 3.14. Dimensiunea cristalitelor colectate folosind microscopul de forță atomică (AFM) pentru: a) Strat TiO₂; b) Heterostructuri TiO₂/CuMnO₂
Figura 3.15. Spectrele UV-VIS a straturilor sintetizate: a) Curbele de absorbție; b) Energiile de bandă „band gap”
Figura 3.16. Graficele Mott-Schottky ale compușilor a) TiO₂; b) CuMnO₂; c) heterojuncțiuni n-TiO₂/p-CuMnO₂
Figura 3.17. Schema ilustrată de funcționare a joncțiunii de tip n-p
Figura 3.18. Curba IV specifică joncțiunii oxidice; b) Logaritmare naturală a polarizării directe la polaritatea indirectă
Figura 3.19. Prezentare grafică a variației rezistivității în funcție de temperatură.
Figura 3.20. Etapele de preparare a dioxidului de titan prin metoda hidrotermală în câmp de microunde
Figura 3.21. Spectru XRD pentru TiO₂ sintetizat prin metoda hidrotermală asistată de microunde
Figura 3.22. Caracterizare morfostructurală SEM a pulberii de TiO₂ sintetizată. a) Microscopie SEM; b) spectru EDX
Figura 3.23. Spectru XRD pentru CuMnO₂
Figura 3.24. Caracterizare morfostructurală a pulberii de CuMnO₂ sintetizate; a) imagini SEM; b) spectru EDX
Figura 3.25. Schema de principiu a proceselor de depunere pentru realizarea dispozitivului heterojuncțional ficționalizat
Figura 3.26. Ilustrație schematică a fabricării fotodetectorului auto-alimentat

Figura 3.27. Spectrul de difracție al heterostructurilor obținute

Figura 3.28. Imagini SEM ale straturilor depuse: a) de TiO_2 ; b) de CuMnO_2 ; c) interfața dintre straturile de TiO_2 - CuMnO_2

Figura 3.29. Spectrele EDX ale structurilor depuse: a) FTO-TiO_2 ; b) FTO-TiO_2 - CuMnO_2 .

Figura 3.30. Imagini de suprafață AFM bidimensionale pentru straturile depuse: a) FTO-TiO_2 ; b) FTO-TiO_2 - CuMnO_2 ; c) Imagini 3D pentru straturile FTO-TiO_2 ; d) straturile de FTO-TiO_2 - CuMnO_2

Figura 3.31. Dimensiunea cristalitelor colectate folosind microscopul de forță atomică (AFM) pentru: a) Strat TiO_2 ; b) Heterostructuri $\text{TiO}_2/\text{CuMnO}_2$

Figura 3.32. Spectrele de transmisie cu insert imaginile macroscopice ale dispozitivelor transparente FTO-TiO_2 și FTO-TiO_2 - CuMnO_2 (a); Absorbanta Kubelka-Munk și inserată diagrama lui Tauc pentru calculul E_g (b).

Figura 3.33. Caracteristicile electrice ale heterojoncțiunii: a) I-V a joncțiunii n- TiO_2 /p- CuMnO_2 în întuneric și iluminare UV; b) Logaritizarea curbilor în polarizare directă și indirectă în condiții de întuneric și iluminare UV.

Figura 3.34. Proprietățile fotorăspunsului joncțiunii la iluminare UV în funcție de timp a senzorilor; a) răspunsul senzorului în modul autoalimentat; b) răspunsul senzorului la o tensiune de polarizare de 1 V.

Figura 3.35. FTO-TiO_2 - CuMnO_2 în întuneric (a); FTO-TiO_2 - CuMnO_2 la iradiere UV (b); diagrama de benzi a dispozitivului FTO-TiO_2 - CuMnO_2 la 0 V (a) în întuneric și (b) sub iradiere UV.

Figura 3.36. Ilustrație proces de realizare electrod de Ti/TiO_2

Figura 3.37. Procesul de fabricare a senzorilor

Figura 3.38. Spectru de raze X pentru; a) straturi de Ti-TiO_2 ; b) heterostructuri Ti-TiO_2 - CuMnO_2

Figura 3.39. Imagini SEM a probelor: a) Ti-TiO_2 (S1); b) Ti-TiO_2 (S2); c) Ti-TiO_2 (S3); d) Ti-TiO_2 - CuMnO_2 (S1a); e) Ti-TiO_2 - CuMnO_2 (S2a); f) Ti-TiO_2 - CuMnO_2 (S3a).

Figura 3.40. Caracterizare morfologica AFM: a) imagine 2D (S1); b) imagine 2D (S2); c) imagine 2D (S3); d) imagine 3D AFM (S1); e) imagine 3D AFM (S2); f) imagine 3D AFM (S3).

Figura 3.41. Distribuția mărimii particulelor pentru S1 (a); S2 (b) și S3 (c)

Figura 3.42. Caracterizare optică UV-VIS ale straturilor depuse: a) spectrele de absorbție ale straturilor de Ti-TiO_2 ; b) spectrele de absorbție ale heterostructurilor Ti-TiO_2 - CuMnO_2 ; c) banda energetică „band gap” pentru Ti-TiO_2 ; d) banda energetică „band gap” pentru Ti-TiO_2 - CuMnO_2 .

Figura 3.43. Analiza Mott-Schottky pentru: a) electrodul de Ti-TiO_2 ; b) stratul de CuMnO_2 ; c) diagrama pentru benzilor de conducție și de valență corespunzătoare.

Figura 3.44. Caracteristicile curent-tensiune ale heterojoncțiunii n- TiO_2 /p- CuMnO_2 sub iradiere UV și Vizibil cat și întuneric; a) S1a; b) S2a; c) S3a; Logaritmare spectre în polarizarea directă și inversă, în condiții de întuneric și iluminare UV pentru: d) S1a; e) S2a; f) S3a

Figura 3.45. Proprietăți fotodetective UV și Vis dependente de timp ale senzorilor la expunerea la lumină (ON/OFF = 20 s).

Figura 3.46. Ilustrație proces de realizare electrod de Zn/ZnO

Figura 3.47. Procesul de fabricare a senzorilor

Figura 3.48. Spectrele de raze X pentru straturile Zn-ZnO Nw (a, b) și senzorii ZnO Nw@CMO obținuți (c,d).

Figura 3.49. Morfologirile SEM ale probelor din cadrul programului experimental de obținere a straturilor unidimensionale: a) foliei de Zn netratată; b) 300-6h- Zn -

ZnONW1; c) 350-2h-Zn-ZnONW2; d)) 350-4h-Zn-ZnONW3; e) 350-6h-Zn-ZnONW4; f) 400-2h-Zn-ZnONW5; g) 400-4h-Zn-ZnONW6; h) 400-6h-Zn-ZnONW7.

Figura 3.50. Morfologirile SEM ale probelor din cadrul programului experimental de obținere a senzorilor heterojoncționali după depunerea filmului de CuMnO_2 : a) 350-2h-ZnONw2@CMO; b) 350-4h-ZnONw3@CMO; c) 350-6h-ZnONw4@CMO; d) 400-2h-ZnONw5@CMO; e) 400-4h-ZnONw6@CMO; f) 400-6h-ZnONw7@CMO;

Figura 3.51. Calculul benzii energetice „band gap” pentru suporturile Zn-ZnO(Nw) (a și b); diagrama reprezentativă a benzilor de valență și conducție corespunzătoare c)

Figura 3.52. Caracteristicile curent-tensiune ale heterojoncțiunii n- TiO_2 /p- CuMnO_2 pentru: a) ZnONw2@CMO; b) ZnONw3@CMO; c) ZnONw4@CMO; d) ZnONw5@CMO; e) ZnONw6@CMO; f) ZnONw7@CMO; (Insert: Logaritmare spectre în polarizare directă și inversă)

Figura 3.53. Diagrama temperaturii de testare și răspunsul senzorilor ZnONws@CMO în funcție de temperatura de testare; a) senzori unde straturile unidimensionale au fost obținute la 350 °C; b) senzori unde straturile unidimensionale au fost obținute la 400 °C .

Figura 3.54. Schema de principiu de obținere a benzilor amorfe pe bază de fier

Figura 3.55. Ilustrație proces de realizare electrod flexibil de Fe/ Fe_2O_3

Figura 3.56. Procesul de realizare al pastei de CuMnO_2 și fabricare a senzorilor

Figura 3.57. Spectrele de raze X pentru straturile Fe- Fe_2O_3 și senzorii Fe- Fe_2O_3 / CuMnO_2

Figura 3.58. Morfologiile SEM ale plăcuțelor flexibile decorate cu nanoparticule oxidice; a) Oxid cu structură hexagonală de Fe_2O_3 ; b) Strat de CuMnO_2 depus peste stratul crescut de Fe_2O_3 .

Figura 3.59. Calculul benzii energetice „band gap” pentru: a) Fe- Fe_2O_3 ; b) Fe- Fe_2O_3 - CuMnO_2 ; c) diagrama pentru benzile de valență și conducție

Figura 3.60. Analiza Mott-Schottky pentru: substratul de Fe/ Fe_2O_3 ; b) stratul de CuMnO_2

Figura 3.61. Caracteristicile electrice ale heterojoncțiunii: a) Caracteristicile curent-tensiune ale heterojoncțiunii n- Fe_2O_3 /p- CuMnO_2 ; b) Logaritmare curbilor în polarizare directă și indirectă

Figura 3.62. Diagrama de răspuns al senzorului heterojoncțional Fe_2O_3 / CuMnO_2 în funcție de temperatura de testare

Figura 3.63. Schema generală de lucru pentru sinteza oxizilor mixați de Cu/Zr

Figura 3.64. Spectru de raze X pentru banda amorfă înainte de procesul de oxidare

Figura 3.65. Spectrele de raze X și cuantificarea oxizilor metalici identificați, tratați termic la $T=300$ °C pentru: a) $t=12$ ore; b) $t=24$ ore.

Figura 3.66. Spectrele de raze X și cuantificarea oxizilor metalici identificați, tratați termic la $T=500$ °C pentru: a) $t=6$ ore; b) $t=12$ ore.

Figura 3.67. Morfologia oxidului mixt de Cu-Zr: a) abordare experimentală la 300 °C și timp de menținere de 12 ore; b) abordare experimentală la 300 °C și timp de menținere de 24 de ore.

Figura 3.68. Morfologia oxidului mixt de Cu-Zr: a) abordare experimentală la 500 °C și timp de menținere de 6 ore; b) abordare experimentală la 500 °C și timp de menținere de 12 de ore.

Figura 3.69. Spectrele de reflexie difuză UV-Vizibile ale probelor tratate la: a) 300°C/12h; b) 300°C/24h; c) 500°C/6h; d) 500°C/12h

Figura 3.70. Valoarea benzilor energetice a probelor din programul experimental

Figura 3.71. Ilustrație proces de sinteză NPC/Ag și NPC/ Cu_2O prin procesul de dealiere

Figura 3.72. Curbele DSC pentru benzile amorfe pe bază de cupru
Figura 3.73. Spectrele de difracție ale aliajelor amorfe de bază de Cu și probelor tratate în soluție HF 0,5M
Figura 3.74. Imagini SEM ale benzilor amorfe înainte de procesul de dealiere; a) pentru aliajul de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, b) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$, c) $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$
Figura 3.75. Imaginile SEM ale probei dealiate din aliajul $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$
Figura 3.76. Imaginile SEM ale probei dealiate din aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$
Figura 3.77. Imaginile SEM ale probei dealiate din aliajul $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$
Figura 3.78. Spectrele EDX ale benzilor dealiate: a) aliaj $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, b) aliaj $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ și c) aliaj $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$
Figura 3.79. Ilustrație a procesului de obținere a NPC și nanoparticule de oxid nanoporos
Figura 3.80. Spectrele XRD al benzilor amorfe pe bază de cupru (a) cupru nanoporos și (b) material 3D-NP-CuO
Figura 3.81. Morfologiile SEM ale probelor NPC și NP-CuO pentru (a) NPC; (b) NP-CuO obținut la 500 ° C pentru un timp de menținere de 6 ore; (c) NP-CuO obținut la 500 ° C pentru un timp de menținere de 12 ore; (d) NP-CuO obținut la 500 ° C pentru un timp de menținere de 24 ore.
Figura 3.82. Spectrul EDX al probelor NPC și NP-CuO pentru (a) NPC; (b) NP-CuO obținut la 500 ° C timp de 6 ore de menținere; (c) NP-CuO obținut la 500 ° C timp de 12 ore de menținere; (d) NP-CuO obținut la 500 ° C timp de 24 de ore.
Figura 3.83. (a) Spectrele de absorbție (b) Valorile „band-gap” ale probelor sintetizate la diferite temperaturi

INTRODUCERE

În contextul avansului societății și al dezvoltării tehnologiei moderne, problema poluării aerului a devenit o preocupare tot mai mare, având implicații semnificative asupra mediului înconjurător și sănătății populației globale.

Creșterea concentrației de dioxid de carbon (CO_2) în atmosferă este una dintre principalele cauze ale schimbărilor climatice globale, care au consecințe semnificative asupra mediului înconjurător și sănătății populației. Unul dintre impacturile asociate creșterii concentrației de CO_2 este legat de stratul de ozon, care se găsește în stratosferă și acționează ca un scut de protecție împotriva radiațiilor ultraviolete (UV) dăunătoare provenite de la Soare. Schimbările climatice pot perturba stratul de ozon, generând o creștere a expunerii la radiația UV a suprafeței terestre. Radiația UV poate cauza efecte nocive asupra sănătății umane, cum ar fi arsurile solare, îmbătrânirea prematură a pielii și creșterea riscului de cancer de piele.

Justificarea alegerii temei

În ultimii ani, tehnologiile de detectare și monitorizare a mediului înconjurător au înregistrat progrese semnificative, continuând să se dezvolte în scopul de a asigura protecția mediului și securitatea umană. Astfel s-au dezvoltat și au fost implementați diverși senzorii pentru a detecta și monitoriza atât gazele cu efect de seră, cât și intensitatea radiației UV.

Oxizii metalici semiconductori nanostructurați oferă numeroase avantaje în dezvoltarea senzorilor. Dimensiunile lor reduse și suprafața specifică mare le conferă o sensibilitate crescută la interacțiunea cu moleculele de substanță analizată, permițând detectarea și măsurarea precisă a acestora. Un alt aspect important al nanostructurilor oxizilor metalici semiconductori este capacitatea lor de a absorbi eficient lumina la diferite lungimi de undă specifice. Prin utilizarea semiconductoarelor oxidice cu absorbție în UV se pot dezvolta dispozitive de monitorizare a radiației UV precise și cu un cost de producție scăzut.

În prezent, există numeroase eforturi de cercetare dedicate dezvoltării și îmbunătățirii diferitelor tipuri de oxizi pentru utilizarea lor în domeniul senzorilor. De un interes științific deosebit s-a bucurat metoda combinării semiconductoarelor oxidice diferiți pentru a crea heterojuncțiuni oxidice, deschizând astfel calea către un nou tip de senzor. Acest nou tip de senzor bazat pe heterojuncțiuni oxidice prezintă potențialul de a oferi performanțe superioare și caracteristici unice în detecția și măsurarea diferitelor substanțe. Prin cercetarea și dezvoltarea acestor heterojuncțiuni oxidice, se urmărește obținerea de senzori mai eficienți și mai sensibili, contribuind astfel la progresul domeniului de monitorizare și control al mediului înconjurător.

În dezvoltarea senzorilor heterojuncționali, se utilizează diferite tipuri de joncțiuni, cum ar fi joncțiunea p-n, n-p, p-p și n-n, în funcție de tipul oxidului utilizat și de modul de amplasare în modulul senzitiv. În același timp, abordările experimentale comune includ controlul morfologiei și reducerea dimensiunilor cristalitelor. Aceste metode experimentale sunt utilizate pentru a îmbunătăți

performanța și sensibilitatea senzorilor, prin optimizarea interacțiunii dintre diferitele materiale semiconductoare și prin controlul structurii la scară nanometrică.

Materialele metalice cu structură amorfă, datorită caracterului lor dezordonat la scară atomică și avantajelor asociate acestui aspect, sunt adecvate pentru utilizarea în domeniul senzoric, fie ca substrat de bază utilizat pentru obținerea de heterostructuri de tip metal-oxid cu suprafață specifică mare, fie ca substraturi flexibile pe care ulterior pot fi crescute nanoparticule oxidice. Pentru funcționalizarea materialelor amorse, se folosesc procese precum dealierea sau oxidarea. Prin utilizarea acestor procese, materialele cu structură amorfă devin candidați ideali pentru aplicațiile de senzori flexibili din generația următoare.

Scopul, obiectivele și structura tezei

Scopul acestei teze îl reprezintă obținerea unor materiale nanostructurate noi cu proprietăți morfo-structurale, optice și electrice, care să permită integrarea în dispozitive de detecție și monitorizare utilizate în detecția CO₂ și a radiației UV.

Obiectivele specifice aferente :

- elaborarea proceselor tehnologice de depunere, creștere și procesare a materialelor nanostructurate eficiente din punct de vedere economic, bazate pe materiale de tipul TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CuMnO₂ și NPC(cupru nanoporos), NPC/oxid;
- obținerea de materiale oxidice și/sau nanoporoase obținute din dealierea și/sau oxidarea termică a benzilor din aliajul amorf pe baza de CuZrAl și caracterizarea lor din punct de vedere morfologic, structural, al proprietăților optice, electrice, electrochimice
- obținerea, prin procedee cost-energetic eficiente, a peliculelor nanostructurate 1D, 2D și 3D, și integrarea lor în module heterojoncționale pentru detecția CO₂ și a radiației UV.
- dezvoltarea de senzori pe bază de heterojoncțiuni pentru detecția CO₂ și a radiației UV.

În consecință, program experimental s-a axat pe cercetările orientate atât pentru obținerea și caracterizarea fizico-chimică a materialelor nanostructurate cât și integrarea lor în dispozitive de tip senzor pe bază de heterojoncțiuni oxidice a materialelor care permit procesarea în aceste dispozitive folosind tehnologiile identificate și dezvoltate în cadrul tezei.

Teza este scrisă în limba română și cuprinde :introducere, 3 capitole, concluzii generale și direcții viitoare de cercetare, 249 de trimiteri bibliografice, 173 de pagini de text, 108 figuri și 11 tabele.

În capitolul 1 intitulat „Stadiul actual” se descriu principalele tipuri de semiconductori oxidici utilizați în senzorică. Se prezintă detaliat mecanismul dealierii precum și nanomaterialele respectiv structurile nanoporoase obținute prin acest proces. Se alocă un subcapitol expunerii materialelor heterostructurate și a senzorilor folosiți pentru detectarea CO₂ și a radiațiilor UV.

Capitolul 2 „Metode generale de caracterizare și testare a materialelor” este dedicat prezentărilor metodelor și aparatului aferent de investigare a proprietăților materialelor elaborate sau utilizate în cadrul experimentărilor din punct de vedere morfologic, structural, al caracteristicilor optice, electrice, electrochimice

În capitolul 3 „Dezvoltarea de senzori heterostructurați pentru detecția de UV și gaze” se urmărește ca prin modificarea atât a substratului utilizat pentru realizarea heterojuncțiunii, cât și a tipurilor de materiale semiconductoare de tip n precum și a metodelor de sinteză a oxizilor semiconductori, dezvoltarea de prototipuri de senzori heterojuncționali oxidici.

Aceste dispozitive heterojuncționale au fost obținute prin explorarea diferitelor configurații și combinații de materiale, adaptându-le în funcție de cerințele specifice ale aplicațiilor de detectare.

În cadrul subcapitolului 3.1., s-a descris pentru prima dată viabilitatea dezvoltării heterojuncțiunii n/p-CuMO₂ prin utilizarea semiconductorului TiO₂ ca și componentă de tip n pe un substrat de sticlă acoperit cu un strat subțire de aur.

În subcapitolul 3.2., s-a prezentat dezvoltarea de fotodetectori cu auto-alimentare pentru detectarea radiației UV, utilizând un substrat de sticlă conductoare FTO, pe care s-au depus straturi subțiri de oxizi prin metodele de depunere "Dr Blade" și „spin coating”, formând heterojuncțiuni oxidice.

În subcapitolul 3.3., s-a arătat realizarea unor senzori pentru detecția de UV prin utilizarea unui substrat metalic de Ti ca și substrat conductor pe care s-a crescut prin procesele de corodare și oxidare termică semiconductorul de tip n-TiO₂, pe care s-a depus ulterior un strat subțire de p-CuMnO₂ pentru realizarea heterojuncțiunii oxidice.

În următoarele subcapitole s-au detaliat cercetările pentru realizarea unor senzori pentru detectarea gazului CO₂. În subcapitolul 3.4 s-a utilizat un substrat de Zn pe care s-au crescut straturi unidimensionale de n-ZnO prin oxidare termică, urmate de depunerea componentei de tip p-CuMnO₂ prin procesul de "spin coating".

În subcapitolul 3.5 senzorul flexibil pentru detectarea gazului CO₂ s-a obținut prin utilizarea unor benzi metalice cu structură amorfă ca și substrat flexibil, pe care s-a crescut printr-un proces de oxidare chimică stratul de n-Fe₂O₃.

Subcapitolul 3.6 este alocat cercetărilor proprii vizând potențiale aplicații ale aliajelor amorfe elaborate sub forme de benzi de grosimi micrometrice. Utilizând procesul dealierii și/sau oxidării termice pe benzilor din aliajul amorf pe baza de CuZr s-au realizat materiale oxidice și/sau nanoporoase cu potențial ridicat de întrebuințare în domeniul senzoricității.

În ultima parte a tezei, capitolul 4 „Concluzii generale și direcții viitoare de cercetare”- sunt menționate sintetic concluziile desprinse din programul de cercetare, contribuțiile aduse și direcțiile de cercetare care rezultă.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL

1.1. Semiconductori oxidici. Considerații generale

În ultimul deceniu, semiconductorii pe bază de oxizi metalici au câștigat un interes crescut atât din perspectiva științifică, cât și tehnologică. Acești semiconductori prezintă proprietăți electronice diverse, variind de la izolatori [1] și semiconductori [2] până la supraconductori[3], și își găsesc aplicații într-o gamă largă de domenii tehnologice precum: electronica transparentă[4], celule solare[5], senzori de monitorizare a mediului[6], cataliză [7], supercapacitori [8] etc.

Semiconductorii oxidici reprezintă o clasă de materiale care au în componență în principal oxigen și alte elemente chimice precum metale de tranziție [9] (Ti, Zn, In, etc) sau pământuri rare [10] (La,Ce, Gb), care manifestă proprietăți semiconductoare. Acești semiconductori sunt caracterizați în general din punct de vedere energetic folosind teoria benzilor[11].

Teoria benzilor descrie structura energetică a unui material cristalin și modul în care electronii ocupă nivele de energie în cadrul rețelei. Această teorie afirmă că într-un cristal există două benzi principale, banda de valență și banda de conducție, cu o bandă energetică între ele numită bandă interzisă sau „band gap” [12].

Banda de valență este o bandă energetică inferioară și conține electronii care ocupă cele mai scăzute niveluri de energie într-un material. Electronii din banda de valență sunt strâns legați de atomii gazdă și au o mobilitate redusă. Ei nu pot contribui la conducția electrică în mod eficient, deoarece nu pot sări în banda de conducție [13].

Banda de conducție este banda energetică superioară și conține electronii care au energii mai mari decât cele din banda de valență. Electronii din banda de conducție sunt suficienți de energizați pentru a fi liberi și mobili în cadrul cristalului. Acești electroni liberi pot participa la conducția electrică, deoarece pot fi "excitați" și pot sări în jurul rețelei cristaline, creând un curent electric [13].

Banda energetică interzisă sau „band gap” este o zonă de energie în care electronii nu pot migra de la un nivel energetic la altul fiind reprezentată ca și o zonă de separare între banda de valență și de conducție. Această bandă interzisă determină proprietățile de conducție ale materialului. Dacă banda interzisă este mare, materialul poate fi un izolator sau un semiconductor, în timp ce o bandă interzisă mică permite conducția electrică și poate indica un material conductor[13].

Lățimea benzii interzise reprezintă energia necesară pentru ca un electron din banda de valență să treacă în banda de conducție devenind astfel liber. Cu cât lățimea benzii interzise este mai mare, cu atât este mai dificil ca electronii să devină liberi și materialul va avea proprietăți specifice de izolatoare sau semiconductoare[13].

Izolatorii prezintă un decalaj mare între banda de valență și banda de conducție (de obicei considerată a fi între 5 și 10 eV) [12].

Aceste concepte ale teoriei benzilor sunt fundamentale pentru înțelegerea proprietăților semiconductoare ale materialelor oxidice, având o importanță ridicată în dezvoltarea materialelor. În funcție de aceste benzi energetice materialele se

clasifică în trei categorii[12] . Schema de principiu a benzilor pentru aceste clase de materiale este prezentată în figura 1.1.

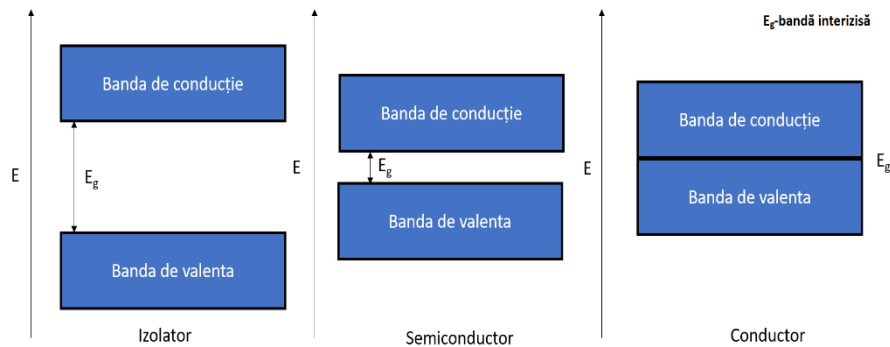


Figura 1.1. Diagramele de bandă schematică ale unui izolator, semiconductor și conductor (Figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [12])

Semiconductorii oxidici sunt clasificați în funcție de majoritatea purtătorilor de sarcină, în două categorii : semiconductorii de tip n și semiconductorii de tip p.

Un semiconductor de tip n are majoritatea purtătorilor de sarcină electronii. Acești electroni sunt responsabili pentru transportul curentului electric în cadrul acestui semiconductor. Prin aplicarea unei tensiuni adecvate, electronii se pot deplasa de la niveluri energetice mai înalte spre niveluri energetice mai scăzute, generând astfel un flux de curent electric[11].

În cazul semiconductorilor de tip p, majoritatea purtătorilor de sarcină sunt golurile. Golurile pot fi considerate ca și lipsă de electroni și au o sarcină pozitivă efectivă. Într-un semiconductor de tip p, transportul curentului electric are loc prin mișcarea golurilor de la niveluri energetice mai înalte către niveluri energetice mai scăzute, generând astfel un flux de curent electric în sens opus față de cel al electronilor[11, 14]. În figura 1.2 sunt prezentate diagramele de bandă pentru un semiconductor de tip n și de tip p.

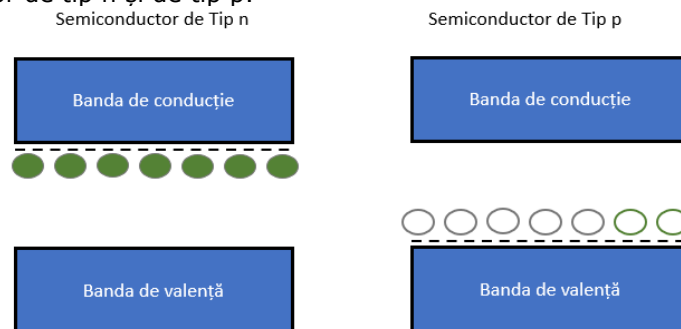


Figura 1.2. Diagramele de bandă schematică pentru un semiconductor de tip n și de tip p (Figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [11])

1.2. Senzori bazați pe semiconductori oxidici

1.2.1 Considerații generale

Progresul tehnologic fulminant din ultimii ani a condus la dezvoltarea spectaculoasă a unor noi domenii tehnologice. Printre acestea se numără și tehnologiile senzoriale.

Se cunoaște că ființa umană adună informații despre mediul înconjurător prin intermediul celor cinci simțuri ale sale. Aceste informații sunt preluate de sistemul nervos, procesate de creier și transmise sub formă de semnale electrochimice, manifestându-se prin emoții și senzații. Simțurile noastre sunt o fereastră a realității noastre.[15]

Similar și un senzor „conceptual” primește un semnal care îi permite să perceapă un anumit material ori caracteristică; acesta este apoi procesat prin date analitice și generează un răspuns corespunzător.

În ultimi ani, colective complexe de cercetare (medici, psihologi, ingineri, informaticieni) studiază modalități de a crea senzori similari celor biologici sau de a modela percepția prin substituție senzorială. Tehnologia senzorială va deveni spun specialiști din domeniu interfața între lume și mințile noastre.

Senzorii pe bază de semiconductori prezintă în ultimii ani un interes crescut mai ales datorită proprietăților intrinseci excepționale asociate cu eficiența catalitică ridicată, capacitate puternică de adsorbție a electronilor și fotonilor și un raport suprafață/volum foarte ridicat. Acestea, împreună cu costul lor relativ redus, le fac foarte atractive în domeniul senzoric. Un exemplu concludent îl reprezintă detectarea gazelor și a radiației UV, considerate deja aplicații tipice în sistemele bazate pe semiconductori oxidici, aflate în continuă dezvoltare atât în domeniul cercetărilor aplicative cât și în industrie.[15]

Principalele direcții de cercetare în dezvoltarea semiconductoarelor oxidice utilizate în fabricarea senzorilor s-au axat pe studierea factorilor care afectează proprietățile „senzoriale” și identificarea posibilităților de ameliorare și creștere a acestora[16].

În Figura 1.3. sunt prezentate strategiile și mecanismele utilizate pentru îmbunătățirea senzorilor oxidici nano și microstructurați. Astfel, toate metodele se reduc la trei factori care contribuie la îmbunătățirea performanței de detectare, și anume: efectele electrice la interfață[17-20] (îndoirea benzii, separarea purtătorilor de sarcină, manipularea stratului de epuizare, creșterea barierei de potențial), efectele chimice la suprafață[21, 22] (scăderea energiei de activare, activitatea catalitică, reacțiile sinergice de suprafață) și efectele morfologice[23, 24] (rafinarea granulației, creșterea suprafeței specifice).

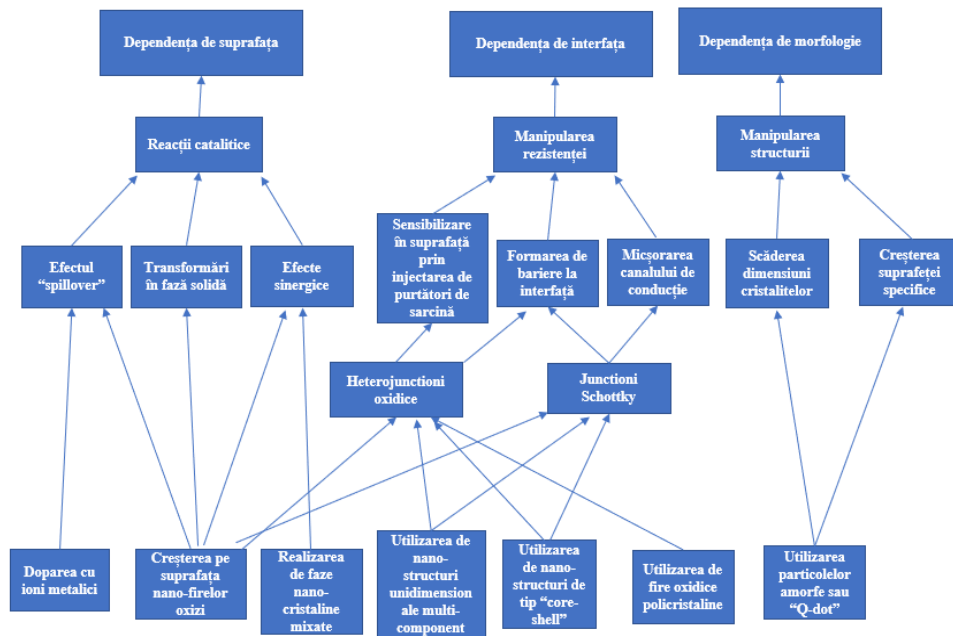


Figura 1.3. Schema de principiu a îmbunătățirilor a performanțelor ale senzorilor oxidici (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [16])

Pentru a îmbunătăți performanțele senzorilor dezvoltați, în lucrarea de față au fost utilizate diverse strategii bazate pe efectele electrice la interfață și manipularea morfologiei.

Una dintre strategiile utilizate constă în modificarea proprietăților electrice ale structurilor senzoriale prin „manipularea” rezistențelor. Această „manipulare” a rezistențelor a fost obținută prin introducerea defectelor controlate în rețeaua cristalină[25], ajustarea dimensiunilor cristalitelor și controlul lungimilor Debye, formarea de bariere la interfața de tip Schottky sau heterojuncțiuni oxidice [26, 27] și reducerea dimensiunilor canalului de conducție.

Introducerea defectelor în structurile senzoriale s-a realizat în principal prin tratarea termică a senzorilor oxidici în atmosfere oxidante[6]. O altă metodă cunoscută de introducere a defectelor în structură, doparea cu ioni metalici[28], nu s-a utilizat în lucrarea de față

„Manipularea” dimensiunilor și lungimilor de deplasare ale dispozitivelor de tip Debye are ca scop optimizarea structurii senzoriale pentru a crește suprafața activă și a îmbunătăți interacțiunea cu gazul CO₂[6]. Prin controlul acestor parametri, se poate obține o eficiență mai mare în transformarea semnalului gazului în semnal electric măsurabil.

Lungimea Debye este de obicei în intervalul de 2-100 nm și reprezintă regiunea de epuizare a purtătorilor de sarcină de la interfață, de obicei generată de oxigenul absorbit pe suprafață. Efectul acestei lungimi Debye a fost exploatat prin reducerea dimensiunilor cristalitelor oxizilor semiconductori, fiind demonstrat că atunci când dimensiunile cristalitelor sunt reduse sub aproximativ 20 nm, răspunsul

senzorului este drastic îmbunătățit. Acest fenomen este atribuit de asemenea micșorării canalului de conducție datorită controlului lungimi Debye[29].

De asemenea s-a dovedit că micșorarea canalului de conducție se poate realiza și prin intermediul heterojuncțiunilor oxidice care permit separarea mai eficientă a purtătorilor de sarcină și formarea de interfețe care contribuie la sensibilitatea sporită a acestor joncțiuni.

Manipularea morfologiei heterojuncțiuni a fost o altă abordare importantă pentru îmbunătățirea performanțelor senzorilor[30]. Prin controlul structurii și dimensiunilor la scară nanometrică, se poate crește suprafața activă a senzorului și se poate optimiza interacțiunea dintre dispozitiv și compusul sau radiația vizată[31]. Aceasta poate duce la o mai mare eficiență în convertirea semnalului în semnal electric măsurabil și interpretabil. S-a demonstrat că utilizarea structurilor poroase și/sau unidimensionale, precum și utilizarea sferelor de tip "hollow", a dus la reducerea temperaturii de funcționare, în special datorită unei cantități mai mari de oxigen absorbit pe suprafață[32].

Prin manipularea efectelor electrice la interfață și a morfologiei, se pot obține senzori bazați pe heterojuncțiuni oxidice mai eficienți, cu implicații semnificative în domeniul monitorizării calității mediului.

1.2.2. Studiul bibliometric asupra domeniului senzorilor oxidici

O metodă frecvent utilizată privind determinarea interesului științific asupra unui domeniu în anumite perioade de timp este cea a analizei bibliometrice. Metoda constă în identificarea și numărarea articolelor cu subiect în domeniul de interes prin interogarea unei baze de date.

În studiul de față articolele au fost colectate din baza de date Scopus. Se poate observa o creștere exponențială a numărului articolelor în ultimii ani pentru toate domeniile de interes căutate.

În figura 1.4 se prezintă prelucrarea statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani de pe platforma Scopus în domeniul senzorilor oxidici. Acest studiu cuprinde toate tipurile de senzori care utilizează straturi oxidice semiconductoare ca material de bază. Se poate observa o creștere de 2.9 ori a publicațiilor științifice din 2013 până în 2022.

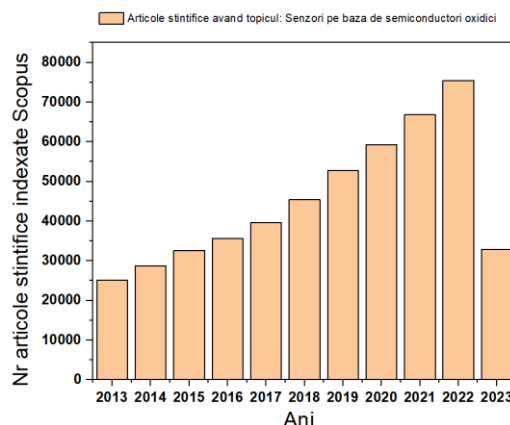


Figura 1.4. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor oxidici (figura a fost realizată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

În figura 1.5 se prezintă prelucrarea statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani de pe platforma Scopus în domeniul senzorilor oxidici utilizați pentru detectarea gazelor. Acest studiu cuprinde toate tipurile de senzori care utilizează straturi oxidice semiconductoare ca material de bază și urmăresc detectarea gazelor, fie ele oxidate sau reducătoare. Se deduce că numărul publicațiilor științifice a crescut de 2.8 ori în perioada 2013-2022.

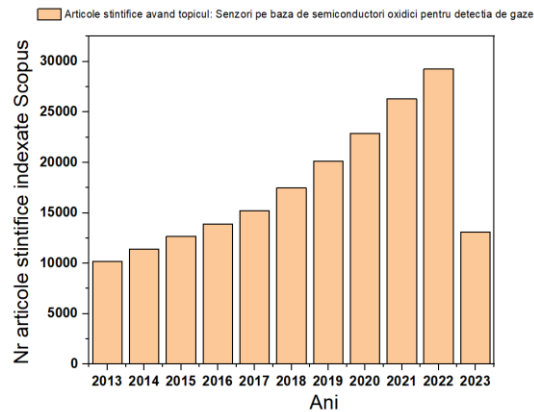


Figura 1.5. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor oxidici pentru detecția de gaze (Figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

În figura 1.6 este reprezentată prelucrarea statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani de pe platforma Scopus în domeniul senzorilor oxidici utilizați pentru detectarea radiației UV. Acest studiu cuprinde toate tipurile de senzori care utilizează straturi oxidice semiconductoare și urmăresc detecția radiației UV. Totuși, datorită existenței unui domeniu intermediar de detectare a gazelor utilizând radiația UV pentru a crește sensibilitatea, nu s-a putut realiza un studiu cu mare acuratețe asupra senzorilor oxidici utilizați în detectarea UV. Totuși, se evidențiază o creștere semnificativă de 3.9 ori a numărului de publicații științifice în perioada 2013-2022.

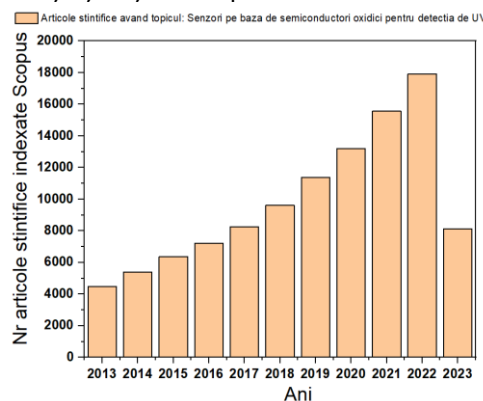


Figura 1.6. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor oxidici pentru detecția radiației UV (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

Acest studiu statistic al publicațiilor științifice pe ultima decadă în domeniile de interes demonstrează un interes crescut al cercetătorilor și justifică intensificarea cercetărilor științifice în domeniul senzorică.

1.2.3. Clasificarea senzorilor bazați pe semiconductori din oxizi metalici

Datorită „abundenței” considerabile a cercetărilor bazate pe dezvoltarea senzorilor oxidici, clasificarea acestora devine o sarcină complexă. În acest subcapitol, s-a încercat o clasificare detaliată bazată pe tipul de oxid utilizat și pe mărimea și forma geometrică a structurilor[33].

Clasificarea senzorilor bazați pe oxizi poate fi abordată prin analizarea tipului specific de oxid utilizat ca material de bază. Unele exemple comune de oxizi utilizați includ oxidul de zinc (ZnO)[34], oxidul de titan (TiO_2)[26], oxidul de staniu (SnO_2) [35], oxidul de cupru (CuO) [36], oxidul de aluminiu (Al_2O_3) [37], oxidul de nichel (NiO) [38] și alții. Fiecare tip de oxid poate prezenta anumite proprietăți și caracteristici care îl fac potrivit pentru anumite aplicații în senzorică.

Pe lângă clasificarea bazată pe tipul de oxid, o modalitate importantă este reprezentată de mărimea și forma geometrică a structurilor oxidice. Aceasta poate include senzori pe baza de straturi subțiri, nanoparticule, nanofire, nanotuburi și diverse alte configurații structurale. Mărimea și forma geometrică a structurilor pot influența semnificativ sensibilitatea, selectivitatea și performanța generală a senzorilor.

1.2.3.1. Clasificarea senzorilor în funcție de tipul semiconductoarelor

În funcție de materialul utilizat, senzorii oxidici pot fi clasificați ca senzori de tip n [39] sau de tip p [14]. Tipul semiconductorului oxidic poate fi obținut în mod natural sau poate fi modificat prin doparea cu atomi de metale diferite [40]. În figura 1.7 este prezentată distribuția cercetărilor științifice din anul 2022 referitoare la senzorii oxidici, în funcție de tipul semiconductorului, pentru cei mai reprezentativi oxizi. Această figură a fost construită utilizând datele statistice din publicațiile disponibile pe platforma Scopus.

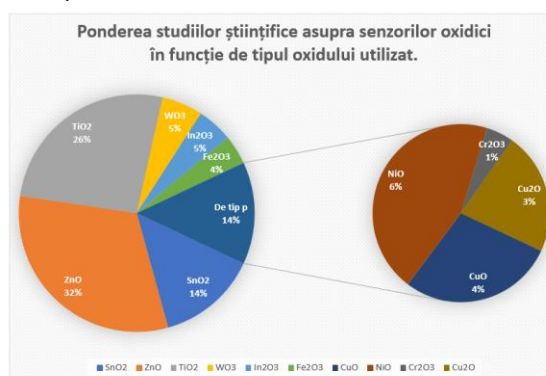


Figura 1.7. Pondere studiilor științifice asupra senzorilor oxidici în funcție de tipul semiconductorului pe anul 2022 (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

Caracteristicile semnificativ diferite de detectare a elementelor de detecție a senzorilor pe baza de oxid de tip n și de tip p trebuie înțelese în contextul funcțiilor receptorilor, proceselor de conducere și mecanismelor de detectare a gazelor specifice acestor două tipuri de materiale, care au purtători de sarcină majoritari diferiți, astfel:

în cazul semiconductorului de oxid de tip n, se formează un strat de epuizare a electronilor la interfața prin adsorbția oxigenului cu sarcină negativă; acest strat de epuizare favorizează schimbarea rezistenței la nivelul contactelor dintre particulele semiconductorilor de oxid de tip n [33].

în cazul semiconductorului de oxid de tip p, se formează un strat de acumulare de goluri prin adsorbția oxigenului cu sarcină negativă; această acumulare de goluri la nivelul regiunilor de suprafață ale semiconductorilor de oxid de tip p contribuie la variația rezistenței senzorului chimic [33].

Aceste mecanisme de detecție sunt responsabile de diferențele semnificative în caracteristicile de detectare între semiconductorii pe baza de oxizi semiconductorii de tip n și de tip p [40]. Prin înțelegerea și optimizarea acestor procese, se poate îmbunătăți performanța senzorilor oxidici în detectarea elementelor vizate. În figura 1.8 este prezent comportamentul senzorilor oxidici în funcție de tipul semiconductorului la interacțiunea cu un gaz oxidant după mecanismele de interacțiune descrise mai sus.

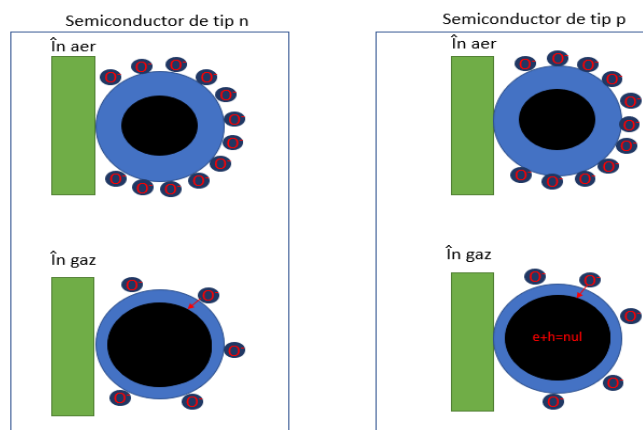


Figura 1.8. Comportamentul senzorilor pentru detecția gazelor în funcție de tipul semiconductorului (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [33])

Semiconductorii de tip n

Senzorii oxidici de tip n sunt cei mai utilizați pentru detecția gazelor. Printre compușii chimici utilizați se numără oxidul de zinc (ZnO)[41], oxidul de staniu (SnO_2)[28], oxidul de indiu (In_2O_3)[42], oxidul de wolfram (WO_3)[43], dioxidul de titan (TiO_2) [44], oxidul de fier (Fe_2O_3)[45], trioxidul de molibden (MoO_3)[46], dioxidul de vanadiu (VO_2)[47] și dioxidul de ceriu (CeO_2)[48]. Acești senzori utilizează diferite forme de nanostructuri, inclusiv nanoparticule, nano-roduri, nanofire, nanoflori, nanofilme, nanotuburi și structuri poroase, pentru a detecta diferite tipuri de gaze cât și domenii de radiație ultravioletă (UV)[49, 50].

În cazul detecției radiației UV, se utilizează senzori cu o bandă interzisă ("band gap") mai mare, deoarece aceștia au capacitatea de a absorbi lumina în domeniul UV.

Compușii chimici de tip „n” cei mai utilizați pentru detectarea radiației UV sunt: oxidul de staniu (SnO_2), oxidul de zinc (ZnO) și dioxidul de titan (TiO_2). Acești senzori permit detectarea și măsurarea radiației UV fiind utilizați în diverse aplicații. Aceste compuși chimici și structuri nano sunt studiate în detaliu cu scopul de a optimiza performanța senzorilor oxidici și de a extinde domeniul lor de aplicare în detectarea gazelor și a radiației UV[51].

M. Sinha și echipa sa [52] a arătat dependența de temperatură a senzorilor pe bază de nanoroduri de ZnO sintetizați prin metoda hidrotermală, utilizați pentru detectarea compușilor organici volatili (COV). Au evidențiat selectivitatea senzorului la o temperatură scăzută de 27°C , în detectarea formaldehidei la o concentrație de 400 ppm. De asemenea, s-a demonstrat că același prototip de senzor este selectiv față de formaldehidă (400 ppm), prezentând un răspuns extrem de mare de 12000 (curent COV / curent inițial) la o temperatură de funcționare de 100°C .

Lingyue Zhang și colaboratorii [53] au realizat funcționalizarea unui senzor pentru detectarea CO_2 , utilizând un electrod „printat” (obținut prin fabricare aditivă) din argint și un strat electro-depus format din straturi unidimensionale de TiO_2 . Senzorul de CO_2 , bazat pe electrodul „printat decorat” cu nanofire de TiO_2 , a prezentat o sensibilitate foarte bună la concentrații de CO_2 cuprinse între 78 ppm și 1055 ppm, având un timp de răspuns de 92 s și un timp de recuperare de 25 s. De asemenea, s-a evidențiat influența umidității asupra acestui tip de senzor, care a arătat un răspuns de 2% pentru 1000 ppm CO_2 , la o umiditate de 48% în timp ce răspunsul a fost de 0,7% atunci când umiditatea relativă a fost crescută la 99%.

Shashi Pandey și echipa sa [54] au dezvoltat un fotodetector de UV bazat pe nanofire de ZnO și heterojuncțiuni ZnO/TiO_2 pentru detectarea radiației UV. Aceștia au demonstrat o creștere a sensibilității heterojuncțiuni $\text{ZnO}@/\text{TiO}_2$ NR(nanorod) în regiunea UV, în comparație cu stratul pur de ZnO . Prin urmare, se consideră că ZnO sub formă de nanoroduri acoperite cu TiO_2 vor fi extrem de utile în fabricarea fotodetectorilor de ultraviolet foarte sensibili cu autoalimentare.

Semiconductori de tip p

Semiconductorii de tip p sunt mai puțin utilizați în senzorică deoarece prezintă, în general, o sensibilitate mai redusă în detectarea gazelor [33]. Cu toate acestea, cercetările și dezvoltările în domeniul senzorilor oxidici de tip p continuă să aibă loc, în vederea depășirii acestor limitări și extinderii domeniului lor de aplicare. Până în prezent, printre cei mai utilizați semiconductori oxidici de tip p în detecția gazelor se numără: oxidul de cupru (I) (CuO)[36], oxidul de cupru (II) Cu_2O [55], oxidul de cobalt (Co_3O_4)[56] și oxidul de nichel (NiO)[38].

Studiile recente au evidențiat că, în cazul unor oxizi de tip p, în timpul procesului de detectare, se formează sulfuri metalice la suprafață, ceea ce îmbunătățește capacitatea de detectare a gazului H_2S . În particular, structurile de oxid de cupru (CuO) sunt printre cele mai utilizate în aceste aplicații[33].

Actualmente se desfășoară cercetări intense în vederea îmbunătățirii sensibilității și performanței senzorilor oxidici de tip p pentru detectarea gazelor. Se investighează noi materiale, tehnici de fabricație și strategii de dopaj pentru a obține senzori mai sensibili și mai eficienți[14]. Prin avansarea în acest domeniu, se deschid noi oportunități pentru utilizarea semnificativă a senzorilor oxidici de tip p în aplicațiile de detectare a gazelor.

Shang Gao și echipa sa [55] au dezvoltat heterostructuri pe bază de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ și $\text{Au}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ pentru detectarea compusului gazos trietilamină (TEA). Caracterizarea senzorială a arătat că compozitul de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ prezintă un răspuns

îmbunătățit pentru detectia TEA în concentrații cuprinse între 45,5 și 100 ppm la 160 °C, iar decorarea cu Au îmbunătățește semnificativ performanța senzorială pentru TEA, ajungând la 261,8 la 180 °C. Efectele heterojoncțiunilor oxidice și joncțiunilor Schottky Au/CuO, Au/Cu₂O au fost discutate, evidențiindu-se că prezența acestora induce un efect de sensibilizare electronică, care facilitează adsorbția oxigenului la suprafață și îmbunătățește semnificativ răspunsul la gazul testat.

Abderrahim Moumen și echipa sa [14] au realizat o revizuire detaliată a utilizării filmelor subțiri pe bază de semiconductori de tip p în aplicații de detectare chimică. Au fost prezentate avantajele utilizării acestor filme, cum ar fi un efect catalitic mai mare, o dependență redusă de umiditate și o viteză de recuperare îmbunătățită, precum și diferitele metode de sinteză utilizate. De asemenea, au fost revizuite caracteristicile de detectare ale filmelor subțiri pe bază de semiconductori de tip p și strategiile pentru îmbunătățirea performanței acestora. Revizuirea include o hartă detaliată a utilizării acestor filme subțiri pentru detectarea unui spectru larg de compuși chimici, cum ar fi etanolul (C₂H₅OH), acetona (CH₃COCH₃), formaldehida (CH₂O), propanul (C₃H₈), izopropanolul (C₃H₈O), hidrogenul (H₂), amoniacul (NH₃), dioxidul de azot (NO₂), dioxidul de carbon (CO₂) și ozonul (O₃).

1.2.3.2. Clasificarea senzorilor în funcție de forma și dimensiunea structurilor

În general, în funcție de dimensiunile structurilor oxizii nanostructurali pot fi clasificați ca fiind cu: structură zero-dimensională (structură 0D)[57], structură unidimensională (structură 1D)[53] respectiv structură bidimensională (structură 2D)[4]. În plus, senzorii construiți cu mai multe structuri cu dimensiuni reduse suprapuse sunt cunoscute ca și structuri tridimensionale (structură 3D) [50]. Clasificarea structurilor și corelarea cu morfologia este prezentată în figura 1.9.

Materialele „nanodimensionate” posedă proprietăți chimice, fizice și mecanice unice, superioare materialelor masive („bulk”-uri) datorită suprafeței lor specifice ridicate și raportului suprafață-volum foarte mare. În general, raportul ridicat suprafață-volum ale nanomaterialelor crește pe măsură ce dimensiunea nanoparticulelor scade[50]. Mai mult, reducerea dimensiunilor materialelor dă naștere unor fenomene de „confinare cuantică” (este observat atunci când dimensiunea unei particule devine atât de mică încât nu mai poate fi comparată cu lungimea de undă a electronului)[58], care le modifică proprietățile intrinseci. Pot apărea nanomateriale în mai multe morfologii: nano-rod-uri[59], nano-fire[6], nano-whiskers[60], nano-cuburi[61], nano-sfere[32] etc.

Redimensionarea materialelor la nivel nanometric conduce la apariția unor fenomene cuantice unice pentru aceasta clasă de materiale. Aceste fenomene sunt rezultatul restricționării dimensiunii particulelor și pot afecta comportamentul și proprietățile materialelor într-un mod semnificativ. De exemplu, o reducere a dimensiunii particulelor poate duce la modificări ale benzii energetice interzise („band gap”), spectrul de absorbție, conductivitatea electrică și alte proprietăți fizice.





| | | |
|----------------------|---|-------------------------|
| Zero-dimensionale 0D |  | Nanoparticole, clustere |
| Uni-dimensionale 1D |  | Nanofire, nanotuburi, |
| Bi-dimensionale 2D |  | Pelicule, nanomembrane |
| Tri-dimensionale 3D |  | Straturi complexe |

Figura 1.9. Clasificarea nano și micro structurilor în funcție de morfologia lor (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [50])

Dezvoltarea intensivă a nanomaterialelor a deschis noi perspective în domenii precum electronica, optoelectronica, cataliza chimică, medicină și multe altele, întrucât proprietățile lor unice și caracteristicile îmbunătățite oferă oportunități semnificative pentru inovație și aplicații avansate.

Există două abordări principale în sinteza nanoparticulelor: abordarea "de sus în jos" (top-down) și abordarea "de jos în sus" (bottom up). În abordarea „top-down”, materialele masive sunt reduse în dimensiune pentru a obține nanoparticule prin diferite tehnici, cum ar fi litografia, frezare, măcinare, ablație cu laser, pulverizare, dealierea, etc [62].

Pe de altă parte, în abordarea „bottom up”, nanoparticulele sunt obținute prin metode chimice, fizice sau biologice. Aceste metode implică construirea nanoparticulelor la nivel atomic sau molecular, clădindu-le treptat pentru a forma structuri nanoscopice. Sinteza chimică și sinteza fizică sunt cele mai comune itinerarii tehnologice utilizate în abordarea „bottom up”[62].

Metodele de sinteză chimică și fizică oferă avantaje precum obținerea eficientă a unor cantități semnificative de nanoparticule. Cu toate acestea, aceste abordări pot fi mai costisitoare și pot implica utilizarea de substanțe chimice dăunătoare. Totuși aceste metode permit obținerea de nanoparticule cu proprietăți bine controlate și pot fi adaptate pentru a satisface cerințele specifice ale aplicațiilor senzoringe.

În Figura 1.10 sunt prezentate metodele de obținere a oxizilor nanostructurați prin diferite abordări și metode.

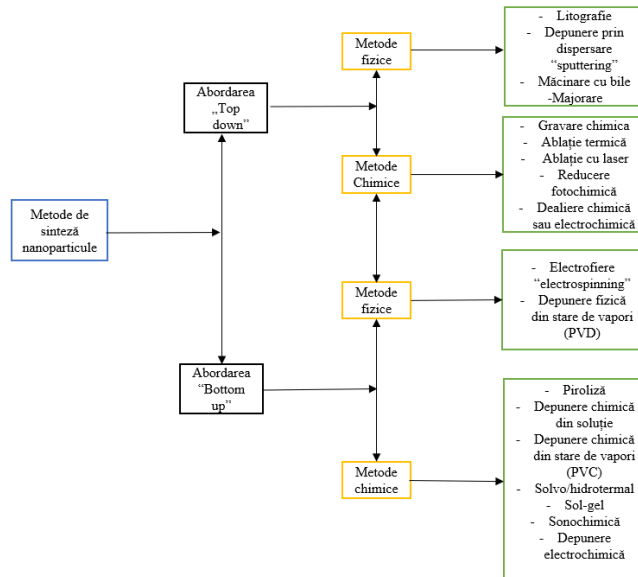


Figura 1.10. Clasificarea metodelor de realizare a materialelor nanostructurate pentru integrarea în senzorică (Figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [62])

Dintre aceste metode dezvoltate pentru sinteza materialelor oxidice cu dimensiuni nano cele mai utilizate sunt:

- Metoda sol-gel: Metodă ce implică transformarea unui precursor de soluție într-un gel și ulterior într-un solid prin procese de gelificare și tratament termic. Această tehnică permite controlul compoziției chimice și a morfologiei materialelor obținute[63].
- Metoda solvo/hidrotermală: implică utilizarea unui solvent și a unor condiții de temperatură și presiune controlate pentru a promova creșterea și formarea cristalină a semiconductoarelor de oxid metalic. Această tehnică permite obținerea unor structuri complexe și controlate. Diferența dintre metoda hidrotermală și solvotermală o reprezintă solventul în care se realizează reacția. Pentru metoda hidrotermală solventul este apa, iar pentru metoda solvotermală solventul poate fi alt lichid (ex alcool, acetona)[64].
- Metoda de sinteză solvo/hidrotermală asistată de microunde: este similară metodei solvo/hidrotermală deosebirea constând în faptul că pentru a avea o temperatură uniform distribuită în rețea, energia termică este furnizată prin intermediul microundelor[65].
- Metoda de sinteză sonochimică asistată de ultrasunete: se realizează nanomateriale folosind efectul undelor la frecvența ultrasonică asupra unor reacții chimice. Aplicarea acestor unde la frecvențe ridicate (20 kHz–10 MHz) asupra soluției din reacție duce la un fenomen de cavitație acustică care favorizează obținerea unor materiale cu morfologii și structuri controlate [66].
- Depunerea electrochimică: are la bază reacțiile electrochimice pentru a depune stratul de oxid metalic pe un substrat. Electrozi sunt utilizați pentru a induce reacția de oxidare-reducere care duce la formarea materialului dorit [67].

- Depunerea chimică în vapori (CVD): este o metodă ce implică utilizarea unui precursor chimic gazos care reacționează cu substratul pentru a forma oxidul metalic dorit. Este o tehnică larg utilizată și permite controlul precis al compoziției și structurii materialelor obținute [68].
- Depunerea fizică în vapori (PVD): e o tehnică care constă din vaporizarea sau evaporarea unui material sursă și depunerea sa pe substrat într-o cameră cu vid. Aceasta poate fi realizată prin evaporarea cu arc electric, sputtering magnetron, sau prin epitaxie prin difracție de electroni [69].
- Oxidarea termică: este o tehnică importantă utilizată pentru sinteza materialelor semiconductoare oxidice. Implică expunerea substraturilor metalice la temperaturi ridicate în prezența aerului, ceea ce duce la formarea de straturi de oxid. Oxidarea termică este considerată o metodă simplă și eficientă de obținere a nanostructurilor și microstructurilor de oxid metalic, cum ar fi nanofire, nanoroduri și nanobile pe suprafața metalică. Ca avantaje se pot aminti: costuri reduse de producție și capacitatea de a obține oxizi metalici la scară largă, fără utilizarea substanțelor chimice periculoase [70].

Se menționează că sunt metode de sinteză care permit doar obținerea oxidului metalic, în timp ce procesarea prin depunerea straturilor subțiri are loc ulterior (de exemplu, metoda sol-gel). Pudra obținută este amestecată cu un polimer organic fiind ulterior depusă pe substrat prin tehnici de depunere a filmelor subțiri precum „spin coating” [71], „dip coating” [72], „spray pyrolysis” [73], „Dr. Blade” [74] etc. Pe de altă parte, există metode care permit realizarea și depunerea straturilor de oxid într-un singur pas (metoda CVD) [68]. Din punct de vedere al costului, metodele de realizare și depunere a filmelor oxidice într-un singur strat pot fi mai scumpe, dar permit un control mai bun al dimensiunilor straturilor și cristalitelor materialelor sintetizate.

1.3. Nanomateriale obținute prin dealierea aliajelor metalice amorse

1.3.1. Considerații generale asupra procesului de dealiere

Procesul de dealiere „dealloying” este considerat un proces de sinteză „top-down” care permite obținerea materialelor nanostructurate și nanoporoase prin îndepărtarea selectivă a unor componente din aliajul original [75, 76].

Aliajele metalice nanoporoase obținute prin procedeul de dealiere ocupă o poziție unică în spectrul de producție a materialelor poroase. Acestea sunt fabricate prin dizolvarea selectivă a unuia sau mai multor componente dintr-un aliaj, rezultând o rețea tridimensională cu nano și micro porozitate. Scara de lungime inițială a acestor materiale este la nivel nanometric, însă rețeaua poroasă poate crește prin corodare continuă, atingând ordine de mărime mai mari. Prin controlul ratei de dizolvare și reorganizare, se pot obține metale nanoporoase cu lungimi specifice (ligament și/sau diametrul porilor) între câțiva nanometri și zeci de micrometri [77].

Conceptul de dealiere a fost cunoscut de peste un secol, însă într-un context negativ, ca fenomen care trebuie evitat. În special, dealierea alamei a fost studiată încă din perioada războiului civil american, iar efectele chimice, cum ar fi adăugarea a 1% de staniu în aliajul Cu/Zn, au fost intens studiate [78].

Pickering și echipa sa [79] a făcut cunoscut mecanismul de bază a procesului de dealiere încă din anii 1960, prin multiplele lor studii asupra aliajelor bazate pe aur.

Cu toate acestea, o primă privire detaliată asupra microstructurilor formate prin procesul de dealiere a fost realizată în anii 1970 de către Forty [80]. Cercetările realizate de Pickering și Forty au avut un rol crucial în dezvoltarea studiului modern al dealierii ca proces de prelucrare "de sus în jos" a nanomaterialelor.

1.3.2. Studiul bibliometric asupra procesului de dealiere pentru obținerea de nanomateriale

Prelucrarea statistică a publicațiilor științifice din ultimii 10 ani de pe platforma Scopus în domeniul procesului de dealiere „dealloying” este prezentată în figura 1.11. Se poate observa un trend crescător al interesului obținerii de nanomateriale prin procesul de dealiere. Datorită proprietăților materialelor obținute și a reproductivității procesului se estimează o creștere în anii care urmează a interesului pentru acest proces tehnologic.

Procedeele de dealiere a materialelor metalice pot fi grupate în trei categorii principale: dealiere chimică, dealiere electrochimică și dealiere în stare de vapori. În anul 2022, proporția articolelor științifice care au urmărit obținerea de nanomateriale prin aceste metode a fost: aproximativ de 36% pentru dealierea chimică, 58% pentru dealierea electrochimică și 6% pentru dealierea în stare de vapori (conform figurii 1.12).

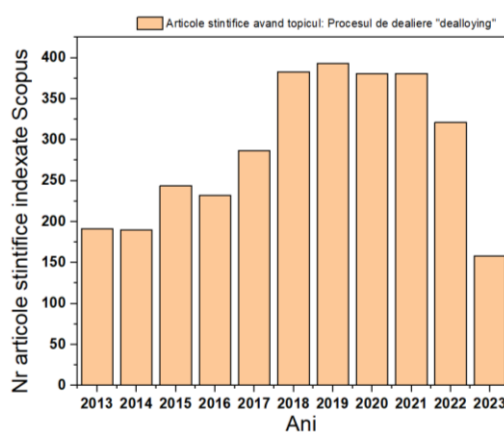


Figura 1.11. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul procesului de dealiere - "dealloying" (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

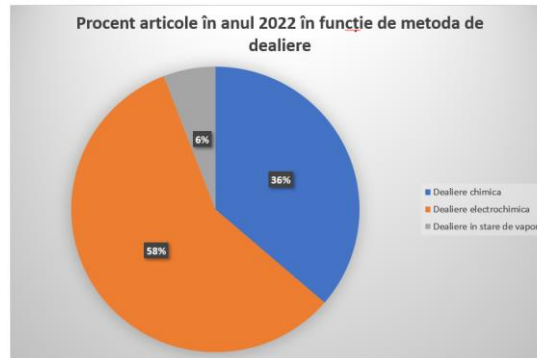


Figura 1.12. Ponderea studiilor științifice din anul 2022 asupra proceselor de dealiere în funcție de tipul procesului utilizat în funcție de tipul semiconductorului (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

1.3.3. Mecanismul procesului de dealiere

Dealiera poate fi considerată ca un proces comun de coroziune, în care un aliaj este "despărțit" prin dizolvare selectivă a elementelor sale cu activitate electrochimică mai mare. Acest proces duce la formarea unui burete nanoporos compus în mare parte din constituenții mai nobili din componența aliajului. Porii se formează deoarece atomii mai nobili sunt chimic atrași să se agregă în clustere bidimensionale prin procesul de separare a fazelor la interfața solid-electrolit, iar suprafața porilor crește în mod continuu datorită coroziunii [81]. În figura 1.13 se prezintă în mod schematic procesul de dealiere chimică pentru obținere materialelor nanoporoase.

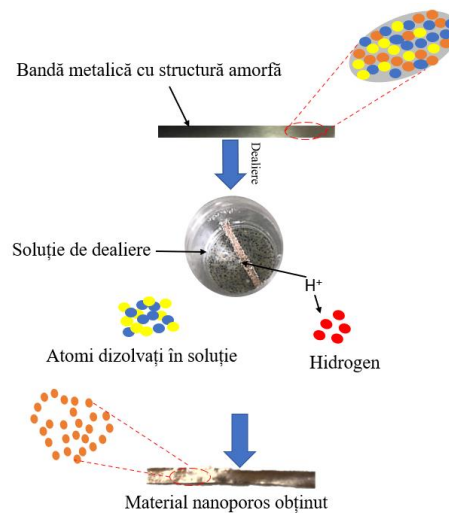


Figura 1.13. Ilustrarea schematică a procesului de dealiere chimică pentru obținerea de materiale nanoporoase

1.3.4. Structuri nanoporoase obținute prin dealierea aliajelor metalice amorse pe bază de cupru

Procesul de dealiere a stat la baza sintezei unei varietăți de materiale metalice nanoporoase, cum ar fi aurul nanoporos (NPG)[82], argintul nanoporos (NPS)[83], platina nanoporoasă (NPP)[84], nichelul nanoporos (NPN)[85], cuprul nanoporos (NPC)[61], precum și alte materiale compozite nanoporoase de tip metal-metal sau metal-oxid, adaptate pentru diverse aplicații electrochimice. Aceste materiale prezintă proprietăți unice și pot fi utilizate într-o gamă largă de domenii, inclusiv cataliză [86], senzorială [87], energie [8] și medicină [87].

Benzile metalice cu structură amorfă, caracterizate prin compoziție omogenă și absența defectelor, limitelor intra granulare, fazelor secundare și segregării elementelor, reprezintă candidați ideali pentru procesul de dealiere[61].

Producerea cuprului nanoporos (NPC) prin dealierea benzilor amorse este un proces relativ simplu, rezultând structuri similare bureților din acest metal nobil. NPC-urile se caracterizează prin proprietăți electrochimice îmbunătățite datorită suprafeței mari a acestei structuri și pot fi utilizate în senzori, baterii și cataliză. În cadrul procesului de dealiere, NPC-ul a fost obținut din diferite sisteme de aliaje amorse, precum Ti-Cu [88], Al-Cu-Mg [89], Mg-Cu-Y [90] și Cu-Hf-Al [91], prin metode electrochimice sau chimice, prezentând dimensiuni porilor raportate între 25 și 500 nm. Evoluția nanoporozității a fost puternic influențată de compoziția chimică a aliajelor, având proprietăți de difuzie diferite la nivelul suprafeței.

Datorită calității excelente a materialelor obținute și ușurinței procesului de fabricație, mulți cercetători s-au concentrat pe obținerea de materiale nanoporoase pe bază de cupru prin dealierea benzilor amorse.

Procesul de dealiere a unei sticle metalice ternare, aliajul $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$, a fost investigată în condiții de coroziune folosind soluții de HF [92]. Prin cufundarea aliajului cu compoziție amorfă în soluție de HF, a avut loc eliminarea selectivă a elementelor Zr și Ti, rezultând formarea de cupru cristalin nanoporos la temperatura camerei. Creșterea concentrației de HF a dus la mărirea grosimii stratului de cupru format, indicând o mărire a ratei de dealiere. De exemplu, cu o soluție de HF de 0,1 M, întreaga grosime a benzii de aliaj a fost corodată în 1200 de secunde, ceea ce corespunde unei viteze de corodare de 20 nm/s la temperatura camerei. Microstructura benzii de cupru este, de asemenea, puternic afectată prin creșterea concentrației de HF.

Prin adăugarea unei mici cantități de Ag și modificarea difuzivității la suprafață, s-au obținut compozite nano-poroase (NPC) rentabile economic, cu o dimensiune a porilor cuprinsă între 8 și 55 nm.[93] Aliajele amorse $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$, $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{39}\text{Ag}_1$ și $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{38}\text{Ag}_2$ au fost supuse procesului de dealiere în soluții de HF cu concentrații cuprinse între 0,03 M și 0,13 M, utilizând o metodă de imersie liberă. Benzile rezultate au fost confirmate ca fiind nanoporoase, având o structură cubică cu fețe centrate (fcc), care conțineau grupări Cu-Ag și Ag. În timpul procesului de dealiere și rearanjare atomică a atomilor de Cu și Ag, s-au format defecte în rețea, precum separarea fazelor, granițele dintre cristale și dislocații. Structura finală nanoporoasă a prezentat dimensiuni caracteristice similare între pori și ligamente, datorită corodării continue sub reacția galvanică între faza Ag și matricea Cu-Ag. De asemenea, s-a observat o scădere a difuzivității la suprafață a aliajelor $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$ odată cu adăugarea de Ag.

Au fost fabricate compozite nano-poroase (NPC) eficiente din punct de vedere al costurilor utilizând benzi amorse din aliaje de Ti-Cu-Ni.[94] Procesul de dealiere a fost realizat într-o soluție de HF cu o concentrație de 0,03 M la temperatura

ambientală de 298 K. Timpul de imersare a variat între 1,8-43,2 ks, iar la o temperatură constantă de 298.323-348 K, timpul de imersare a fost de 10,8 ks. S-a observat că dimensiunea nanoporilor a crescut odată cu creșterea timpului de imersare. Energia de activare pentru evoluția nanoporozității a fost estimată la 68 kJ mol⁻¹. În comparație cu benzile din aliajul Ti₆₀Cu₄₀, s-a constatat că adăugarea a 1% Ni a determinat o reducere a dimensiunii porilor de la 71 nm la 23 nm. Atomii de Ni au fost implicați în reacțiile de difuzie la interfața benzilor, precum și în procesul de rearanjare a atomilor de Cu. Prezența atomilor de Ni a suprimat difuzia atomilor de cupru, rezultând în formarea unei structuri nanoporoase mai fine.

Aliajele amorfe Mg₆₅Cu_{25-x}Y₁₀Ag_x (x = 0, 2, 4, 8) au fost supuse procesului de dealiere într-o soluție apoasă de acid sulfuric în condiții de coroziune liberă.[86] Ca rezultat al acestui proces, s-au format benzi compuse predominant din cupru. Prin adăugarea unei cantități reduse de Ag, difuzivitatea suprafeței a scăzut, ceea ce a permis obținerea unei structuri nanoporoase extrem de fine. În cazul aliajului amorf Mg₆₅Cu₂₁Y₁₀Ag₄, dealiat într-o soluție de 1 M H₂SO₄ pentru o scurtă perioadă de timp (30 s), s-a format o structură nanoporoasă bimetalică compusă din Cu și Ag, în ciuda solubilității reduse a Ag. Odată ce conținutul de Ag a crescut (x = 8), s-a observat precipitarea particulelor bogate în Ag pe suprafața ligamentului. De asemenea, prin imersarea aliajului amorf Mg₆₅Cu₂₁Y₁₀Ag₄ într-o soluție de 0,1 M H₂SO₄ pentru 10 minute, s-a format un ligament monometalic compus din cupru, cu ligamente mai mari, și cu particule de argint depuse pe suprafața ligamentului.

În cadrul acestui studiu, s-a realizat sinteza unor materiale pe baza de cupru nanoporos (NPC) prin intermediul dealierii electrochimice a benzilor metalice amorfe, utilizând aliajele Mg_{90-x}CuXY₁₀ (x = 20, 25, 30, 40 %).[95] Procesul a avut loc într-o soluție de 0,04 M H₂SO₄, în condiții de coroziune liberă, variind atât timpul de imersare, cât și temperatura de menținere. Rezultatele obținute au indicat o corelație aproximativ liniară între dimensiunea ligamentului NPC și conținutul de Cu din aliajul amorf, cu valori cuprinse între 20% și 40%. Prin controlul timpului și temperaturii de proces, dimensiunea ligamentului a putut fi ajustată în intervalul de 30-200 nm.

Un alt studiu de succes [96] a fost realizat pentru obținerea de cupru nanoporos (NPC) prin dealierea benzilor amorfe ale aliajului Cu₄₅Al₄₅Ti₁₀ într-o soluție de HCl, utilizând diferiți parametri experimentali, în scopul obținerii unei aplicații sono-catalitice. Prin ajustarea temperaturii de reacție, a timpului de menținere și concentrațiilor de acid, a fost posibilă reglarea fină a lățimii ligamentului de cupru, în intervalul de 39 până la 79 nm. Cuprul nanoporos (NPC) obținut prin acest proces a prezentat o performanță excelentă în sono-cataliza, reușind să degradeze 99% din metil portocaliu (20mg · L⁻¹) într-un interval de 15 minute, în prezența H₂O₂.

O altă metodă relativ simplă de dealiere selectivă a pulberii metalice amorfe din aliajul Ti_{42.5}Cu₄₀Zr₁₀Ni₅Sn_{2.5}, combinată cu un tratament de recoacere în aer, pentru obținerea de heterostructuri nanoporoase de CuO de tip „urchin core-shell” (nucleu cochilie tip arici) a fost prezentată în lucrarea [97]. Prin dealiere hidrotermală a pulberilor metalice amorfe la 140 °C timp de 120 minute în soluție de NaOH, urmată de un tratament termic de recoacere la 420 °C și 450 °C în aer (105 Pa), s-au format straturi de rețea de tip „urchin core-shell” pe suprafața pulberilor. Aceste straturi constau în nanoparticule cristalizate de CuO. În cazul în care temperatura de recoacere a fost crescută la 500 °C și 550 °C, nanoparticulele de CuO s-au transformat în nanoroduri pe suprafața particulelor de pulbere amorfe nanoporoase, formând astfel structuri de tip „urchin core-shell”. Pulberile de tip „urchin core-shell” prezintă

proprietăți fotovoltaiice de suprafață considerabile și răspunsuri foarte eficiente în intervalul de lumină vizibilă (~600 nm) după tratamentul de recoacere în aer.

În conformitate cu studiile relevante din literatura de specialitate, putem trage concluzia că aliajele bazate pe materiale amorfe reprezintă o opțiune excelentă pentru producerea nanomaterialelor nanoporoase top-down prin procesul de dealiere. Această abordare permite controlul precis al formei, dimensiunii și distribuției porilor în structurile rezultate. Aliajele metalice amorfe oferă proprietăți mecanice cat și structurale, ceea ce facilitează integrarea în procesul de dealiere și obținerea de nanomateriale cu proprietăți optime. Prin ajustarea parametrilor de proces, cum ar fi compoziția aliajului, compoziția soluției de dealiere, timpul de menținere și temperatura, se pot obține nanomateriale nanoporoase cu caracteristici specifice și performanțe îmbunătățite. Aceste rezultate evidențiază potențialul semnificativ al aliajelor amorfe pentru fabricarea de nanomateriale nanoporoase prin procesul de dealiere top-down.

1.4. Semiconductori TiO₂ utilizați în senzorică

1.4.1. Considerații generale

Dioxidul de titan (TiO₂) este un material semiconductor de tip n , caracterizat de o bandă energetică "band gap" de aproximativ 3 eV.

Acest material a atras o atenție semnificativă datorită aplicațiilor sale în domeniul fotocatalizei, celulelor solare, senzorilor de gaze și fotodetectorilor de UV. Ca și oxid metalic, TiO₂ prezintă stabilitate chimică și termică, este ne-toxic și are un cost relativ scăzut de producție precum și capacitatea de a modula proprietățile sale structurale, optice și de transport, ceea ce îl face atractiv pentru aplicații practice [44].

Dioxidul de titan există în natură în trei forme cristaline principale: anatas, brookit și rutil. Faza rutil este cea mai stabilă, în timp ce fazele anatas și brookit sunt metastabile și pot fi convertite ireversibil în faza rutil prin încălzire la temperaturi ridicate în intervalul 500-800 °C. Faza anatas este cea mai utilizată în domeniul senzoricii datorită capacității sale remarcabile de a reacționa cu compuși gazoși [98] sau/și cu radiația UV [99], precum și datorită suprafeței sale active ridicate [44].

Unul dintre aspectele importante ale TiO₂ în senzorică este capacitatea sa de a funcționa ca și senzor de gaz. Datorită naturii sale poroase precum și a suprafeței specifice ridicate, dioxidul de titan poate interacționa eficient cu gazele și vapori gazoși generând o sensibilitate ridicată. De exemplu, TiO₂ este utilizat pe scară largă ca și senzor de gaz pentru detectarea monoxidului de carbon (CO), hidrogenului (H₂), oxidului de azot (NO_x), compușilor organici volatili (COV) și multor alte gaze poluante. Prin modificarea morfologiei și a dimensiunii cristalitelor, se poate îmbunătăți selectivitatea și sensibilitatea senzorilor de gaz pe baza acestui material [44, 98].

De asemenea, datorită benzii energetice "band gap" relativ mare și implicit, absorbția sa în domeniul UV, dioxidul de titan poate fi utilizat ca și fotodetector, având capacitatea de a genera perechi electron-gol sub influența radiației luminoase UV. Această proprietate face posibilă detectarea și măsurarea intensității luminii, în special în domeniul radiației UV, dar și în domeniul UV apropiat [4, 99].

Proprietățile de detectare ale senzorilor pe bază de TiO₂ depind în mare măsură de morfologia acestora. Utilizarea materialelor nanostructurate oferă noi oportunități pentru îmbunătățirea proprietăților senzorilor de gaz datorită avantajelor lor în ceea ce privește suprafața specifică și tranzițiile electronice îmbunătățite. În prezent, s-au dezvoltat diverse strategii pentru a controla sinteza materialelor nanostructurate de TiO₂ cu forme și dimensiuni variate. Geometria nanomaterialelor de TiO₂ poate varia de la structuri zero dimensionale, unidimensionale, bidimensionale sau chiar tridimensionale [44, 100].

Cu toate acestea, senzorii de gaze bazați pe dioxidul de titan în faza pură prezintă unele limitări mai ales datorită benzii energetice "band gap" relativ mari ceea ce duce la o selectivitate scăzută, nevoia funcționării la temperaturi ridicate de operare precum și instabilitate în ceea ce privește repetabilitatea. Prin urmare, nanomaterialele multicomponent bazate pe TiO₂ au fost considerate de mult timp o metodă fezabilă pentru a îmbunătăți performanțele de detecție [39, 101].

Aceste nanomaterialele compozite multicomponent prezintă atât proprietățile componentelor individuale cât și prezintă noi proprietăți datorită interacțiunii puternice la interfața nanometrică dintre componente.

În domeniul senzoricii, nanomaterialele compozite pe bază de TiO₂ sunt împărțite în două categorii principale: materialele dopate cu elemente metalice și heterojoncțiuni funcționalizate cu oxizi semiconductori. În cazul cercetărilor de față heterojoncțiunile oxidice prezintă un interes deosebit.

Materialele de tip n prezintă o sensibilitate mai mare în comparație cu materialele de tip p, în timp ce materialele de tip p au o selectivitate mai bună și o temperatură de funcționare mai scăzută [14]. Studiile științifice au evidențiat că răspunsul senzorial al materialelor de tip p poate fi calculat prin înmulțirea rădăcinii pătrate a răspunsului materialelor de tip n, având dimensiuni cristaline și morfologie identice. În construcția heterojoncțiunilor oxidice, există patru tipuri de aranjamente: n-n, p-n, p-p și n-p (care reprezintă o joncțiune p-n în polarizare indirectă). În special, heterojoncțiunile pot îmbunătăți transferul de electroni și crește bariera de potențial la interfață, datorită diferențelor de nivel Fermi, îmbunătățind astfel sensibilitatea materialului senzitiv. Heterojoncțiunile oxidice pot genera la interfață straturi de electroni/goluri „epuizate”, ceea ce conduce la o absorbție mai eficientă a moleculelor de O₂ și îmbunătățește semnificativ proprietățile de detectare, cu un factor de multiplicare al sensibilității de ordinul zecilor de ori, conform rezultatelor științifice [25].

Jianping Xu și echipa [100] au dezvoltat un senzor autoalimentat pentru detectarea UV bazat pe heterojoncțiuni n-TiO₂/p-NiO. Aceasta a fost realizat prin creșterea nanofirelor de TiO₂ pe un substrat FTO utilizând metoda hidrotermală, urmată de depunerea stratului p-NiO prin procesul de dispersie "sputtering". În modul autoalimentat, dispozitivul heterojoncțional a prezentat un fotocurent ridicat de $1,2 \times 10^{-6}$ A și o sensibilitate înaltă de 74 mA/W la iradierea cu radiație UV. Rezultatele obținute în această lucrare demonstrează dezvoltarea de fotodetectori de UV autoalimentați de înaltă performanță utilizând TiO₂ într-o structură heterostructurală și optimizarea procesului de fabricație.

Kuo-Chin Hsu și echipa sa [102] au dezvoltat un senzor pentru detectarea CO pe baza de heterojoncțiuni TiO₂/perovskite. Producția senzorului a implicat creșterea electrochimică a nanotuburilor de TiO₂ ca o componentă n-TiO₂ pe un substrat de Ti, urmată de depunerea compusului p-LSCNO în stare de gel pe suportul Ti/TiO₂ și tratamentul termic ulterior. Rezultatele experimentale au arătat că structura pe bază de heterojoncțiune TiO₂/LSCNO a prezentat o sensibilitate îmbunătățită la detectarea

CO la temperatura de 200 °C pentru o concentrație de CO de 400 ppm. Răspunsul senzorului de CO a fost de 38,41%, demonstrând de asemenea și o bună recuperare și reproductibilitate.

Umesh T. Nakate și echipa [101] au fabricat un senzor de heterojuncțiune p-CuO/n-TiO₂ utilizând nanoparticule de CuO și TiO₂ depuse sub formă de pastă și calcinate la 250 °C. Senzorii fabricați pe baza heterojuncțiunii oxidice au fost testați pentru detectarea monoxidului de carbon (CO) într-un interval de 50-800 ppm, prezentând un răspuns maxim de 854% pentru 800 ppm CO la 250 °C și un răspuns de 177% pentru 50 ppm CO. De asemenea, s-a testat selectivitatea senzorului pentru gaze precum CO, dioxid de carbon (CO₂), dioxid de azot (NO₂), etanol (C₂H₅OH), hidrogen (H₂) și metan (CH₄), constatându-se o selectivitate remarcabilă pentru CO.

Daniela Nunes și echipa sa [98] au realizat o analiză detaliată a senzorilor flexibili utilizați în detecția de gaze și radiație ultravioletă (UV)/fotodetectori, având TiO₂ nanostructurat ca strat de detecție. Ei au evidențiat faptul că TiO₂ nanostructurat prezintă un raport mare suprafață-volum și o reactivitate ridicată a suprafeței, îmbunătățind performanța senzorului. De asemenea, au prezentat tendința de scădere a temperaturilor de lucru ale senzorilor de gaze și UV către temperatura camerei. Această scădere a temperaturii de funcționare implică cuplarea cu alte elemente sau materiale precum: metale, semiconductori, polimeri conductivi, nanomateriale pe bază de carbon, dar și nanostructuri pe bază de celuloză. De asemenea, au demonstrat că obținerea materialelor nanostructurate de TiO₂ folosind substrat de Ti metalic obținut prin anodizare electrochimică sau prin oxidare termică poate duce la senzori cu răspunsuri ridicate și o bună selectivitate, iar acest lucru este asociat cu raportul mare suprafață-volum al acestor nanostructuri.

1.4.2. Studiul bibliometric asupra senzorilor pe bază de TiO₂

Figura 1.14. prezintă o analiză statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani de pe platforma Scopus în domeniul senzorilor oxidici pe bază de TiO₂ utilizați în senzorială. Această cercetare acoperă atât modulele senzitive pe bază de dioxid de titan pur, cât și senzorii pe bază de heterostructuri de tip oxid/metal și oxid/oxid utilizați în senzorială. Este observat un interes crescut în numărul de publicații științifice privind utilizarea dioxidului de titan ca senzor în perioada 2013-2022.

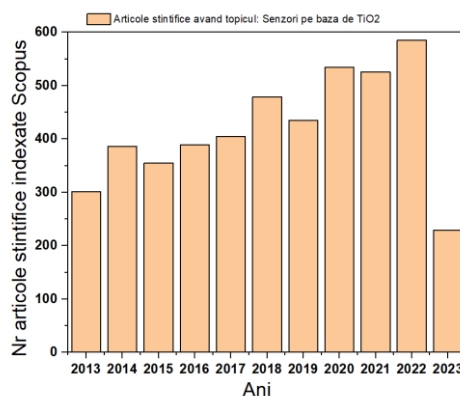


Figura 1.14. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe bază de TiO₂(figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

1.5. Semiconductori ZnO utilizați în senzorică

1.5.1 Considerații generale

Oxidul de zinc (ZnO) este un semiconductor de tip n cu o bandă interzisă "band gap" largă, având o valoare aproximativă de 3,3 eV. Acesta prezintă o mobilitate mare a electronilor ($\sim 400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) și o energie mare de legare a excitonilor (60 meV).[41] Datorită proprietăților sale semiconductoare și optice remarcabile, ZnO a atras un interes considerabil într-o varietate de aplicații, inclusiv ca electrod oxidic conductor transparent, în celule solare, dispozitive de emisie a luminii albastre/UV, senzori de gaze și fotodetector pentru radiația UV.[103]

Oxidul de zinc, datorită avantajelor sale precum biocompatibilitatea, stabilitatea chimică, sustenabilitatea ecologică și costurile reduse de sinteză, se află printre cei mai investigați oxizi în domeniul detectării gazelor toxice și nocive, inclusiv oxizii de azot (NO_x), monoxidul de carbon (CO), dioxid de carbon (CO_2)[103], dioxidul de sulf (SO_2) și diverși compuși organici volatili (COV). Prin modificarea morfologiei și a dimensiunii cristalitelor, se poate îmbunătăți selectivitatea și sensibilitatea senzorilor de gaz pe baza acestui material.[41]

Datorită valorii sale relativ mari a benzii interzise "band gap" și a absorbției în domeniul UV, oxidul de zinc poate fi folosit ca un fotodetector eficient, generând perechi electron-gol sub influența radiației luminoase UV. Această proprietate permite detectarea și măsurarea intensității luminii, în special în domeniul radiației UV, precum și în domeniul de UV apropiat.

Oxidul de zinc se găsește în natură sub două forme cristaline principale. În condiții normale de temperatură și presiune ZnO prezintă o structură stabilă hexagonală de wurzit. ZnO poate fi făcut să cristalizeze într-o structură cubică de blendă de zinc.

În cercetarea proprietăților de detectare a gazelor, controlul morfologiei materialelor are un impact semnificativ asupra performanței senzorilor de gaze. Utilizarea materialelor nanostructurate oferă noi oportunități de îmbunătățire a performanțelor senzorilor de gaze, datorită avantajelor lor legate de suprafața specifică extinsă și tranzițiilor electronice îmbunătățite.[104] Datorită structurii sale cristaline, ZnO poate fi configurat în diferite forme și morfologii, inclusiv nanoparticule cu dimensiune zero-dimensională (quantum dots - QDs), structuri unidimensionale (1D)[104], bidimensionale (2D)[69] și tridimensionale (3D)[41].

Nanofirele de ZnO sunt una dintre cele mai studiate nanostructuri de oxid metalic datorită aplicațiilor lor variate în domeniile electronice, optoelectronice, senzori, dispozitive de colectare a energiei, suprafețe superhidrofobe etc. Proprietățile ZnO pot fi îmbunătățite prin realizarea de compozite multicomponent pe bază de heterostructuri ZnO, care pot fi de tip oxid/metal[104] sau oxid/oxid[105]. Prin exploatarea sinergiei dintre ZnO și alți oxizi metalici, se formează heterojuncțiuni oxidice care îmbunătățesc proprietățile de detectare și sensibilitate la radiația UV.[105] Acest domeniu a fost intens studiat de către echipe de cercetători care au demonstrat fezabilitatea utilizării joncțiunilor oxidice în aplicații senzoritice.

B. Huang și echipa sa [106] au realizat heterojuncțiuni de tip "core-shell" utilizând nanofibre de n-ZnO@n-In₂O₃ prin metoda "electrospinning". Studiul lor a evidențiat faptul că nivelul Fermi al In₂O₃ este mai înalt decât cel al ZnO, ceea ce determină transferul de electroni de la In₂O₃ la ZnO până când nivelul Fermi al ambelor materiale atinge echilibrul. Acest proces conduce la formarea unei regiuni

epuizate de electroni în stratul de In_2O_3 , îmbunătățind astfel sensibilitatea senzorului prin modificarea barierei și a transportului de electroni în material. În urma testelor realizate, s-a constatat că heterostructurile oxidice $\text{ZnO}@\text{In}_2\text{O}_3$ au înregistrat un răspuns maxim de 57,98 la 200 ppm de etanol la o temperatură de detectare de 225 °C.

C. Han și colaboratorii săi [107] au combinat procesul de "electrospinning" cu tehnologia de depunere prin "atomic layer deposition". Apoi, au aplicat un proces de calcinare adiacent pentru a obține heterojuncțiuni unidimensionale p-CuO/n-ZnO utilizate în detectarea gazului H_2S . Rezultatele obținute validează proprietățile îmbunătățite ale senzorilor utilizând heterojuncțiuni oxidice. Conform rezultatelor lor, senzorul bazat pe heterojuncțiunea CuO/ZnO a înregistrat o sensibilitate de aproximativ 6 și 45 de ori mai mare decât cea a senzorilor pe baza de ZnO pur și CuO pur.

Parashurama Salunkhe și echipa sa [108] au dezvoltat un dispozitiv transparent cu auto-alimentare pentru detectarea radiației ultraviolete (UV) pe baza heterojuncțiuni n-ZnO/p-NiO. Straturile de oxid au fost depuse pe un substrat de sticlă ITO utilizând tehnica de depunere "magnetron sputtering", urmată de tratament termic la diferite temperaturi, pentru a investiga efectul temperaturii asupra performanțelor dispozitivului fotodetector (PD). Toți fotodetectorii cu auto-alimentare au prezentat o funcționare stabilă la o polarizare de 0V. Cea mai rapidă viteză de răspuns și recuperare, respectiv 197,29 ms și 537,10 ms (pentru recuperare), a fost înregistrată la dispozitivul tratat la 100°C. Curentul autogenerat a variat între 13,01 mA/W și 6,52 mA/W în funcție de temperatura de tratament termic.

Abul Monsur Mohammed Musa și echipa sa [109] au realizat senzori ieftini pentru detectarea CO_2 la concentrații ridicate, care funcționează la temperatura camerei, pe baza de heterojuncțiuni oxide mixte ZnO/CuO. Pentru a obține acești senzori, au fost preparați oxizi mixți din precursori metalici, prin amestecarea acestora pentru a forma un gel, variind raportul molar Zn/Cu al soluției precursore între 0,3, 0,5 și 0,7. Gelul obținut a fost depus pe un substrat de sticlă prin tehnica de dip-coating, pentru a obține datele electrice necesare. Rezultatele obținute au demonstrat că filmele compozite ZnO-CuO cu un raport molar mai mare (0,7) și o grosime de aproximativ 318 nm au prezentat cel mai mare răspuns de detectare (~48%) la o concentrație de 10.000 ppm CO_2 la temperatura camerei.

Fatemeh Bagheri și echipa sa [110] au dezvoltat senzori pentru detectarea CO_2 sub iradierea cu UV, utilizând nanoparticule de ZnO depuse prin tehnica "drop-casting" pe un electrod de aur interconectat. Scopul lor a fost de a reduce temperatura de funcționare la sub 100 °C. Rezultatele lor indică faptul că utilizarea simultană a două abordări, materialele nanostructurate și iradierea cu UV, duce la îmbunătățirea performanței senzorilor, deoarece oxigenul adsorbit indus de UV este mai activ decât oxigenul pre-adsorbit termic, astfel că răspunsul se îmbunătățește sub iradierea UV. Răspunsul maxim obținut a fost de 16,3% la temperatura camerei și de 21% la 80 °C, sub o intensitate de UV de 1,8 mW/cm² ($\lambda = 390$ nm).

1.5.2. Studiul bibliometric asupra senzorilor pe bază de ZnO

Figura 1.15 prezintă o analiză statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani de pe platforma Scopus în domeniul senzorilor oxidici pe bază de ZnO utilizați în sensoristică. Această cercetare acoperă atât modulele senzitive pe bază de oxid de zinc pur, cât și senzorii pe bază de heterostructuri de tip oxid/metal și oxid/oxid utilizați în sensoristică. Se observă că oxidul de zinc este cel mai utilizat oxid

semiconductor în sensoristică, existând un interes crescut în numărul de publicații științifice privind utilizarea oxidului de zinc ca senzor în perioada 2013-2022.

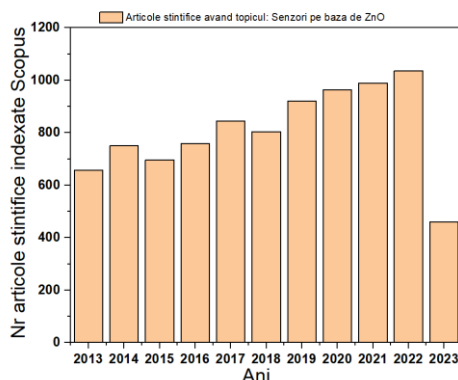


Figura 1.15. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe baza de ZnO (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

1.6. Semiconductori Fe₂O₃ utilizați în sensoristică

1.6.1 Considerații generale

Oxidul feric (Fe₂O₃) este un oxid metalic semiconductor de tip n cu o bandă interzisă „band gap” de 2,2 - 2,9 eV, în funcție de dimensiunea cristalitelor și structura cristalină a materialului.[111] Proprietățile semiconductoare, optice și magnetice ale oxidului de fier, în special α-Fe₂O₃, împreună cu non-toxicitatea și abundența sa în natură, îl fac potrivit pentru o varietate de aplicații. Printre acestea se numără fotocataliza, dispozitivele de stocare a energiei, celulele solare, dispozitivele de stocare a informației magnetice și senzorii de gaze și de radiație luminoasă în domeniul UV și infraroșu apropiat.[112, 113]

În literatura de specialitate, se găsesc numeroase rapoarte despre detectarea diferitelor gaze și compuși organici volatili[114], cum ar fi dioxidul de azot (NO₂)[112], etanolul (C₂H₆O)[111], hidrogenul sulfurat (H₂S) [45] și acetona (C₃H₆O), utilizând α-Fe₂O₃ pur, dopat sau heterostructurat. În prezent, multiple echipe de cercetători încearcă să îmbunătățească performanțele senzorilor α-Fe₂O₃ în detectarea gazelor, prin controlul micro și nanostructurii prin diverse tehnici de preparare fizico-chimică.[115]

Un aspect recent evidențiat este influența morfologiei hematitei asupra proprietăților de detectare a gazelor. Până în prezent, s-au dezvoltat numeroase metode pentru a îmbunătăți performanțele de detectare a gazelor prin sintetizarea diferitelor morfologii cum ar fi micro și nanosfere, nanocuburi, nanofire, nanotuburi și altele. Aceste abordări au permis optimizarea sensibilității și selectivității senzorilor, deschizând noi perspective pentru aplicațiile de detectare a gazelor.[32]

Peliculele subțiri unidimensionale de α-Fe₂O₃ au prezentat o detectare selectivă pentru NO₂, în timp ce structurile unidimensionale sub formă de nanofire au arătat o sensibilitate mai mare la gazul CO, iar structurile asemănătoare florilor de α-Fe₂O₃ au prezentat performanțe superioare în detectarea etanolului. În plus, s-a observat că o morfologie sub formă de sfere goale ("hollow") [32] prezintă un timp

de răspuns semnificativ mai rapid și timpi de recuperare mai scurți, precum și o sensibilitate mai mare la gazele analitice, comparativ cu alte structuri.[112]

Oxidul feric (Fe_2O_3) se formează prin asocierea a trei atomi de oxigen O_2^- cu doi ioni de fier în stare de oxidare $+3$ și se găsește în natură sub mai multe forme cristaline. Cele mai comune forme cristaline ale Fe_2O_3 sunt: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematită), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Faza feta) și $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (faza epsilon). Aceste forme cristaline diferă în structură și proprietăți, oferind o gamă variată de aplicații în diverse domenii.[116]

Oxidul de fier $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, [116] cunoscut și sub numele de hematită, este un mineral foarte răspândit în natură, caracterizat prin culoarea sa roșiatică distinctivă. De-a lungul timpului, s-au utilizat diverse metode pentru a sintetiza nanomateriale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu diferite morfologii și nanostructuri, inclusiv sinteza solvotermală, metoda sol-gel, oxidarea termică, sinteza hidrotermală și metode electrochimice de anodizare.

Datorită sensibilității scăzute și necesității unei temperaturi de operare ridicate, nanomaterialele pe bază de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pur prezintă dificultăți în detectarea gazelor țintă. Din acest motiv, mulți cercetători utilizează heterojuncțiuni oxidice sau efectuează doparea oxidului de fier cu diferite materiale metalice pentru a îmbunătăți proprietățile senzoriale. Aceste abordări au ca scop sporirea sensibilității și selectivității senzorilor, facilitând astfel detectarea eficientă a gazelor.[45, 114]

Tianyu Ai și colectivul de cercetători [117] au dezvoltat senzori pentru detectarea hidrogenului (H_2) bazați pe heterojuncțiuni oxidice $p\text{-MoO}_3/n\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Aceștia au utilizat materiale tridimensionale bazate pe nanocuburi goale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ "hollow" acoperite cu nanoparticule de MoO_3 . Senzorul de gaz fabricat folosește aceste nanostructuri nanostructurate și prezintă proprietăți excelente de detectare a H_2 , cu un timp rapid de răspuns/recuperare la o temperatură de 300°C . Caracteristicile de detectare remarcabile se datorează modificării în înălțimea a barierei potențiale ca rezultat al formării heterojuncțiuni dintre MoO_3 și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

M. Hjiri și echipa sa [118] au investigat comportamentul fazelor α și γ ale Fe_2O_3 în ceea ce privește detectarea diferitelor gaze, cum ar fi NO_2 , CO , CO_2 , NH_3 , H și O_2 , la o temperatură de 250°C . Rezultatele obținute au demonstrat că nanoparticulele $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizate prin sinteza sol-gel au prezentat un potențial promițător pentru detectarea NO_2 . S-a constatat că senzorul prezintă o sensibilitate semnificativ mai mare la NO_2 în comparație cu ceilalți compuși. La o concentrație foarte scăzută de 1 ppm NO_2 și la o temperatură de 250°C , senzorul a înregistrat un răspuns crescut de 1,8 cu timpi de răspuns și recuperare de 24-44 secunde.

Zhihua Wang și colaboratorii [59] au dezvoltat heterojuncții $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ pentru detectarea acetonei. Nanocompozitul heterojuncțional $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ sub forma de nanoroduri a fost sintetizat prin metoda hidrotermală într-o singură etapă. Prin formarea unei heterojuncțiuni $p\text{-n}$ între NiO și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, s-a creat o barieră de potențial la interfața heterojuncțiuni dintre cei doi oxizi. Senzorul format din $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ a prezentat un răspuns remarcabil în detectarea acetonei, atingând un răspuns de aproximativ 290 de ori mai mare față de fazele pure de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și NiO , la o concentrație de 100 ppm acetona și la o temperatură de testare de 280°C . În plus, senzorul a demonstrat un timp de răspuns și recuperare rapid, precum și o bună stabilitate pe termen lung.

Ke Zhang și grupul său [119] au dezvoltat senzori extrem de sensibili pentru detectarea acetonei bazându-se pe heterojuncțiuni $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținute prin metoda hidrotermală și solvotermală. Testele și detectarea gazelor au arătat că, în comparație cu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și ZnO în faza pură, senzorul bazat pe heterojuncțiunea $n\text{-ZnO}/n\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prezintă performanțe superioare.

Acesta prezintă un răspuns ridicat de aproximativ 12 ori mai mare la o concentrație de 100 ppm de acetonă și la temperatură de testare de 220°C , precum și un timp de răspuns și recuperare mai rapid față de senzori în fază pură.

1.6.2. Studiul bibliometric asupra senzorilor pe bază de Fe_2O_3

Figura 1.16 prezintă o analiză statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani pe platforma Scopus în domeniul senzorilor oxidici pe bază de Fe_2O_3 utilizați în senzorială. Această cercetare acoperă atât modulele senzitive pe bază de Fe_2O_3 pur, cât și senzorii pe bază de heterostructuri de tip oxid/metal și oxid/oxid utilizați în senzorială. Se observă că cercetările privind integrarea oxidului de fier (Fe_2O_3) în senzorială sunt mai puține în comparație cu alți oxizi semiconductori menționați anterior. Aceasta poate fi atribuită dezavantajelor pe care le prezintă oxidul de fier în comparație cu alți oxizi, cum ar fi sensibilitatea și selectivitatea mai reduse, temperatura de operare mai ridicată și sensibilitatea la umiditate. Sensibilitatea la umiditate poate afecta negativ sensibilitatea senzorului. Cu toate acestea, în ultimii ani, grupurile de cercetători s-au concentrat pe rezolvarea acestor provocări, cum ar fi stabilitatea oxidului de fier, creșterea sensibilității și selectivității, precum și reducerea temperaturii de operare. Acest lucru este evident prin trendul ascendent al numărului de articole publicate în ultimii 5 ani.

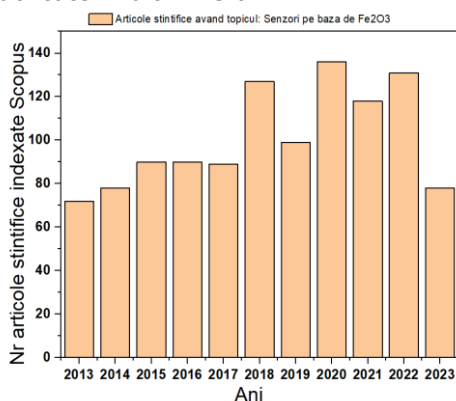


Figura 1.16. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe bază de Fe_2O_3 (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

1.7. Semiconductori CuMnO_2 utilizați în senzorială

Materialele de tip ABO_2 au captat interesul comunității științifice datorită proprietăților lor semiconductoare de tip p. Un exemplu în acest sens este materialul CuMnO_2 , cunoscut sub denumirea de crednerit, care este, de asemenea, un semiconductor de tip p cu o bandă energetică "band gap" cuprinsă între 1,93 și 2,33 eV. Acest material fascinant este derivat din structura delafossitului și găsește aplicații în diverse domenii, cum ar fi cataliza, celulele fotoelectrochimice și dispozitivele multiferoice, printre altele. De-a lungul timpului, oxizii metalici de tip "delafossit" pe bază de cupru CuXO_2 ($X = \text{Mn, Fe, Cr, Al, Ga, In, B}$) au prezentat proprietăți excelente

care au atras o atenție considerabilă, în special CuMnO_2 , datorită proprietăților lor optice și electrice remarcabile.[120]

Sinteza materialului CuMnO_2 , a fost realizată utilizând diverse tehnici, printre care se numără reacții în stare solidă, tehnici sol-gel și metode hidrotermale. Aceste metode au demonstrat succes în obținerea CuMnO_2 , ca și semiconductor de tip p cu proprietăți semiconductoare remarcabile[121, 122].

Au fost raportate capacități remarcabile de stocare a oxigenului la temperatură scăzută în structurile de CuMO_2 . CuMnO_2 a prezentat surprinzător valori mai mari în comparație cu compușii bine-cunoscuți precum CeO_2 . Procesul de intercalare/deintercalare electrochimică a oxigenului a fost investigat în CuMnO_2 , evidențiindu-se potențialul său ca catalizator activ în eliminarea H_2 în lumină vizibilă. Acest compus a demonstrat un comportament semiconductor de tip p stabil la temperatura[121].

Datorită disponibilității limitate a datelor în literatura de specialitate privind utilizarea semiconductorului de tip p CuMnO_2 în domeniul senzorică, realizarea unui studiu numeric exhaustiv a rămas o provocare. În cadrul cercetării doctorale, echipa noastră de cercetători a abordat această problemă și a reușit să demonstreze, pentru prima dată, potențialul acestui material ca componentă în construcția senzorilor heterojuncționali de tip n-p [26]. Această abordare inovatoare a deschis noi perspective în domeniul senzorică și a adus contribuții semnificative în dezvoltarea de dispozitive senzoriale avansate.

Rezultatele obținute au demonstrat o îmbunătățire semnificativă a performanțelor senzorilor heterojuncționali datorită utilizării semiconductorului de tip p CuMnO_2 , deschizând noi posibilități pentru aplicații practice în diferite domenii, cum ar fi monitorizarea mediului, detecția gazelor și aplicațiile medicale[4, 6].

Pe lângă cercetările din cadrul tezei de doctorat am identificat alte două grupuri de cercetători care au demonstrat caracteristicile CuMnO_2 ca și element semiconductor aplicat în senzorică.

C. L. Hsu și colaboratorii săi [123] au sintetizat heterojuncțiuni oxidice de n- ZnO/p-CuMnO_2 printr-un proces complex în mai mulți pași. În primul rând, au depus prin dispersie "sputtering" un strat de aluminiu dopat cu nanoparticule de zinc pe un substrat de sticlă. Pentru a crește o rețea de nanofir de oxid de zinc pe substratul conductor de aluminiu, au aplicat un tratament hidrotermal timp de 6 ore la temperatura de 100 °C. Pentru realizarea heterojuncțiunii, au depus un gel precipitat de CuMnO_2 pe substratul decorat cu fire de ZnO prin procesul "spin coating", urmat de un tratament termic la 200 °C timp de 1,5 ore. Acești pași de depunere și tratament au fost repetați de 4 ori. Cercetătorii au demonstrat că joncțiunea obținută prin acest proces prezintă o sensibilitate excelentă în detectarea gazelor și un răspuns foarte bun la radiația UV, demonstrând și o bună selectivitate.

S. Velmurugan și echipa sa [124] au realizat sinteza unei heterojuncțiuni oxidice n- $\text{WO}_3/\text{p-CuMnO}_2$, cu aplicații în domeniul senzorică fotochimice pentru detectarea antibioticului nitrofurazonă (NFZ). Sinteza a implicat amestecarea compușilor oxidici într-o soluție alcoolică, urmată de evaporarea soluției lichide pe o plită fierbinte la temperatura de 120 °C. Procentul masic de CuMnO_2 adăugat la dispersia WO_3 a fost variat în timpul procesului de preparare. Pentru evaluarea performanțelor fotoelectrochimice, heterostructurile de $\text{WO}_3/\text{CuMnO}_2$ au fost tratate cu o soluție alcătuită din etanol și apă în raport de 1:1, precum și o soluție Nafion cu concentrație de 5% în greutate. Soluția obținută a fost turnată și dispersată pe un substrat de sticlă ITO, apoi uscată în cuptor la temperatura de 50 °C.

Rezultatele testelor de detecție au demonstrat că heterojonțiunea formată prezintă o sensibilitate cu 1,9 ori mai mare decât WO_3 în forma sa pură.

1.8. Senzori pe bază de heterojonțiuni oxidice

1.8.1. Considerații generale

Pentru a crește sensibilitatea și răspunsul modulului senzitiv, au fost dezvoltate noi tipuri de senzori bazate pe heterojonțiuni oxidice, care implică punerea în contact a doi oxizi cu benzi energetice „band gap” diferite. În funcție de tipul de oxid utilizat și modulul de amplasare în modulul senzitiv, heterojonțiunea pot fi de tip n-n, n-p sau p-n, p-p[125].

Heterojonțiunea se referă la regiunea de tranziție și de contact formată la interfața dintre doi semiconductori cu lățimi diferite de bandă. Semiconductori pot fi clasificați în semiconductori de tip p (cu o concentrație mai mare de goluri decât concentrația de electroni liberi) și semiconductori de tip n (cu o concentrație mai mare de electroni liberi decât concentrația de goluri). Prin urmare, o heterojonțiune poate fi clasificată ca (heterojonțiune n-n și heterojonțiune p-p) sau o heterojonțiune heteromorfică (heterojonțiune p-n sau n-p inversată). Heterojonțiunile pot fi realizate în diferite structuri, cum ar fi nanoparticulele, nanofițe, structuri de tip "core-shell", nanofire, straturi bidimensionale, etc.[126]

1.8.2. Studiu bibliometric asupra senzorilor pe bază de heterojonțiuni oxidice

Figura 1.17 ilustrează o analiză statistică a publicațiilor din ultimii 10 ani în domeniul senzorilor pe bază de heterojonțiuni oxidice utilizate în senzorică, pe platforma Scopus. Această cercetare acoperă o gamă largă de senzori pe bază de heterojonțiuni oxidice. Se poate observa că dezvoltarea acestui domeniu a înregistrat o creștere exponențială accelerată datorită îmbunătățirii proprietăților prin sinergia a doi sau mai mulți oxizi semiconductori. În intervalul 2013-2022, publicațiile în acest domeniu au crescut aproximativ de 10 ori. De asemenea, se poate observa un interes crescut în ultimii 5 ani, evidențiind integrarea solidă a temei de cercetare în domeniul științific.

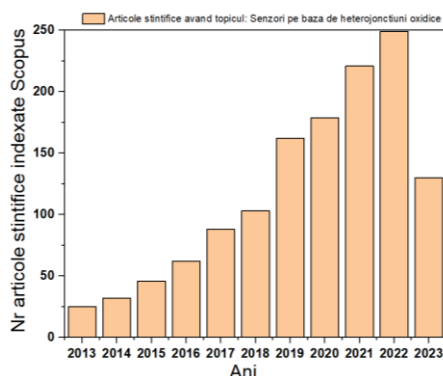


Figura 1.17. Studiul articolelor științifice publicate în ultimi 10 ani în domeniul senzorilor pe baza de heterojonțiuni oxidice (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

1.9. Materiale heterostructurate

1.9.1. Definire și clasificare

O heterostructură este o joncțiune fizică și electronică între două materiale semiconductoare diferite în stare solidă. Această joncțiune permite conexiunea nivelurilor Fermi ale materialelor și implicarea activă a purtătorilor de sarcină de același tip sau diferit în procesele electronice

D.R. Miller și echipa sa [16] au introdus o terminologie pentru a clasifica structura și starea de dispersie a materialelor semiconductoare heterostructurale în funcție de modul în care sunt reprezentate: o liniuță pentru un amestec simplu de doi constituenți (exemplu „CuO - SnO₂”), semnul "@" pentru un material de bază pe care se depune sau crește un al doilea material (exemplu „SnO₂ @ PdO”), și o bară directă pentru a indica o partiție sau o interfață clară între doi sau mai mulți oxizi, reprezentând o structură de tip "core-shell" sau cu două straturi suprapuse (exemplu „NiO/TiO₂”).

D. Zapa și echipa sa [125] au prezentat o explicație detaliată a clasificării materialelor heterostructurale, conform clasificării lui D.R. Miller și echipei sale. Aceasta include amestecul simplu de materiale care formează compuși amestecați, fără o distribuție specifică, iar starea de dispersie este puternic influențată de căile de producere și procesare. Straturile suprapuse prezintă interfețe definite, iar heterojoncțiunile bazate pe filme bi- sau multistrat permit investigarea stabilității termice și a fazelor mixte. Decorarea cu nanoparticule implică adăugarea de particule secundare la un material de bază, generând mecanisme de detectare diferite. În structurile de tipul „core-shell”, se obține o acoperire completă a materialului gazdă cu o fază secundară, maximizând zona de interfață generând mecanisme de detectare diferite. În structurile de tipul „core-shell”, se obține o acoperire completă a materialului gazdă cu o fază secundară, maximizând zona de interfață. Aceasta clasificare a heterojoncțiunilor este prezentată schematic în figura 1.18.)

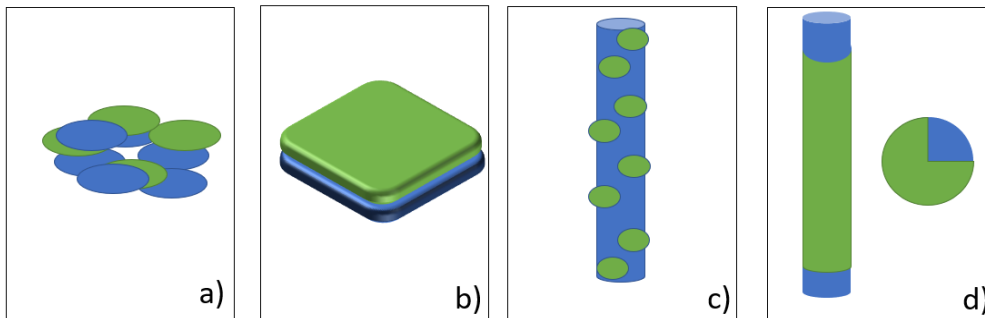


Figura 1.18. Ilustrarea schematică a structurilor oxidice heterostructurale pe bază de doi oxizi, ilustrați prin culori diferite; a) Amestec de oxizi; b) Straturi suprapuse multistrat; c) oxizi decorati cu alți oxizi; d) structuri de tipul „core-shell” (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [125])

1.9.2. Heterojoncțiuni oxidice

O heterojoncțiune este o interfață formată între doi sau mai mulți semiconductori cu structură chimică și nivele energetice diferite

Joncțiunile pe bază de siliciu p-n sunt cele mai populare heterojoncțiuni și reprezintă elementele fundamentale ale diodelor, LED-urilor și tranzistoarelor[125, 126].

Combinarea diferitelor materiale semiconductoare oxidice are ca scop îmbunătățirea proprietăților lor morfologice, structurale și funcționale, iar sinergia dintre aceste având ca scop îmbunătățirea capacităților electronice[127].

Prin conectarea a două materiale într-o heterostructură, se produce o aliniere a nivelurilor Fermi (EF), determinând mai multe fenomene interconectate. Pe de o parte, electronii aflați la energii mai mari migrează de-a lungul interfeței către stări de energie inferioară neocupate, până când nivelurile Fermi se echilibrează, creând o zonă de epuizare a purtătorilor de sarcină la interfață. Pe de altă parte, se formează un potențial de barieră energetică la interfață, cauzat de îndoirea benzilor ("band bending") datorită diferenței inițiale a nivelurilor Fermi ale materialelor. Astfel, purtătorii de sarcină trebuie să depășească această barieră de energie potențială pentru a traversa interfața. În acest context, joncțiunea oxid-oxid joacă un rol crucial în înțelegerea fenomenelor de detectare a gazelor, deoarece, având în vedere natura semiconductoare a materialelor, pot fi formate heterojoncțiuni p-n, p-p, n-n și n-p. Joncțiunea n-p în cadrul aplicațiilor de senzorică este considerată o joncțiune p-n în polarizare inversă[16, 125].

1.9.2.1. Heterojoncțiuni de tipul p-n

Joncțiunea de tip p-n este probabil cea mai cercetată joncțiune cu aplicații în electronica avansată. Pentru a crea un dispozitiv electronic sensibil bazat pe o heterojoncțiune p-n clasică, se realizează un contact intim între un semiconductor de tip p și un semiconductor de tip n[128]. Figura 1.19 ilustrează schematic mecanismul de funcționare al unei joncțiuni p-n, utilizând diagramele benzilor energetice.

La joncțiunea p-n, banda de conducție a semiconductorului de tip n se va alinia cu banda de valență a semiconductorului de tip p până când nivelurile Fermi (Ef) ale sistemului sunt egalizate. Electronii din banda de conducție a semiconductorului de tip n se vor transfera în semiconductorul de tip p, în timp ce golurile se vor transfera către semiconductorul de tip n, până când se ajunge la echilibrarea nivelelor Fermi. Această joncțiune p-n va genera o interfață între cele două materiale. Ca rezultat, se va forma un strat de epuizare mai larg, unde are loc recombinarea electronilor și a golurilor, generând o îndoire a benzii de energie la interfața joncțiunii[129].

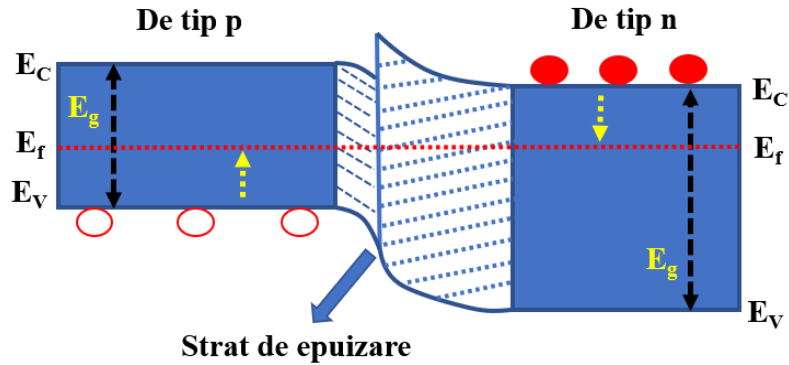


Figura 1.19. Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni p-n pe baza diagramelor energetice (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [129])

1.9.2.2. Heterojoncțiuni de tip n-p

Joncțiunea de tip n-p este similară cu joncțiunea p-n atunci când funcționează în polarizare inversă. De obicei, este numită n-p deoarece semiconductorul de tip p este în contact cu mediul [130]. Similar cu joncțiunea p-n, banda de conducție a semiconductorului de tip n se va transfera în banda de valență cu energie inferioară a semiconductorului de tip p până la echilibrarea nivelurilor Fermi, rezultând o interfață. Astfel, se va forma un strat de epuizare la heterojoncțiunea datorită recombinării electronilor și golurilor, și o îndoire a benzii la interfața joncțiunii. Totuși, deoarece semiconductorul de tip p este în contact cu mediul în aplicațiile de senzorială, mecanismul de detectare poate fi ușor diferit [26]. În figura 1.20 este ilustrat schematic mecanismul de funcționare al unei joncțiuni n-p, utilizând diagramele benzilor energetice.

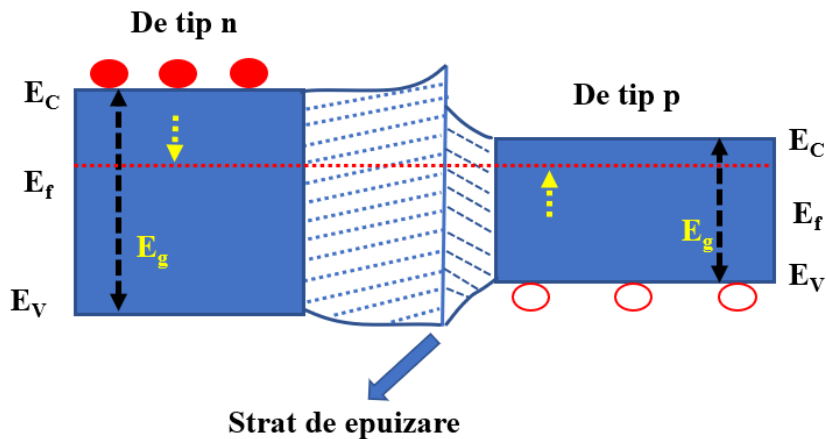


Figura 1.20. Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni n-p pe baza diagramelor energetice (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [129])

1.9.2.3. Heterojoncțiuni de tip n-n

Pentru heterojoncțiunea de tip n-n, electronii sunt transportați la interfețele dintre materialele diferite datorită diferențelor în benzile de conducție. Acest lucru duce la formarea unui strat de epuizare la suprafața semiconductorilor de tip n, care au niveluri mai mari de energie în banda de conducție, în urma pierderii electronilor. În același timp, se formează un strat de acumulare la suprafața semiconductorilor de tip n, care au niveluri mai mici de energie în banda de conducție, datorită acumulării electronilor[129].

Aceste fenomene conduc la formarea unei zone de epuizare și a unei zone de acumulare la interfața heterojoncțiuni n-n. Aici, nivelurile Fermi ale celor două materiale se aliniază pentru a atinge echilibrul energetic. Nivelul Fermi comun al sistemului va fi poziționat între nivelurile Fermi inițiale ale celor două materiale, mai aproape de banda de conducție a materialului semiconductor de tip n care are nivelul Fermi inițial mai înalt. Acest lucru se datorează faptului că electronii sunt mai abundenți în zona de conducție a materialului n decât în zona de conducție a celuilalt material n, iar nivelul Fermi se ajustează în consecință[130].

Astfel, la joncțiunea n-n, se formează la interfața o zonă de epuizare și o zonă de acumulare, precum și o distribuție inegală a purtătorilor de sarcină și a nivelurilor de energie la interfața acestor materiale. Aceste fenomene sunt esențiale în funcționarea dispozitivelor semiconductorilor de tip n-n, iar alinierea nivelurilor Fermi și formarea acestor zone la interfață contribuie la caracteristicile și performanța acestor dispozitive. Figura 1.21 ilustrează schematic mecanismul de funcționare al unei joncțiuni n-n, utilizând diagramele benzilor energetice.

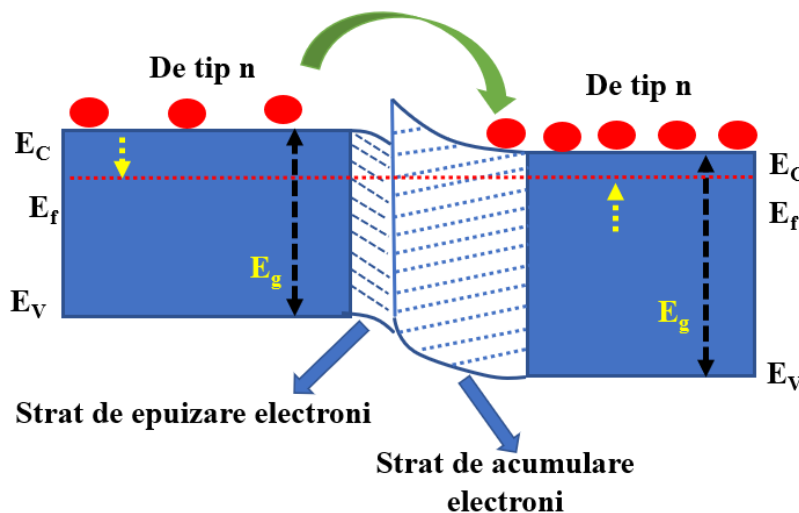


Figura 1.21. Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni n-n pe baza diagramei energetice (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [129])

1.9.2.4. Heterojoncțiuni de tip p-p

Pentru heterojoncțiunile de tip p-p, principalii purtători de sarcină sunt golurile. Datorită diferențelor dintre energiile benzii de valență ale diferitelor materiale oxidice semiconductoare, purtătorii de sarcină sunt transportați de la un semiconductor de tip p cu energie mai mare către celălalt semiconductor de tip p cu energie mai mică. Astfel, se formează o regiune de epuizare a golurilor la suprafața

oxidului semiconductor care are o energie mai mare a benzii de valență, iar o regiune de acumulare a golurilor se formează la suprafața celui alt oxid, cu o stare de bandă de energetică de valență mai mică[129].

Formarea unei zone de epuizare și a unei zone de acumulare la joncțiunea p-p este rezultatul diferențelor în distribuția golurilor. Deoarece joncțiunea este formată din două materiale de tip p, golurile devin purtătorii de sarcină predominanți. Astfel, se va forma un strat de epuizare la interfață, unde numărul de goluri va scădea semnificativ și un strat de acumulare va apărea în apropierea suprafeței, în care se acumulează goluri. Nivelul Fermi comun al sistemului la joncțiunea p-p va fi poziționat între nivelurile Fermi inițiale ale celor două materiale, mai aproape de banda de valență a materialului semiconductor de tip p, care are nivelul Fermi inițial mai jos. Acest lucru se datorează faptului că golurile sunt mai abundente în zona de valență a celui alt material p, iar nivelul Fermi se ajustează în consecință[130]. Figura 1.22 ilustrează schematic mecanismul de funcționare al unei joncțiuni p-p, utilizând diagramele benzilor energetice.

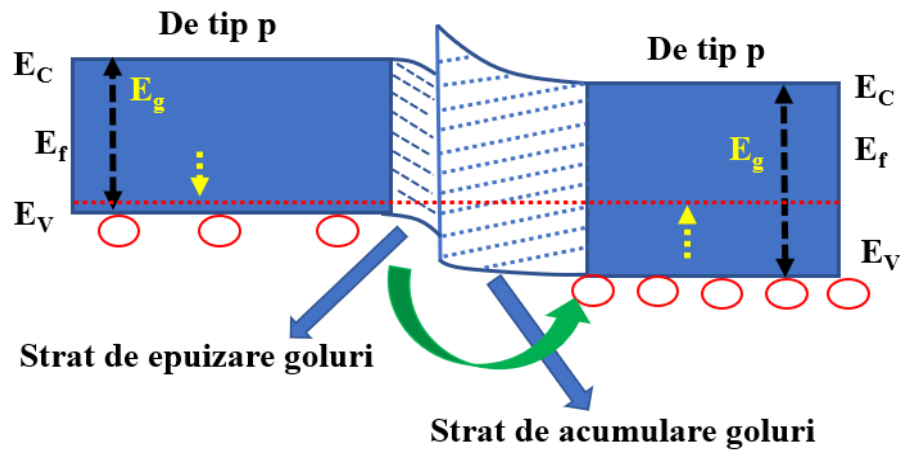


Figura 1.22. Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a unei joncțiuni n-p pe baza diagramei energetice (figura a fost preluată și adaptată din lucrarea [129])

1.10. Senzori de CO₂ pe bază de heterojoncțiuni oxidice

Problemele grave legate de poluarea aerului au devenit din ce în ce mai prezente în societatea modernă, iar dezvoltarea tehnologiei a adus cu sine o cerere crescândă pentru soluții eficiente de detectare și monitorizare a gazelor. În ultimii ani, senzorii de gaz au devenit tot mai accesibili ca preț, prezentând îmbunătățiri semnificative în ceea ce privește sensibilitatea, selectivitatea, fiabilitatea, consumul redus de energie și performanțele generale.

Unul dintre aspectele majore în ceea ce privește poluarea atmosferică este creșterea concentrației de dioxid de carbon (CO₂), care contribuie în mod semnificativ la schimbările climatice și încălzirea globală. Această creștere are consecințe negative asupra mediului și sănătății umane, de aceea monitorizarea și controlul concentrației de CO₂ sunt deosebit de importante.[131]

În prezent, mulți cercetători se concentrează pe dezvoltarea unor senzori ieftini și miniaturizați pentru detectarea de CO₂. [126] Această cercetare a dus la dezvoltarea mai multor tipuri de senzori de gaz CO₂, cum ar fi cromatograful de gaz (GC), spectrometrul de masă (MS), electrodul Severinghaus, senzori optici, senzori electrochimici, senzori acustici și senzori capacitivi. Prin urmare, este necesară implementarea unui senzor capabil să detecteze CO₂ în aer cu o sensibilitate excelentă și cu timpi de răspuns și recuperare rapizi. Oxizii metalici sunt semiconductori de tranziție (cum ar fi TiO₂[53], Fe₂O₃[132], NiO[131], Cr₂O₃) și post-tranziție (cum ar fi ZnO[109], SnO₂[133]), reprezintă candidați promițători pentru utilizarea ca senzori de gaz. Acești oxizi pot fi obținuți în diferite morfologii, dimensiuni și nanostructuri (cum ar fi nanoparticulele, nanotuburile și nanofirurile) la costuri reduse și cu o producție flexibilă.

Prin urmare, dezvoltarea și îmbunătățirea senzorilor de dioxid de carbon (CO₂) au devenit un domeniu de cercetare intensă, cu scopul de a răspunde nevoilor actuale de monitorizare a calității aerului și de protecție a mediului înconjurător. Senzorii pe baza de heterojoncțiuni oxidice promit o sensibilitate și selectivitate crescută în detecția dioxidului de carbon. Senzorii pe bază de heterojoncțiuni oxidice de tip n-p pentru detectarea dioxidului de carbon (CO₂) sunt într-un stadiu de dezvoltare continuă. Pentru a putea realiza progrese semnificative în acest domeniu, este esențial să înțelegem mecanismul de detectare a acestui gaz.

1.10.1. Mecanismul de detecție a CO₂ a heterojoncțiuni oxidice n-p

Pentru a înțelege mecanismul de detectare al heterojoncțiunilor oxidice n-p, este crucial să înțelegem interacțiunea gazelor reducătoare cu oxizi semiconductori.

De exemplu, în timpul expunerii la agenți oxidanți, rezistența electrică crește pentru materialele de tip n și scade pentru cele de tip p. Prin urmare, modul de amplasare a heterojoncțiunilor în funcție de materialul aflat în contact direct cu gazul devine primordial pentru a înțelege mecanismul de detectare [16].

În senzorii heterojoncționali bazați pe conductivitatea filmelor subțiri, mecanismul de detecție este următorul: Oxigenul adsorbit la suprafață este consumat în reacția cu compușii gazoși, provocând eliberarea de CO₂, ceea ce duce la o modificare a rezistenței filmului subțire. Aceasta modificare este rezultatul schimbărilor densității de electroni disponibili în banda de conducție. Pentru astfel de sisteme, procesul de adsorbție chimică inițială a O₂ din aer poate fi descris în felul următor [102, 131].



Când CO₂ interacționează cu suprafața materialului, acesta reacționează cu speciile de oxigen activ adsorbite, ducând la oxidarea materialului prin acceptarea de electroni (O₂⁻). Deoarece absorbția și oxidarea se realizează pe un semiconductor de tip p la joncțiunile p-n, adsorbția de oxigen la suprafață va lua electroni, ceea ce duce la scăderea rezistenței la interfața de suprafață. Kuo-Chin Hsu și echipa sa au prezentat că, pe măsură ce heterojoncțiunea oxidică reacționează cu gazul oxidant, valoarea totală a rezistenței scade [102]. Pentru a explica acest fenomen folosind diagramele energetice, se constată că în contact cu diferite materiale, oxigenul atrage electronii datorită nivelului său mai scăzut de energie Fermi. Aceasta duce la formarea ionilor O⁻ și la crearea unei bariere energetice la suprafața materialului. Bariera energetică este redusă în urma reacției cu gazul oxidant, care acționează ca agent de reducere [123]. În cazul materialelor de tip n, electronii au tendința de a migra spre

suprafața materialului și joncțiunea în mod simultan formează o regiune epuizată de electroni la suprafața semiconductorului de tip n[131]. În figura 1.23 este prezentat schematic mecanismul de detecție a compusului CO_2 sub forma de gaz a senzorilor pe baza de heterojoncțiuni n-p.

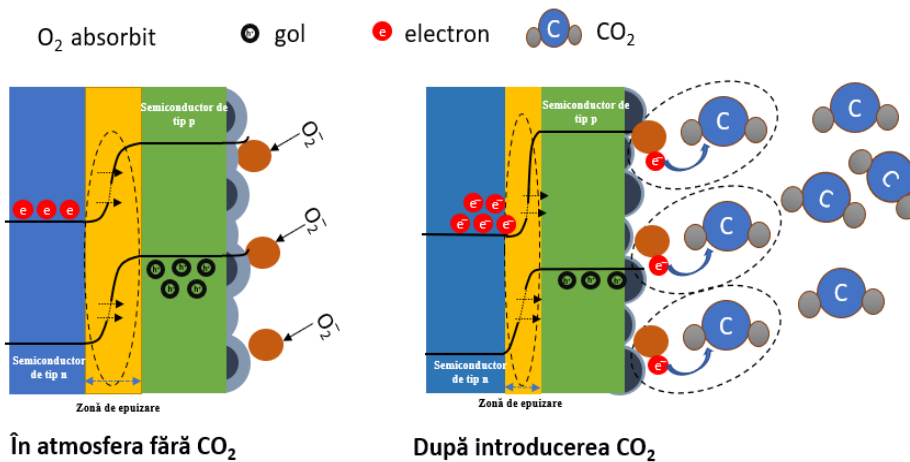


Figura 1.23. Schema reprezentativă a mecanismului de detecție a compusului CO_2 sub forma de gaz a senzorilor pe bază de heterojoncțiuni oxidice n-p

1.11. Senzori pentru detecția radiației UV pe bază de heterojoncțiuni oxidice n-p

În ultima perioadă, senzorii și fotodetectorii UV au devenit tot mai importanți și au atras o atenție sporită datorită aplicațiilor lor diverse în domenii precum protecția mediului, cercetarea biologică, medicina, sensoristică, comunicațiile și explorarea spațială. Această creștere de interes a fost susținută de evoluția tehnologiei senzoriale, care are un impact semnificativ asupra îmbunătățirii calității vieții și protecției mediului. Astfel, cercetătorii și inginerii continuă să dezvolte și să îmbunătățească tehnologiile de detecție a radiației UV, în vederea aplicării lor într-o gamă largă de domenii, pentru a răspunde nevoilor și provocărilor actuale[134, 135].

Datorită interesului crescut pentru heterojoncțiunile oxidice semiconductoare în detecția radiației UV s-au dezvoltat diferite dispozitive utilizând sinergia dintre două materiale oxidice unul dintre ele fiind pe baza de heterojoncțiuni de tipul n-p. Aceste dispozitive au devenit tot mai atrăgătoare pentru diverse aplicații în acest domeniu. Cercetătorii și inginerii se concentrează asupra dezvoltării și optimizării acestor heterojoncțiuni n-p, cu scopul de a realiza senzori eficienți și sensibili pentru detecția radiației UV, astfel reușindu-se să se realizeze senzori pentru detecția de UV cu autoalimentare [49, 99].

Heterojoncțiunea de oxid metalic prezintă avantaje semnificative în funcționarea fotovoltaică cu autoalimentare. Acestea pot fi realizate la costuri reduse, nu sunt toxice și metodele de sinteză sunt relativ simple. Un aspect important este utilizarea lor în realizarea de fotodetectori UV cu autoalimentare, bazată pe structura heterojoncțiuni p-n sau n-p care prezintă un avantaj considerabil datorită potențialului său încorporat, care automat separă perechile de electron-gol auto-generate[25].

Din acest motiv, diverse materiale semiconductoare de oxid metalic, cum ar fi TiO_2 [99], ZnO , CuO și NiO , au fost aplicate în diferite tipuri de celule fotovoltaice, însă TiO_2 a fost considerat cel mai preferat material pentru dispozitivele fotovoltaice.

B. Yin și colaboratorii [136] au realizat un detector de radiație ultravioletă bazat pe o heterojoncțiune $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, care prezintă o eficiență înaltă de captare a electronilor în întuneric și o capacitate excelentă de răspuns la iluminare UV. De asemenea, ei au dezvoltat celule fotovoltaice transparente și fotodectoare autoalimentate utilizând heterojoncțiunea TiO_2/NiO , care manifestă un răspuns UV remarcabil în modul fotovoltaic și prezintă o transparență ridicată în spectrul luminii vizibile.

Y. Xie și colaboratorii [99] au dezvoltat un detector UV auto-alimentat utilizând o matrice de nanoroduri de TiO_2 cu structură rutil monocristalin, crescute direct pe FTO. Aceștia au demonstrat că dispozitivul prezintă un „foto- răspuns” rapid, o sensibilitate ridicată la lumină, o selectivitate spectrală excelentă și poate fi fabricat cu costuri reduse, utilizând materiale ecologice.

Pentru a dezvolta senzori eficienți de detectare a radiației UV, este crucial să înțelegem mecanismul de detectare a acestei radiații în heterojoncțiunile oxidice de tip n-p. Mecanismul de detectare bazat pe interacțiunea dintre radiația UV și interfețele heterojoncțiuni este prezentat mai jos.

1.11.1. Mecanismul de detecție a radiațiilor UV a heterojoncțiuni oxidice n-p

În condiții de întuneric, atomii de oxigen din atmosferă interacționează cu golurile libere din stratul de oxid de tip p și cu ioni de oxigen adsorbiți. Moleculele de oxigen sunt adsorbite pe suprafața stratului de oxid de tip p, creând o barieră de potențial. Acest proces formează o regiune de acumulare a golurilor cu o conductivitate ridicată și implicit formează o bandă energetică la suprafață. Pentru a descrie interacțiunea cu gazul a moleculelor de oxigen se folosește ecuația [123]:



În timpul iluminării cu radiație UV, fotoni cu energie suficientă sunt absorbiți de semiconductori fotosensibili din heterojoncțiune. Aceasta duce la excitația electronilor de la banda de valență la banda de conducție, generând perechi electron-gol la interfața heterojoncțiuni.

Golurile „foto-generate” migrează către suprafața oxidului de tip p și sunt capturate de moleculele de oxigen adsorbite pe suprafață. Acest lucru declanșează procesul de desorbție, eliberând oxigen și restrângând zona de epuizare a interfeței heterojoncțiuni. Recuperarea oxigenului foto-generat la starea gaz este descrisă de ecuația[123]:



Datorită suprafeței specifice mari a oxidului de tip p, un număr mare de molecule de oxigen sunt adsorbite, iar mai multe goluri foto-generate sunt capturate de oxigenul adsorbit. Acest fenomen îngustează interfața și facilitează separarea purtătorilor de sarcină, rezultând o foto-conductivitate bună a dispozitivului fotodetector[25].

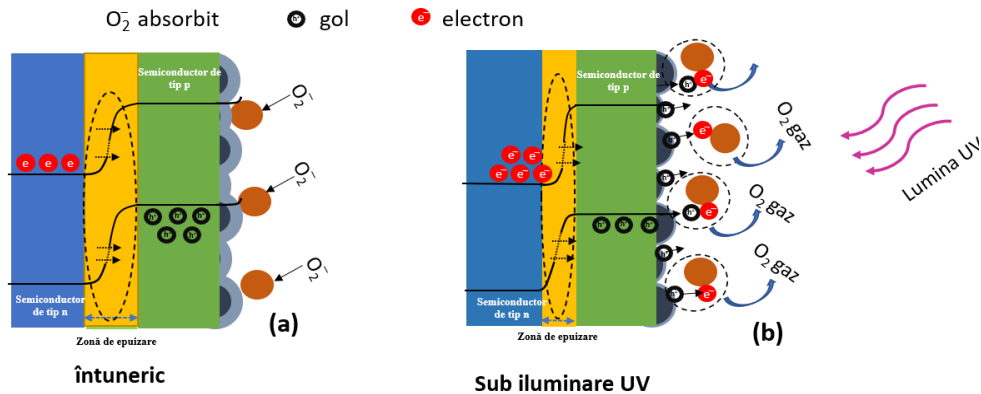


Figura 1.24. Schema reprezentativă a mecanismului de detecție a radiatei UV a senzorilor pe baza de heterojoncțiuni oxidice n-p

Cu cât există o cantitate mare de molecule de oxigen care se atașează la suprafața oxidului de tip p în modul întuneric. Aceasta este generată de obicei de suprafața specifică a acestuia, structura și morfologia. În timpul iluminării cu radiație UV, fotoni cu energie mare sunt absorbiți de semiconductori fotosensibili, ceea ce duce la generarea de perechi electron-gol la interfața heterojoncțiuni[137]. Acest fenomen îngustează interfața și facilitează separarea purtătorilor de sarcină, rezultând o foto-conductivitate bună a dispozitivului fotodetector[4]. În figura 1.24 este prezentat schematic mecanismul de detecție a radiației UV a senzorilor pe baza de heterojoncțiuni n-p.

Datorită diferenței de potențial și dezechilibrului de sarcini, un curent electric detectabil poate fi măsurat în heterojoncțiunea n-p. Măsurarea acestui curent electric furnizează informații despre condițiile de iluminare UV.

Pentru a îmbunătăți performanțele senzorilor de detecție a radiației UV pe baza heterojoncțiunilor n-p, se pot lua în considerare diferite aspecte. Acestea includ alegerea adecvată a materialelor semiconductoare cu proprietăți de absorbție UV eficiente, optimizarea structurii și designului heterojoncțiuni, precum și optimizarea parametrilor de funcționare[51, 136].

Prin urmare, heterojoncțiunile oxidice semiconductoare de tip n-p prezintă un mecanism de detecție a radiației UV bazat pe absorbția radiației, generarea perechilor electron-gol și măsurarea curentului electric rezultat. Acestea oferă o soluție potențială pentru dezvoltarea senzorilor eficienți în detecția radiației UV într-o gamă largă de aplicații, cum ar fi monitorizarea mediului înconjurător, aplicații medicale și protecția împotriva radiației UV în dispozitive electronice.

CAPITOLUL 2. METODE GENERALE DE CARACTERIZARE ȘI TESTARE A MATERIALELOR

2.1. Metode de caracterizare morfologice și structurale

Pentru caracterizarea proprietăților morfo-structurale ale materialelor oxidice sub formă de pulberi și filme subțiri, se utilizează mai multe metode. Ele sunt folosite „în combinație” pentru a obține o caracterizare completă a proprietăților morfologice și structurale ale senzorilor heterostructurați și pentru a evalua influența acestora asupra proprietăților de detecție a gazelor și radiației UV.

2.1.1. Microscopia electronică prin baleiaj (SEM)

Microscopia electronică de scanare prin baleiaj (SEM) este o tehnică avansată de caracterizare care permite vizualizarea morfologiei și structurii suprafeței nano și micro structurală. Acesta furnizează imagini detaliate cu o rezoluție ridicată, permițând explorarea morfologiei de suprafață a materialelor[138].

Principiul de funcționare al SEM se bazează pe interacțiunea electronilor cu proba. Un fascicul de electroni cu energie ridicată este focalizat și scanat pe suprafața probei. Interacțiunile dintre electronii incidenti și materialul probei generează diferite semnale care sunt colectate și procesate astfel generându-se imaginea morfologică a suprafeței. Utilizând imagistica SEM se poate furniza imagini tridimensionale detaliate ale suprafeței, dezvăluind topografia, textura, porozitatea și distribuția particulelor. Microscopia electronică (SEM) oferă posibilitatea de a efectua analiza compoziției chimice a suprafeței prin detectarea razelor X caracteristice emise de diferite elemente. Această tehnică utilizează o metodă numită microanaliză cu raze X, în care se generează radiații X prin bombardarea probei cu un fascicul de electroni. Scopul acestui proces este identificarea constituenților elementari din compoziția chimică a probei[139].

Pentru a analiza morfologia la suprafață a oxizilor sub formă de pulberi și filme subțiri s-a folosit microscopia electronică prin baleiaj (SEM) folosind un microscop model FEI Inspect S, cuplat cu un detector de analiză de raze X cu dispersie de energie (EDX) de la compania FEI, Eindhoven, Olanda, aflat în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (INCEMC) Timișoara. În figura 2.1 este prezentat dispozitivul utilizat.



Figura 2.1. Microscop electronic de scanare prin baleaj

2.1.2. Microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopia de forță atomică (AFM) este o tehnică avansată de caracterizare care permite obținerea imaginilor tridimensionale ale suprafeței oxizilor sau filmelor subțiri cu o rezoluție foarte bună. Principiul de funcționare al AFM constă în utilizarea unei vârf foarte fin, care este adus în contact cu suprafața probei. O mică forță interatomică este aplicată între vârf și suprafața probei, iar deplasarea verticală a vârfului este măsurată. Prin scanarea pe suprafața probei datele colectate sunt transformate în imagini tridimensionale ale suprafeței[140, 141]. Pentru analiza morfologiei la suprafață a oxizilor sub formă de pulberi și filme subțiri în cadrul acestei cercetări, s-a utilizat dispozitivul Microscopul de Forță Atomică (AFM) Nanosurf EasyScan 2 Advanced Research, produs de Nanosurf din Liestal, Suedia, aflat în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. Dispozitivul a fost utilizat în modul non-contact la o arie de scanare de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. În figura 2.2 este prezentat dispozitivul utilizat.

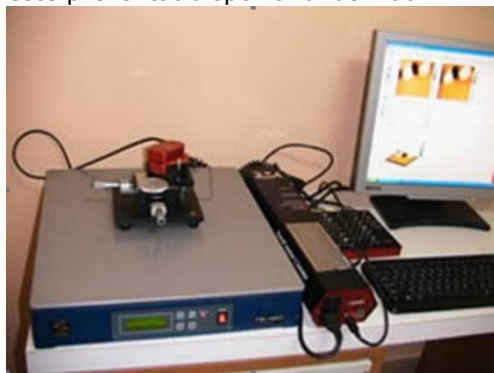


Figura 2.2. Microscop de forță atomică (AFM)

2.1.3. Difrakția de raze X (XRD)

Difrakția de raze X (XRD) este o metodă de interes și larg utilizată pentru determinarea structurii cristaline, sau lipsa acesteia (prezența unor faze amorfe), în materiale oxidice și metalice, atât sub forma de pudră cât și sub formă de filme subțiri. Principiul de funcționare al XRD se bazează pe interacțiunea dintre razele X la unghi incident de obicei 2θ și structura cristalină a materialului. Atunci când razele X trec prin cristale, acestea interacționează cu atomii și reflecta o parte din energie apărând fenomenul de difracție. Razele de difractate X sunt detectate și înregistrate în funcție de unghiul de difracție și intensitatea acestora generează un spectru de difracție care prezintă informații despre structura cristalină a materialului. Deoarece fiecare material cristalizează într-un tipar unic, prin utilizarea unui soft specializat dotat cu o baza de date se permite identificarea și caracterizarea compoziției chimice a materialului analizat[142].

XRD furnizează informații esențiale pentru dezvoltarea materialelor nanostructurate în domeniul senzoric și prezintă atât informații despre fazele cristaline, cât și despre orientarea și dimensiunile cristalelor[143].

În experimentele noastre, am evaluat structura cristalină a probelor sinterizate, atât sub formă de pulberi, cât și ca filme subțiri, utilizând difractometrul X'Pert PRO MPD Diffractometer de la producătorul PANalytical, Almelo, Olanda, aflat în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. Acesta a fost utilizat cu o radiație Cu-K α de $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ și un domeniu de scanare de $2\theta = 5-80^\circ$. În figura 2.3 este prezentat difractometrul de raze x utilizat.



Figura 2.3. Difractometru de raze X (XRD)

2.2. Metode de caracterizare optică

Pentru caracterizarea proprietăților optice ale materialelor și filmelor subțiri pe bază de materiale oxidice semiconductoare dezvoltate în experimentărilor efectuate s-a utilizat primordial spectroscopia ultraviolet-vizibil Uv-vis.

2.2.1. Spectroscopia în ultraviolet-vizibil UV-VIZ

Spectroscopia UV-Vizibil este o metodă de caracterizare optică utilizată în mod frecvent pentru analiza materialelor oxidice semiconductoare, atât sub forma de pulberi cat și sub forma de filme subțiri.

Aceasta furnizează informații despre absorbția, reflexia și transmitanța acestor materiale, contribuind la înțelegerea proprietăților lor optice, electronice și la dezvoltarea aplicațiilor în domeniul senzoric. Prin intermediul spectroscopiei UV-Viz pentru materialele semiconductoare se poate afla banda de absorbție a materialului. Iar prin prelucrarea matematică a acestora se poate afla banda interzisă „band gap” a materialului semiconductor [144, 145]. Pentru caracterizarea filmelor și pulberilor oxidice s-a folosit Spectrometru UV-Vis-NIR model Lambda 950 de la producătorul PerkinElmer din Shelton, CT, USA, dotat cu sferă integratoare în intervalul de lungime de undă 200- 1200nm, aflat în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. În figura 2.4 este prezentat Spectrometru UV-Viz utilizat.



Figura 2.4. Spectrometru UV-Vizibil

2.3. Metode de caracterizare electrochimică

Metodele de caracterizare electrochimică sunt deosebit de utile în cercetarea materialelor semiconductoare oxidice, deoarece permit obținerea unor informații detaliate despre proprietățile electrochimice, procesele de transfer de sarcină și chiar tipul acestor materiale semiconductoare. Performanțele electrochimice ale materialelor au fost evaluate folosind o stație de lucru electrochimică (Voltalab Potentiostat autolab PGZ 402 de la furnizorul Metrohm, Utrecht, Olanda, aflat în dotarea Institutului de Cercetări pentru Energii Regenerabile (ICER) Timișoara. A fost utilizat un sistem standard cu trei electrozi, constând din materialul oxidic crescut sau depus pe un substrat conductor ca electrod de lucru, electrodul Ag/AgCl (sat. KCl) ca electrod de referință și firul de platina (Pt) ca și contraelectrod. Testele au fost efectuate într-o soluție de Na_2SO_4 cu o molaritate cuprinsă între 0,1 și 0,5 M, în funcție de aplicația specifică. În figura 2.5 este prezentată stația electrochimică de lucru utilizată.



Figura 2.5. Stație de lucru electrochimică

2.3.1. Analiza Mott-Schottky

Analiza Mott-Schottky a fost utilizată pentru a determina proprietățile electrochimice ale materialelor semiconductoare utilizate în această cercetare. Din regiunea liniară a caracteristicii Mott-Schottky se obțin informații despre tipul de conducție al semiconductorului, iar prin extrapolarea părții liniare a dreptei la $1/C^2 = 0$ se obține potențialul de bandă "flat-band" și densitatea de purtători de sarcină [146].

2.4. Metode de determinare a mărimilor electrice

Au fost utilizate pentru a evalua caracteristicile electrice ale filmelor subțiri semiconductoare în diferite condiții și medii de testare. Pentru evaluarea proprietăților electrice ale straturilor subțiri heterostructurale, am utilizat o sursă de curent Keithley 2450 SourceMeter de la furnizorul Keithley din Oldbury, UK aflată în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. Măsurătorile au fost realizate în polarizare directă la diferiți curenți, în funcție de modulul heterojuncțional testat, cu un pas de achiziție de 10 mV/s. În figura 2.6 este prezentată sursa de curent utilizată pentru evaluarea comportamentului electric al joncțiunilor oxidice.



Figura 2.6. Sursa de curent utilizata

2.4.1. Caracteristica curent-tensiune (I-V)

Este utilizată pentru evaluarea comportamentului electric al heterojuncțiunilor oxidice. Prin măsurarea curentului care traversează heterojuncțiunea în funcție de tensiunea aplicată, se obține o curba I-V specifică, care furnizează informații despre proprietățile electrice ale heterojuncțiunii. Pentru evaluarea caracterului heterojuncțional al filmelor oxidice, s-a efectuat o analiză detaliată a comportamentului electric al heterojuncțiunii, precum și a performanțelor și interacțiuni dintre straturile oxidice [148, 149]. Măsurătorile au fost realizate în domeniul de tensiune optimizat pentru fiecare dispozitiv heterojuncțional dezvoltat în cadrul acestor cercetări, astfel încât să identificăm tensiunea minim necesar pentru funcționarea senzorului în detectarea compușilor gazoși și a radiației UV.

2.4.2. Caracteristica curent-timp (I-T)

Este utilizată în studiul senzorilor pentru evaluarea comportamentului lor electric în timp la o tensiune constantă. Prin monitorizarea variației curentului înainte și după introducerea compusului de detectare la o tensiune constantă, se pot evalua performanțele senzorilor oxidici utilizând formule de calcul specifice. Aceste formule permit determinarea parametrilor cheie ai senzorului, cum ar fi sensibilitatea, selectivitatea și viteza de detecție și de recuperare [150].

2.5. Instalația de testare a radiației UV

Pentru a testa sensibilitatea senzorilor heterojuncționali pentru detectarea radiației UV, a fost proiectată și realizată o instalație de tip „home made” aflat în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. În figura 2.7 este prezentată faza de proiectare 3D a instalației de testare radiație UV.

Aceasta este compusa din:

- O incintă închisă de tip “cutie neagră” care permite măsurarea într-o incintă controlă
- Sursa de iluminare UV
- Tije culisate prin care se poate etalona intensitatea iluminării UV de pe senzor
- Senzorul heterojuncțional testat.
- Mufă pentru achiziția datelor, care permite colectarea datelor fără a modifica condițiile controlate din interiorul camerei de testare.

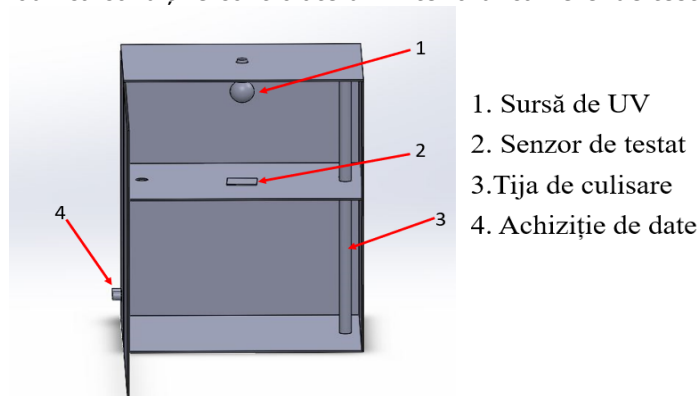


Figura 2.7. Proiectare tridimensională(3D) a instalației de testare iluminare UV

Figura 2.8. prezintă principalele componente ale instalației de testare, realizate conform criteriilor prezentate anterior.

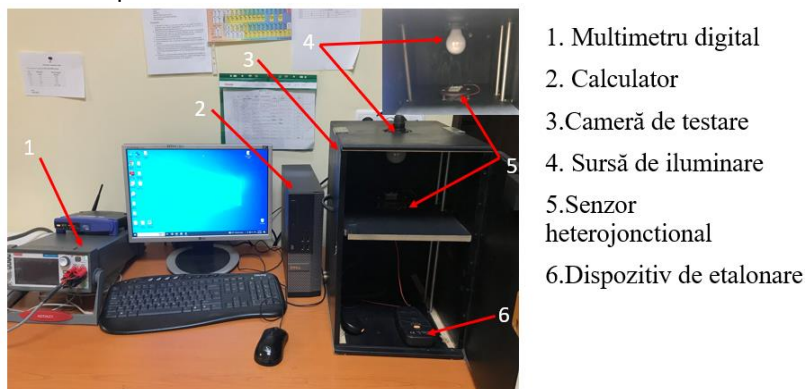


Figura 2.8. Instalație de testare senzori pentru detecția de UV

Primul pas în testarea senzorilor constă în etalonarea intensității luminii care ajunge pe dispozitivul heterojuncțional pentru detectarea radiației ultraviolete (UV). Această calibrare a fost realizată utilizând dispozitivul de măsurare a radiației luminoase Solar 4000 de la furnizorul AMPROBE din New York, SUA. Prin ajustarea distanței dintre senzor și sursa de iluminare, senzorul a fost etalonat la intensitatea dorită.

Testarea fotodetectorilor de radiație UV a fost realizată urmând următorii pași:

- S-au conectat firele senzorului la dispozitivul de colectare și procesare a datelor Keithley 2450 SourceMeter.
- Testarea senzorilor s-a realizat prin comutarea pornit/oprit a sursei de radiație luminoasă.

Astfel, au fost efectuate măsurători de tipul curent-tensiune (I-V) pentru a evidenția comportamentul senzorului heterojuncțional atât în absența (întuneric), cât și în prezența iradierii UV.

Pentru a colecta datele pentru măsurătorile curent-timp (I-T), au fost înregistrate valorile curentului în funcție de timp atât în absența (întuneric), cât și sub iradierea lămpii, prin comutarea pornit/oprit în intervale de 20 de secunde.

Prin urmărirea acestor pași, s-a obținut informații despre răspunsul senzorului la radiația UV și s-a evaluat performanța acestuia în diferite condiții de iluminare.

2.6. Instalația de testare CO₂

Pentru a testa sensibilitatea senzorilor heterojuncționali în detectarea de CO₂, a fost proiectată și realizată o instalație de tip „home made” aflată în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. În figura 2.9 este prezentată faza de proiectare 3D a instalației de testare și subansamblele acesteia.

Aceasta este compusa din:

- Două butelii de gaz pentru teste:
 - Butelie de gaz țintă pentru testarea senzorului (CO₂)
 - Butelie de gaz inert utilizată pentru transport și reducerea concentrației de CO₂ în camera de testare
- Manometre – măsoară presiunea atât după ieșirea din butelii, cât și înainte de intrarea în instalația de testare (având scop în a menține presiunea constantă de 1 bar).
- Controler de masă a gazelor - amplasat la ieșirea gazelor din butelie, controlează cu precizie concentrația de gaze în instalația de testare la nivelul de părți pe milion (ppm) molecule de CO₂ în camera de testare.
- Umidificatoare - umidifică gazul la aproximativ 40%, simulând astfel condițiile reale din camera de testare.
- Camera de amestec - amestecă și omogenizează gazele înainte de intrarea în camera de testare. Amestecarea se realizează prin intermediul unui jet turbionar generat de mișcarea de rotație a unor elice amplasate în interiorul camerei de amestec.
- Pompă de vid - utilizată pentru curățarea instalației de testare de contaminanți gazoși și particule nano- și micrometrice care pot influența rezultatele obținute în cadrul măsurătorilor.

- Dispozitiv de măsurare și procesare a datelor - un multimetru digital Keithley 2540, care permite măsurarea cu înaltă precizie a modificărilor parametrilor electrici generate de fenomenele fizico-chimice care au loc la interfața senzorului cu gazul țintă.

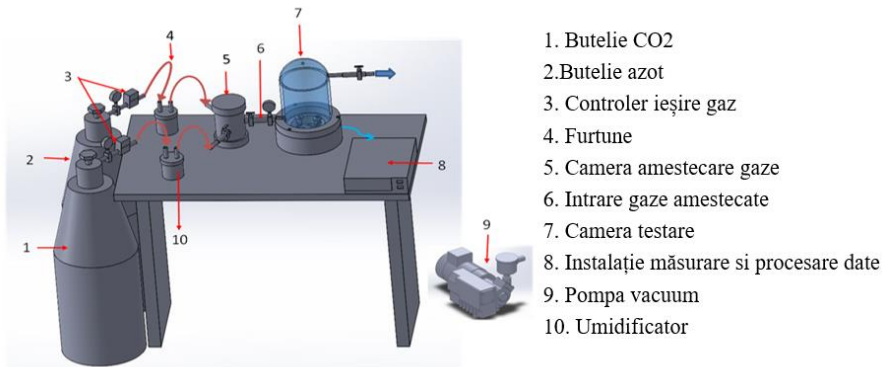


Figura 2.9. Proiectare tridimensională(3D) a instalației de testare a senzorilor

În figura 2.10 este prezentată detaliat camera de testare a senzorilor și subansamblele acesteia:

- Camera de amplasare a senzorului realizată din Teflon (Politetrafluoroetilena)
- Capac etanș al camerei de testare, realizat din Teflon.
- Cupola de sticlă, care permite observarea senzorilor în timpul testării acestora.
- Zonele de intrare și ieșire a gazelor.
- Pini de tip sondă placați cu aur, care permit realizarea conexiunilor ohmice și achiziția datelor generate de senzorul testat.
- Mufa pentru achiziția datelor, care permite colectarea datelor fără a modifica condițiile atmosferei controlate din interiorul camerei de testare.
- Încălzitorul, care permite colectarea datelor senzorilor la diferite temperaturi, astfel încât să se poată determina variația sensibilității în funcție de temperatură, precum și temperatura la care senzorul prezintă cea mai bună sensibilitate.

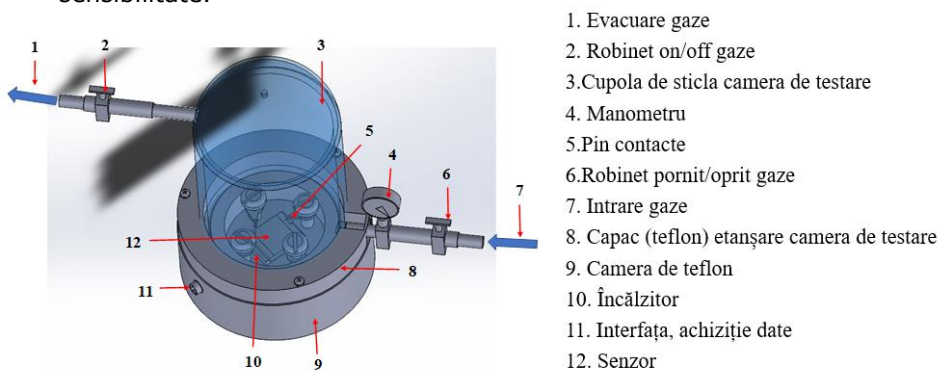


Figura 2.10. Vedere 3D cameră testare a senzorilor heterojuncționali

Figura 2.11. prezintă principalele componente ale instalației de testare, realizate conform criteriilor prezentate anterior.

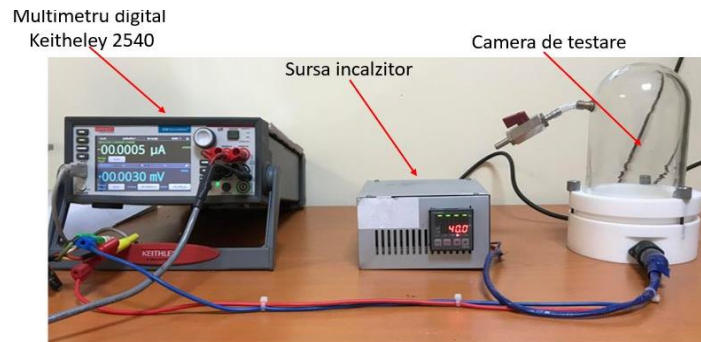


Figura 2.11. Instalație de testare senzori pentru detecția de CO₂

Primul pas în testarea senzorilor constă în curățarea instalației de testare. În figura 2.12 este prezentată schema logică de funcționare a instalației. Pentru a realiza vidul în instalație, se urmează următorii pași: se închid robinetele 3 și 4, pompa de vid este conectată înaintea robinetului 4, iar butelia de argon este conectată direct înaintea robinetului 3. Pompa de vid este pornită, iar robinetul 4 este deschis. Se așteaptă până când se realizează vidul în interiorul camerei de testare, apoi se închid robinetul 4 și pompa de vid. Butelia de argon și robinetul 3 sunt deschise până când se atinge o presiune de argon de o atmosferă, după care se închide robinetul 3 și butelia de argon. Acest procedeu se repetă de trei ori. Camera de testare este lăsată în vid până la începerea experimentelor.

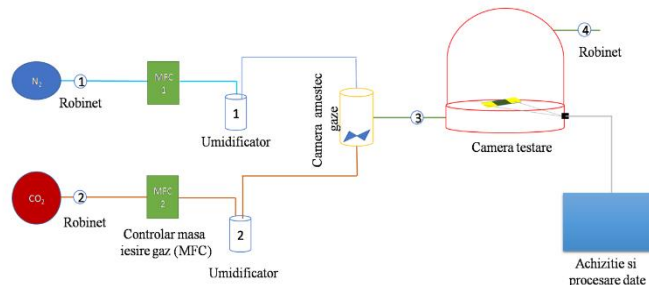


Figura 2.12. Schema logică de funcționare a instalației de testare

Pentru a obține o reproductibilitate ridicată, a fost dezvoltat următorul protocol de testare a senzorilor heterostructurați pentru detectarea moleculelor de CO₂ în stare gazoasă. Protocolul detaliat este prezentat mai jos:

- Se deschid buteliile de argon și dioxid de carbon.
- Se deschid controlerile de reglare a masei gazului 1 și 2, care sunt preprogramate pentru a permite intrarea în instalație doar a volumului de gaz prestabilit pentru testare.
- Se deschid robinetele 1 și 2.
- Gazul transportor (azot) și gazul țintă (dioxid de carbon) trec prin umidificatoarele 1 și 2, respectiv, și curg până în camera de amestec timp de 15 minute pentru a asigura presiunea gazului.
- Înainte de introducerea gazului, se pornește achiziția de date.

- Se deschide robinetul 3 și se așteaptă până când presiunea de gaze în camera de testare atinge 1 atmosferă.
- Se deschide robinetul 4 pentru a permite efectuarea măsurărilor într-un flux continuu de gaze.
- Concentrațiile de gaz purtător și gaz țintă sunt reglate cu ajutorul controlerelor.
- Pentru a evita contaminarea camerei de testare, după încheierea măsurărilor, robinetele de intrare a gazelor sunt închise în ordinea în care au fost deschise.

CAPITOLUL 3. DEZVOLTAREA DE SENZORI HETEROSTRUCTURAȚI PENTRU DETECȚIA DE UV ȘI GAZE

3.1. Dezvoltarea joncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe substrat de Au

3.1.1. Experimentări privind obținerea oxizilor n-TiO₂ și p-CuMnO₂

În cadrul acestor experimentări s-a urmărit sinteza de materiale oxidice sub formă de pulberi, atât de tip-n cât și de tip-p, prin diferite metode de sinteză (sol-gel, sonochimic) și realizarea de paste în vederea depunerii de filme subțiri cu scopul integrării acestor materiale în dispozitive heterojoncționale. Totodată, atât pulberile obținute, cât și straturile depuse au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic.

3.1.1.1. Metoda sol-gel pentru sinteza pulberilor de TiO₂

Prin utilizarea metodei sol-gel, s-a urmărit obținerea de nanocristale de TiO₂ nedopat, utilizând diferiți precursori. Forma de cristalizare dorită este forma anatas, cu o dimensiune redusă a particulelor de aprox 30 nm. Structura cristalină și dimensiunea particulelor pot fi controlate prin alegerea precursorilor adecvați și prin reglarea condițiilor de reacție (cum ar fi timpul și temperatura de calcinare, pH, etc.). Etapele de lucru urmate în sinteza sol-gel a dioxidului de titan nedopat sunt prezentate în figura 3.1.

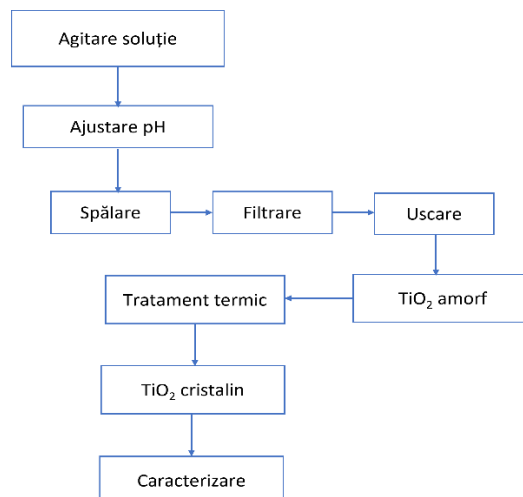


Figura 3.1. Schema generală de lucru pentru sinteza TiO₂ prin metoda sol-gel

În sinteza sol-gel, agitarea continuă este utilizată pentru toate operațiunile de obținere a gelului. După adăugarea precursorilor, se măsoară pH-ul soluției și se ajustează utilizând acizi sau baze în funcție de condițiile de sinteză. Etapa de filtrare, spălare și uscare este esențială pentru îndepărtarea compușilor secundari de reacție, în special a resturilor de compuși organici provenite din ajustarea pH-ului, prin utilizarea apei distilate și uscarea în etuvă pentru eliminarea urmelor de apă. Materialele obținute prin metoda sol-gel sunt amorfe în mod natural și necesită o tratare termică suplimentară pentru a induce cristalizarea, prin procesul de calcinare în cuptorul de calcinare. În final, caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute include analiza compoziției de faze cristaline prin metoda XRD, determinarea dimensiunii medii, forme și dispersiei dimensionale a particulelor prin metoda SEM și analiza elementelor prin EDX. În această sinteză a TiO₂ nedopat s-a utilizat un precursor organic de Ti, și anume tetraisopropoxid de titan.

3.1.1.2. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de TiO₂

Într-un pahar Berzelius, au fost adăugate 40 mL de alcool etilic de concentrație 99.5%, iar în picături sub agitare continuă s-au adăugat 10 mL de TTIP (tetraizopropoxid de titan). După câteva minute de agitare continuă cu agitatorul magnetic, s-au adăugat 30 mL de apă dublu distilată. pH-ul inițial al soluției a fost 5,5, iar ajustarea până la pH-ul final de 2 s-a realizat cu soluție de acid azotic. În momentul adăugării izopropoxidului de titan în alcoolul etilic, soluția a precipitat, rezultând un precipitat alb. Înainte de tratarea termică a precipitatului, acesta a fost spălat cu apă distilată, filtrat și uscat la temperatura de 60 °C timp de 10 ore. Calcinarea pulberilor a fost realizată prin tratare în creuzete ceramice în cuptorul de calcinare la temperatura de 300 °C timp de 3 ore [151]. După calcinare, pulberile au fost măcinate într-un mojar și păstrate la întuneric în fiole etanșe.

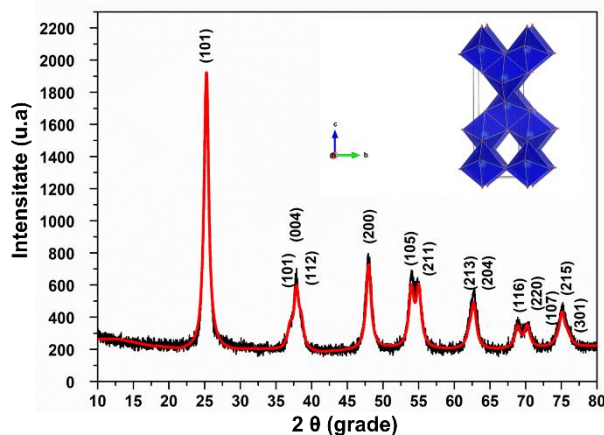


Figura 3.2. Spectru XRD pentru pudra de TiO₂ sintetizat prin metoda sol-gel

Spectrul de difracție cu raze X pentru sinteza de TiO₂ prin metoda sol-gel la temperatura de 350°C este prezentat în figura 3.2. Din analiza spectrelor rezultă că proba sintetizată la temperatura de 300°C a cristalizat sub forma anatase. Spectrele XRD au fost rafinate prin metoda Rietveld [152], utilizând programul FullProf, pentru a caracteriza pulberea de TiO₂ cu structura anatase și planurile cristalografice (101),

(004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (215) în grupul spațial I 41/a m d, cu parametrii celulei calculați $a=b=3,7882(5)$ Å și $c=9,4903(2)$ Å (conform figurii 3.2). De asemenea, s-au determinat pozițiile atomice pentru Ti (0 0,25 0,375) și O (0 0,25 0,1679), așa cum a fost raportat anterior[153]. Structura cristalină de anatas este prezentată în insertul figurii 3.2, unde atomii de Ti sunt reprezentați în gri, iar octaedrii TiO_6 sunt evidențiați în albastru, conform ilustrației realizate cu ajutorul software-ului Vesta[154].

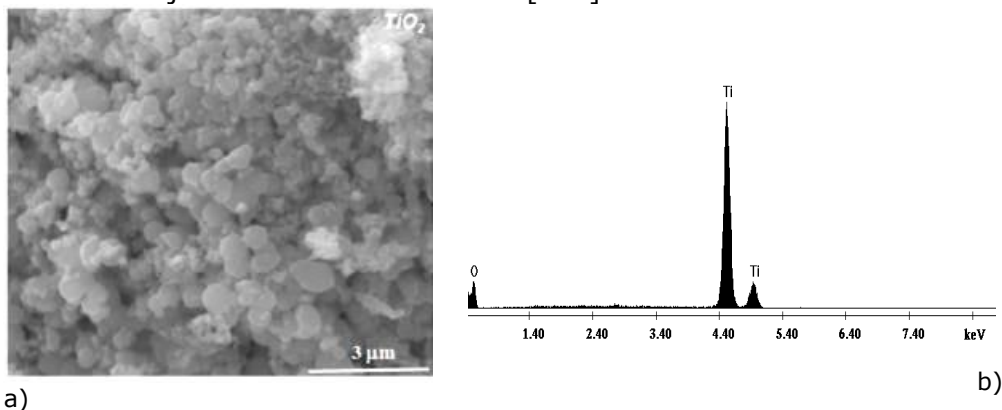


Figura 3.3. Caracterizare morfostructurală SEM a pulberii de TiO_2 : a) morfologie SEM; b) spectru EDX

Morfologia și analiza elementelor pentru sinteza de TiO_2 sunt prezentate în Figura 3.3. În Figura 3.3a, nanoparticulele de TiO_2 anatas prezintă o morfologie sferică cu distribuții aglomerate. Spectrul EDX (Figura 3.3b) evidențiază clar vârfurile de Ti și O fără prezența altor elemente de impuritate, indicând faptul că particulele pure de TiO_2 au fost obținute cu succes.

3.1.1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de $CuMnO_2$

Nanoparticulele de $CuMnO_2$ au fost obținute pentru prima dată prin sinteză sonochimică într-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu. Pentru a sintetiza pudra de $CuMnO_2$ nanostructurată, s-au dizolvat cantități stoichiometrice de săruri metalice: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ și $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, precum și o soluție de NaOH cu concentrație de 2,5 M. Fiecare precursor a fost dizolvat separat în 20 ml de apă distilată, iar apoi cele două soluții au fost amestecate și agitate cu ajutorul unui agitator magnetic timp de 10 minute. Apoi, s-au adăugat 40 ml de soluție apoasă de NaOH cu un pH > 11. Pentru a obține faza de crednerit, soluția a fost supusă vibrațiilor ultrasonice timp de 40 de minute la o temperatură de 80 °C. Sinteza în câmp ultrasonic a fost realizată cu ajutorul dispozitivului ultrasonic "Sonics Vibra Cell VCX-750", echipat cu o sonotrodă cu un diametru de 6 mm și o lungime de 140 mm. Frecvența de funcționare a fost de 20 kHz, cu o amplitudine de funcționare de 80% și pulsații de 10 s pornit/oprit. Precipitatul rezultat a fost separat prin decantare, apoi filtrat și spălat cu apă distilată la un pH neutru și uscat la aer într-un cuptor la 80 °C timp de aproximativ 4 ore[122].

Figura 3.4 prezintă spectrul XRD al pulberii de $CuMnO_2$. Datele de difracție la temperatura camerei pentru compusul $CuMnO_2$ (planurile cristalografice (002), (200), (-201), (110), (-111), (201), (-111), (202), (-113) și (-311)) prezentate în Figura 4 indică o bună cristalizare a eșantionului în structura de crednerit (grup spațial

C2/m)[155]. Parametrii celulei au fost obținuți prin rafinarea Rietveld utilizând programul FullProf [152] și sunt următorii: $a=5,558(2)$ Å, $b=2,881(1)$ Å, $c=5,889(2)$ Å, $\beta=104,33(2)^\circ$, în acord cu studiile anterioare[121, 122, 155].

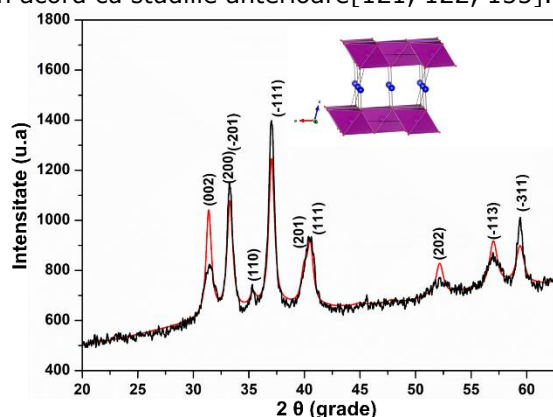


Figura 3.4. Spectrul XRD al pulberii de CuMnO₂

Credneritul este caracterizat de o structură cristalină 2D stratificată în care octaedrele de MnO₆ se înșiră de-a lungul axei c , iar straturile de Cu sunt dispuse între acestea fără a fi însoțite de atomi de oxigen. În planul (a , b), ionii Mn³⁺ formează o rețea triunghiulară deformată, diferită de rețeaua triunghiulară izotropă a de tipul ABO₂ (denumită delafossite)[156]. Insertul din figura 3.4. prezintă structura credneritului, unde straturile de octaedre MnO₆ sunt reprezentate în culoare violetă, iar straturile de atomi de Cu sunt reprezentate în albastru, conform ilustrației realizate cu ajutorul software-ului Vesta[154].

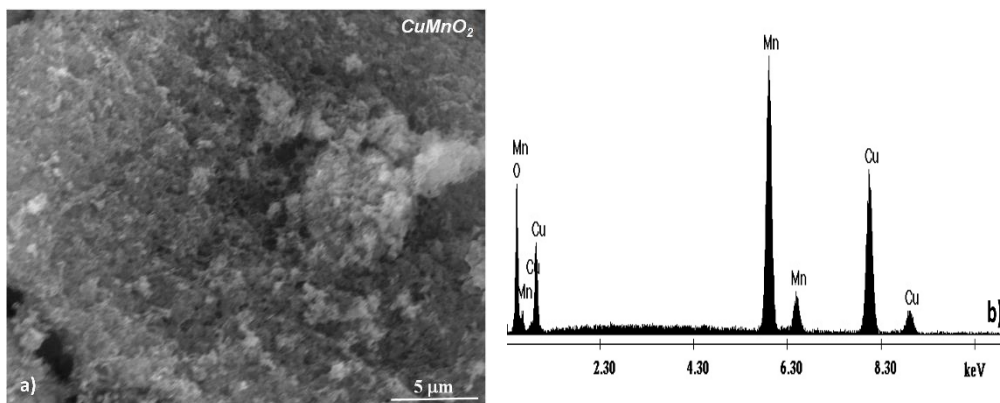


Figura 3.5. Caracterizare morfostructurală SEM a pulberii de CuMnO₂: a) Morfologia SEM; b) spectru EDX

Pudra de CuMnO₂ obținută în cadrul experimentului de față prezintă cristale omogene și uniforme de dimensiuni nanometrice, având o formă sferică și dispuse sub forma unor agregate diverse (Figura 3.5a). Analiza EDX (Figura 3.5b) arată că proba conține Mn, O și Cu în raporturile stoichiometrice corecte, sugerând că nanostructurile obținute sunt alcătuite din CuMnO₂ pur.

3.1.2. Realizarea heterojuncțiilor oxidice

În figura 3.6 este prezentată schema de producere a unui dispozitiv heterojuncțional prin procedee de depunere de filme subțiri.



Figura 3.6. Schema de principiu a proceselor de depunere pentru realizarea dispozitivului heterojuncțional

3.1.2.1. Depunerea straturilor conductoare de aur

Straturile de aur au fost depuse pentru a facilita colectarea informațiilor, acționând ca și electrozi superiori și inferiori. S-a aplicat metoda de depunere „magnetron sputtering”, utilizând aparatul de acoperire Emitech K975X.

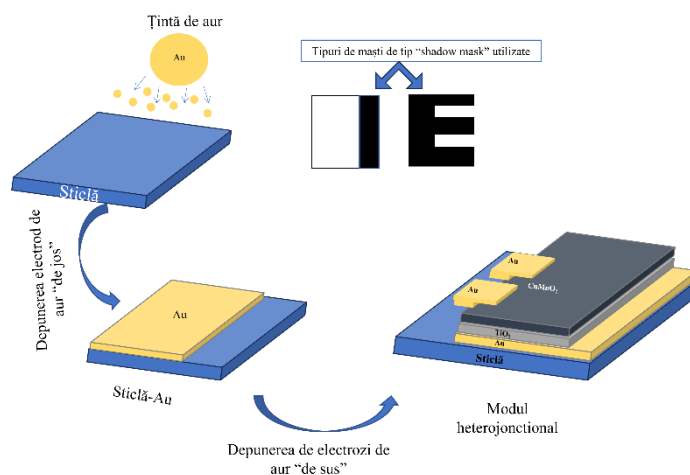


Figura 3.7. Schema de principiu pentru depunerea straturilor subțiri de Au

Stratul inferior a fost depus pe un substrat de lamelă de sticlă. Pentru curățarea substratului, bucățile de sticlă cu dimensiunea de 2 x 2 cm au fost introduse într-o baie de ultrasunete timp de 30 de minute, utilizând alcool etilic, acetona și apă distilată, iar pentru îndepărtarea reziduurilor organice, suporturile au fost plasate în incinta de curățare cu UV și ozon de la producătorul Ossila, timp de 15 minute. Straturile de aur au fost depuse într-o atmosferă de argon folosind o țintă de aur cu o puritate de 99%. Ulterior s-a aplicat un tratament termic la 400 °C timp de 1 oră pentru a asigura o aderență bună a peliculei de aur formate pe sticlă. Pentru depunerea contactelor care sunt în contact direct cu stratul de CuMnO₂, s-a utilizat o mască de tip „shadow mask”.

3.1.2.2. Depunerea stratului de TiO₂

Pentru depunerea stratului semiconductor de TiO₂ s-a utilizat procesul convențional numit "Doctor-Blade". Acest proces implică realizarea unei măști dintr-o bandă adezivă polimerică, amplasată direct pe substratul pe care se va face depunerea (sticlă/Au în cazul de față). Cu ajutorul unei baghete de sticlă, pasta obținută este întinsă în matricea polimerică într-un singur pas, rezultând un strat uniform și omogen de particule de TiO₂ în matricea organică polimerică. Procesul este prezentat în figura 3.6.

Pentru sinterizarea stratului semiconductor oxidic și pentru îndepărtarea compușilor utilizați în obținerea pastei, a fost aplicat un tratament termic în cuptorul de calcinare în aer, la temperatura de 450 °C, timp de o oră, cu o viteză de încălzire de două grade/ minut.

Pasta de TiO₂ utilizată pentru depunerea stratului subțire a fost preparată conform următorului protocol: 0,2 g de pulbere cristalină de TiO₂ (anatas) a fost amestecată cu o soluție de etil celuloză și 2 ml α-terpinol într-un mojar de agat. Soluția obținută a fost ulterior tratată în baia de ultrasunete, timp de 15 minute. Pentru omogenizare, pasta rezultată a fost plasată într-o moară cu bile (Lab Mills lx QM vertical planetary ball mill) la o frecvență de 40 kHz, timp de 12 ore, în cicluri de acțiune cu rotație în direcția 1, timp de 30 minute, urmată de o pauză de 2 minute, și apoi rotație în direcția 2, timp de 30 minute. Schema de principiu este prezentată în figura 3.8.

3.1.2.3. Depunerea stratului de CuMnO₂

Depunerea filmelor subțiri de CuMnO₂, peste filmele de TiO₂, s-a realizat prin metoda "spin - coating" (folosind WS-400-6NPPB Spin Coater de la Laurell Technology Corporation).

Procesul constă din următoarele etape:

- Plasarea lamelei de sticlă-Au-TiO₂ într-un dispozitiv "spin processor"
- Pornire pompa de vid pentru a fixa lamela pe suport,
- Pregătirea pastei de CuMnO₂ (0,1 g din pasta omogenizată de CuMnO₂ a fost diluată cu 1 ml de alcool etilic),
- Depunerea filmului/stratului la o viteză de rotație de 4000 rot/min, timp de 30 secunde. Procesul este ilustrat în figura 3.6.

Pentru depunerea stratului subțire de CuMnO₂, s-a pregătit o pastă conform aceuiași protocol descris anterior pentru obținerea pastei de TiO₂. Schema de principiu este prezentată în figura 3.8. După depunere, filmele au fost supuse unui tratament termic într-un cuptor de calcinare la temperatura de 250 °C, timp de o oră, cu o viteză de încălzire de două grade pe minut.

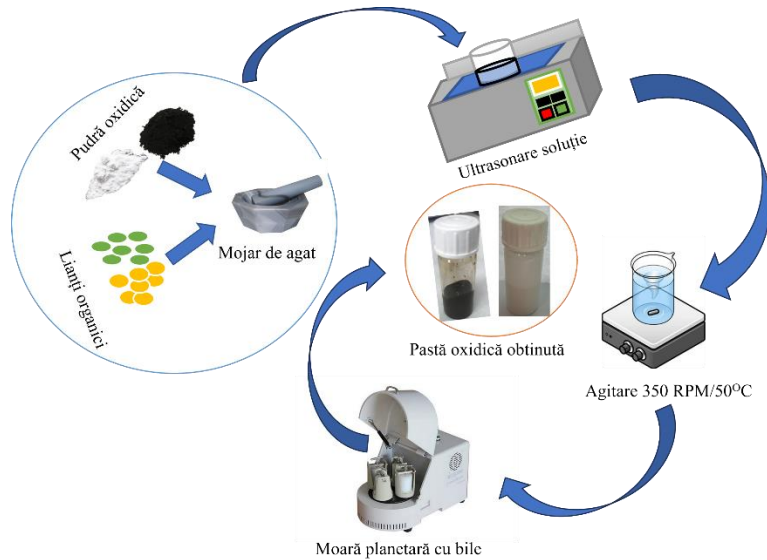


Figura 3.8. Schema de principiu pentru realizare pastă oxidică

3.1.3. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterostructurilor Au/TiO₂ și Au/TiO₂/CuMnO₂

Utilizând difracția de raze X la temperatura camerei, au fost caracterizate structurile obținute, formate din filme bidimensionale de TiO₂ și CuMnO₂. Spectrele de difracție de raze X ale filmelor de Au, TiO₂ și CuMnO₂ sunt prezentate în Figura 3.9.

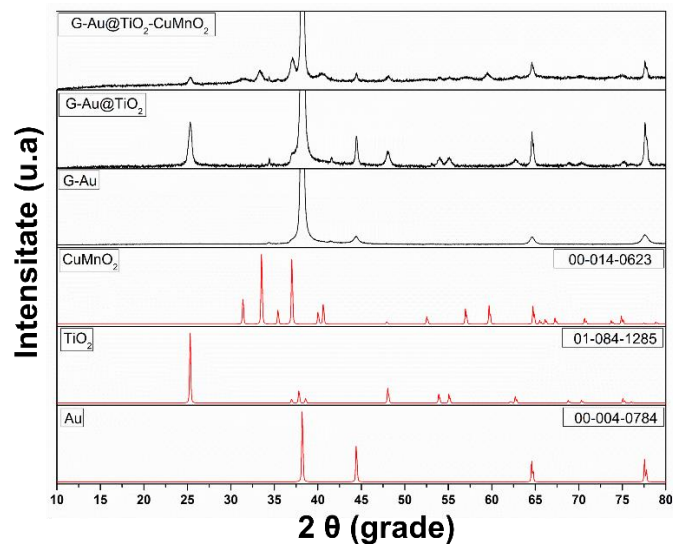


Figura 3.9. Spectrul de difracție al heterostructurilor obținute

Toate vârfurile de difracție sunt în concordanță cu datele de structură cristalină anorganică ale pulberilor policristaline inițiale (figura 3.2 și 3.4). Se confirmă stabilitatea acestora după tratamentul termic de sinterizare la 250°C pentru CuMnO₂ și respectiv 300°C pentru TiO₂. Prin urmare, tratamentul termic și matricea de încorporare polimerică (etil celuloză și α -terpinol) nu modifică structura materialelor semiconductoare CuMnO₂ și TiO₂.

Pe baza cercetărilor anterioare, se știe că o temperatură mai mare de 300°C în cazul CuMnO₂ poate modifica tranziția de fază în spinel [157], în atmosfera de aer, respectiv pentru TiO₂, o temperatură de 400°C indică tranziția de faza rutil[151]. Spectrele de difracție din figura 3.9 demonstrează prezența tuturor elementelor componente ale heterojoncțiunii, confirmând realizarea acesteia. În figura 3.9, se prezintă structura de TiO₂ cu (JCPDS card Nr.: 01-084-1285) și structura de CuMnO₂ cu (JCPDS card Nr.: 00-014-0624). Stratul de Au cu structură cubică este evidențiat în spectru cu codul (JCPDS card Nr.: 00-004-0784).

Pentru a studia morfologia și uniformitatea straturilor depuse, au fost utilizate microscopia electronică prin baleaj (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM). Figura 3.10 furnizează informații valoroase cu privire la forma și distribuția nanoparticulelor de TiO₂ și CuMnO₂ pe substratul de aur. Analizând morfologia suprafeței filmului de TiO₂ depus prin metoda "Doctor-Blade" pe substratul de sticlă-Au (Figura 3.10a), se poate observa că filmul de TiO₂ depus este omogen, uniform, fără aglomerări de particule și fără fisuri evidente. Acesta prezintă o suprafață netedă și bine definită.

În Figura 3.10b este prezentată morfologia filmului de CuMnO₂ depus prin metoda spin-coating peste stratul de TiO₂. Suprafața acestuia este poroasă, omogenă, cu unele aglomerări ale particulelor, dar uniformă în general. Nu se observă fisuri semnificative pe suprafața filmului.

Astfel, microscopia electronică prin baleaj și microscopia de forță atomică confirmă morfologia și uniformitatea straturilor depuse, indicând faptul că acestea prezintă caracteristici dorite pentru studiile ulterioare.

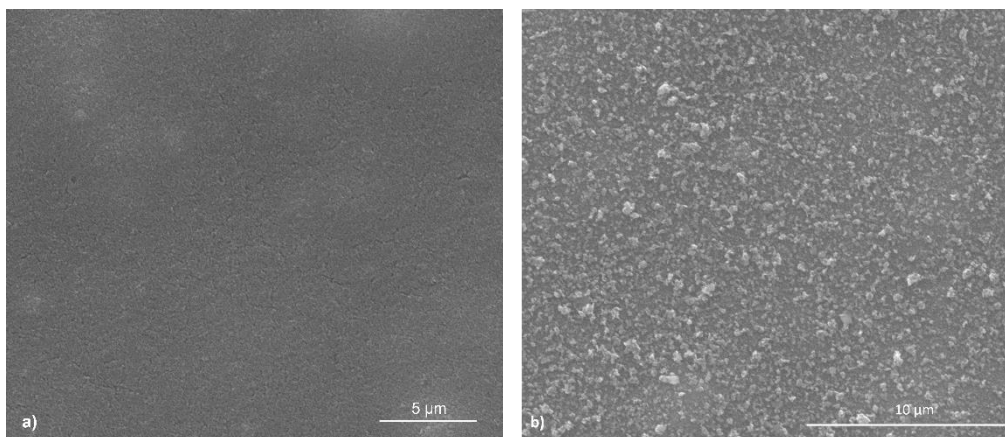


Figura 3.10. Imagini SEM a straturilor depuse: a) strat de TiO₂; b) strat de CuMnO₂

În Figura 3.11a este evidențiată interfața dintre filmul de TiO₂ și substratul de sticlă-Au. Se poate observa că omogenitatea și uniformitatea filmului pe substratul

sticlă-Au sunt rezultatul unei pregătiri adecvate a pastei și unei dispersii eficiente a particulelor de TiO_2 în matricea de etil celuloză și α -terpinol utilizând moara cu bile. De asemenea, procesul de tratare termică joacă un rol esențial în evitarea apariției fisurilor. În Figura 3.11b este prezentată interfața dintre filmul de CuMnO_2 și substratul de sticlă-Au.

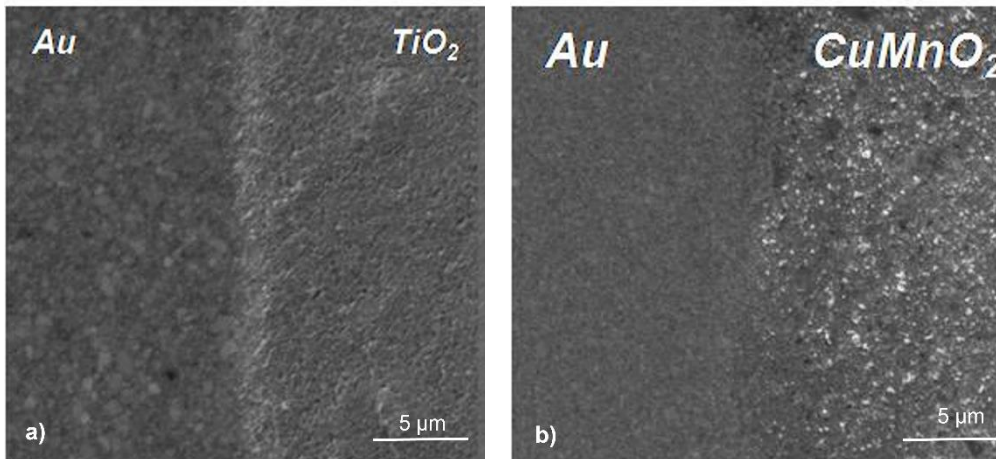


Figura 3.11. Imagini SEM a interfețelor straturilor depuse

Spectrele EDX (Figura 3.12a,b) confirmă prezența elementelor chimice: Au, Ti, O în compoziția filmelor Au- TiO_2 (Figura 12a) și Au, Ti, O, Cu, Mn în compoziția filmelor Au- TiO_2 - CuMnO_2 (Figura 3.12b). Aceste spectre evidențiază faptul că compoziția materialelor nu a fost afectată de procesul de sinteză și nu există compuși organici în alcătuirea heterostructurilor obținute.

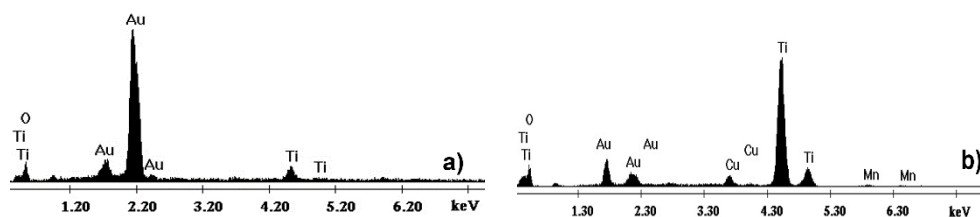


Figura 3.12. Spectre EDX pentru filmele de Au- TiO_2 (a) și Au- TiO_2 - CuMnO_2 (b)

Imaginile AFM (Figura 3.13) prezintă suprafața nanostraturilor semiconductoare de oxid metalic depuse. Aria măsurată pentru fiecare material a fost de $1 \times 1 \mu\text{m}$. Se observă o depunere uniformă în toate cele două imagini. Morfologia stratului de TiO_2 (Figura 3.13a) prezintă o formă de granule alungite plasate regulat, asemănătoare solzilor de pește. În Figura 3.13b, este prezentată morfologia stratului de CuMnO_2 în contact direct cu stratul de TiO_2 , evidențiindu-se o învelire a substratului semiconductor. Morfologia stratului de CuMnO_2 este prezentată sub forma unor particule aglomerate formate din structuri fibroase.

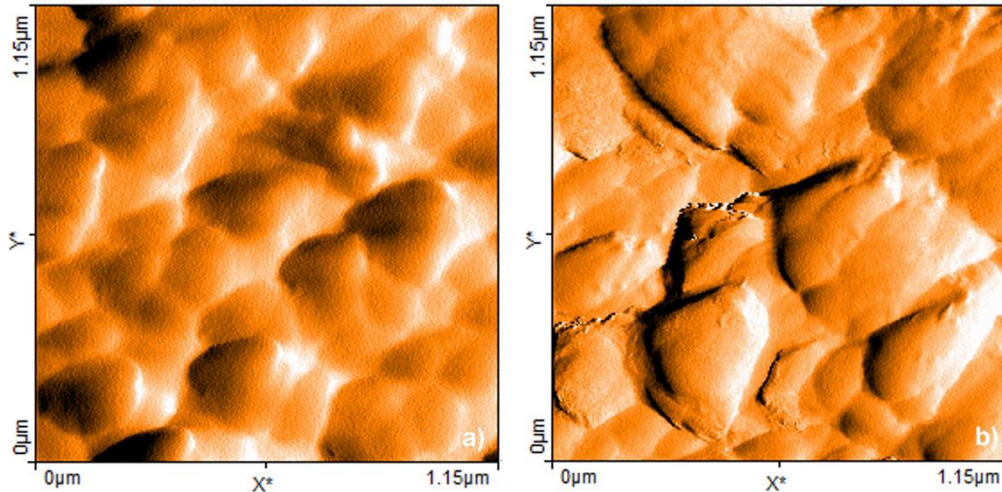


Figura 3.13. Prezinta imaginile AFM pentru: a) Strat TiO₂; b) Heterostructuri TiO₂/CuMnO₂

Folosind programul de calculator NanoSurf EasyScan 2, am determinat dimensiunea cristalitelor, rezultatele fiind prezentate în Figura 3.14. De asemenea, am calculat grosimea straturilor prin diferența dintre parametrii topografici medii ai straturilor depuse și ai substratului. Grosimea determinată pentru stratul de TiO₂ este de 48,738 nm, iar pentru stratul de CuMnO₂ este de 83,916 nm.

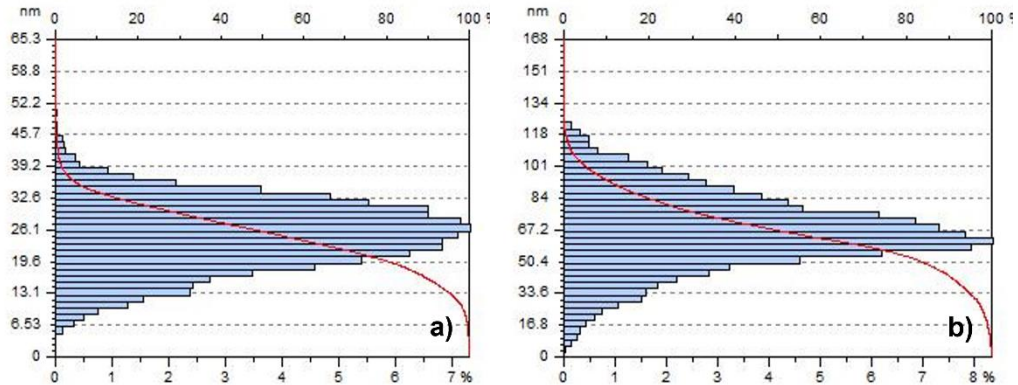


Figura 3.14. Dimensiunea cristalitelor colectate folosind microscopul de forță atomică (AFM) pentru: a) Strat TiO₂; b) Heterostructuri TiO₂/CuMnO₂

3.1.4. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Au/TiO₂ și Au/TiO₂/CuMnO₂

Utilizând spectrofotometrul PerkinElmer Lambda 950 UV/Vis, s-au înregistrat proprietățile optice ale filmelor oxidice. Pentru determinarea benzii interzise E_g a materialelor semiconductoare, s-a realizat o reprezentare grafică a funcției Kubelka-Munk în funcție de energie (eV). Valoarea benzii energetice „band gap” E_g pentru fiecare probă a fost determinată prin interceptarea pe axa X a porțiuni liniare.

În figura 3.15a se reprezintă curbele de absorbție optică analizate prin spectroscopie UV-Vis ale filmelor de CuMnO_2 și TiO_2 obținute prin metoda "spin-coating" și, respectiv, metoda „Doctor-Blade”. În figura 3.15b sunt ilustrate energiile benzilor interzise ale semiconductorilor oxidici, utilizând funcția Kubelka-Munk descrisă anterior. Astfel, pentru semiconductorul TiO_2 , energia benzii interzise este de 3.43 eV, în timp ce pentru CuMnO_2 este de 3.52 eV. Ambele valori energetice se aliniază cu datele din literatură.

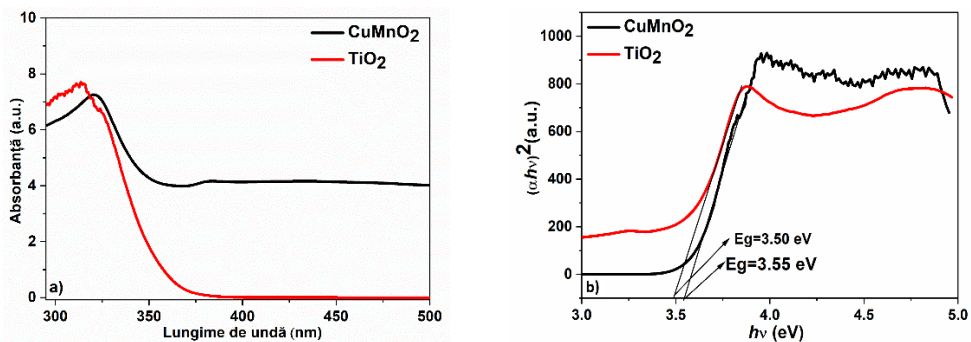


Figura 3.15. Spectrele UV-VIS a straturilor sintetizate: 3.15a Curbele de absorbție; 3.15b Energiile de bandă „band gap”

3.1.5. Caracterizarea electrochimică a filmelor obținute

Pentru a investiga mecanismul separării și transportului purtătorului de sarcină în electrodul NHE de tip n-p, s-au realizat măsurători cu un potențostat Voltalab model PGZ 402, utilizând o celulă cu trei electrozi. Contraelectrodul utilizat este confecționat din platină, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ saturat și a fost folosit ca electrod de referință, iar filmele de TiO_2 și CuMnO_2 depuse pe FTO au servit drept electrozi de lucru. Potențialul electrozilor a fost raportat la NHE (electrod normal cu hidrogen). Suprafața activă a filmelor având o dimensiune activă de $0,28 \text{ cm}^2$. Potențialul de bandă "flat-band" (VFB) pentru TiO_2 și CuMnO_2 depuse pe FTO a fost determinat utilizând diagramele Mott-Schottky, care sunt relații între capacitățile inverse ($1/C^2$) și potențialul aplicat (V). Pentru un semiconductor de tip n sau p, ecuația Mott-Schottky poate fi utilizată pentru a extrapola tipul de conducere și concentrația purtătorului de sarcină [146]. Această ecuație este definită astfel:

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_C(V)} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.1)$$

În această ecuație, C reprezintă capacitarea, ϵ_0 este permitivitatea vidului, ϵ este constanta dielectrică a semiconductorului, e este sarcina electronului, A este aria suprafeței de contact dintre electrolit și semiconductor, V este potențialul aplicat, k_B este constanta Boltzmann, T este temperatura absolută, și NA este numărul de purtători majoritari de sarcină (numărul de acceptori). Astfel, prin analiza diagramei Mott-Schottky, putem determina potențialul de bandă "flat-band" (VFB) al semiconductorului.

Panta pozitivă observată pentru TiO_2 pe FTO (Figura 3.16a) indică o conductivitate de tip n a semiconductorului. Prin extrapolarea părții liniare a curbei la

$1/C^2 = 0$, s-a determinat valoarea VFB (potențialul de bandă "flat-band") pentru TiO₂ așa cum este preparat. Aceasta a fost de -0,28 V față de NHE (electrod normal cu hidrogen), unde $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0,197 \text{ V}$ (unitatea în V).

Graficul Mott-Schottky pentru CuMnO₂ (Figura 3.16b) arată un comportament de tip p, indicând o conductivitate de tip p a semiconductorului. VFB a fost determinat ca fiind 0,98 V față de NHE.

Graficul Mott-Schottky al heterostructurilor (Figura 3.16c) arată o modificare în sus a nivelurilor Fermi ale CuMnO₂ de tip p, respectiv în jos a TiO₂ de tip n. Aceasta este în concordanță cu formarea unei joncțiuni "n-p" între cele două materiale[158]. De asemenea, benzile de energie ale acestor materiale în compozit confirmă formarea joncțiunii[159].

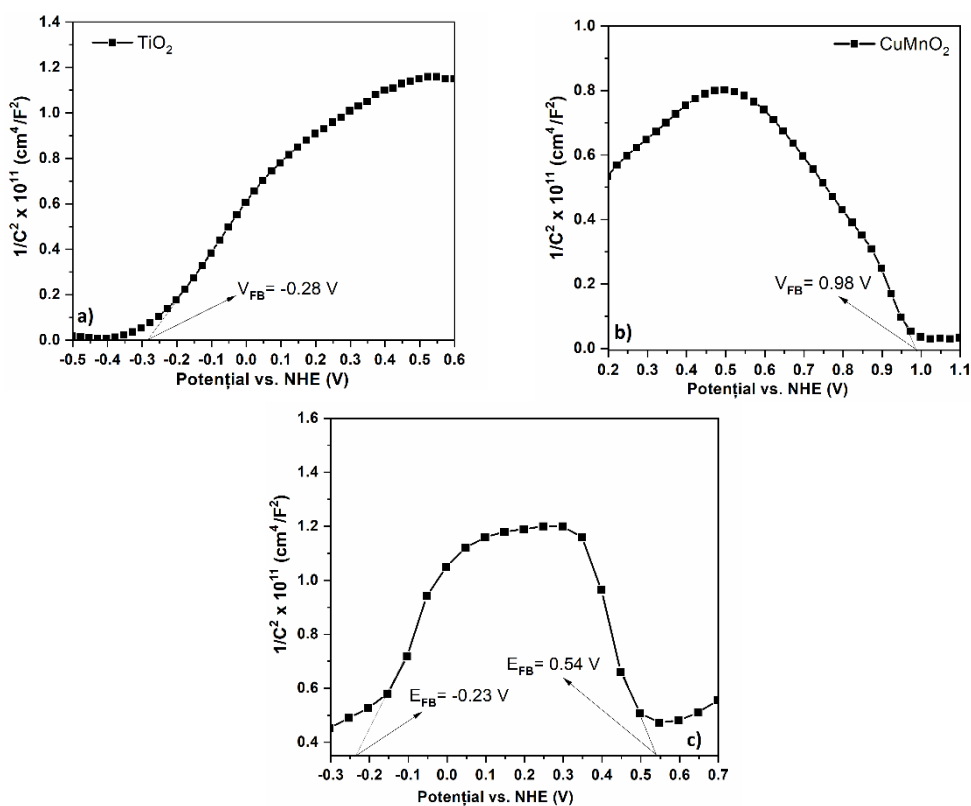


Figura 3.16. Graficele Mott-Schottky ale compuşilor (a) TiO₂; (b) CuMnO₂; (c) heterojoncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂

Pe baza analizei Mott-Schottky, densitățile de purtători de sarcină au fost calculate ca fiind $2,19 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pentru filmul de TiO₂ și, respectiv, $1,74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pentru CuMnO₂. Poziția VFB în semiconductorii de tip n indică o poziție inferioară a benzii de conducție a semiconductorului[159].

Pe baza valorilor calculate pentru VFB (potențialul de bandă "flat-band") și energia de bandă interzisă ("band-gap") pentru TiO₂ (3,55 eV) și CuMnO₂ (3,50 eV). -a se vedea Figura 3.16b - obținute din spectrele UV-Vis, se poate determina poziția marginilor corespunzătoare ale benzilor de conducție și valență. Acestea sunt ilustrate

În Figura 3.17. În mod evident, datorită formării unei heterojuncțiuni de tip "n-p" între TiO_2 și CuMnO_2 , electronii fotogenerați în banda de conducție a TiO_2 de tip n sunt transferați la CuMnO_2 de tip p și, în final, la FTO (oxid de staniu dopat cu fluor). Aceasta permite separarea și transportul eficient al purtătorilor de sarcină în sistemul electrochimic.

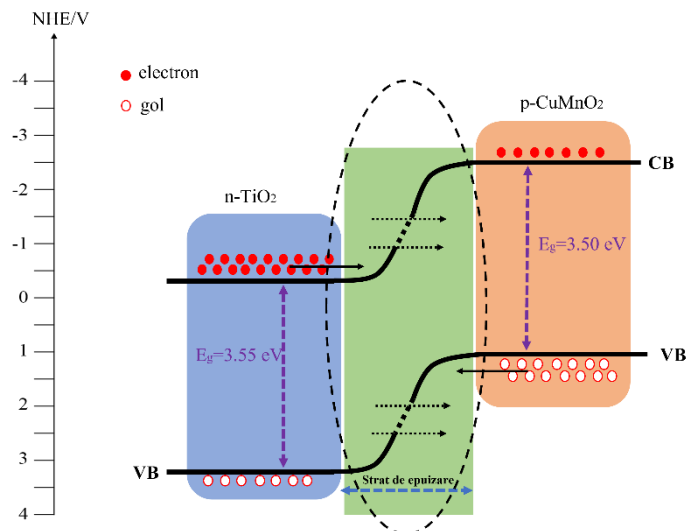


Figura 3.17. Schema ilustrată de funcționare a joncțiunii de tip n-p

3.1.6. Caracterizarea electrică a heterojuncțiunii Au/ TiO_2 / CuMnO_2

O etapă foarte importantă în caracterizarea joncțiunilor este de a confirma funcționarea corectă și de a verifica caracteristicile diodei. În acest sens, Figura 3.18a prezintă caracteristica curent-tensiune (I-V) ale heterojuncțiunii oxidice studiate, care au fost investigate la temperatura camerei (25 °C) prin aplicarea unei polarizări directe pe partea p- CuMnO_2 . Caracteristicile I-V ale heterojuncțiunii arată o creștere rapidă a curentului în polarizarea directă și blocarea fluxului de curent în polarizarea inversă.

Având în vedere că am stabilit contacte ohmice între electrozi și straturile de oxizi semiconductori, s-a observat că tensiunea de pornire a heterojuncțiunii n-p este în jur de 0,2 V, iar curentul înregistrat este de 0,48 mA la o tensiune de 4 V. Măsurătorile I-V ale joncțiunii n- TiO_2 /p- CuMnO_2 au prezentat caracteristici neliniare tipice pentru heterojuncțiunile n-p. Forma curbei I-V indică o relație pătratică „quadratic relationship”, sugerând că dispozitivul nu este în întregime ohmic (prezintă un comportament non-ohmic)[160, 161]. În Figura 3.18b, se poate observa o ușoară rectificarea caracteristicii I-V în funcție de direcția curentului pentru structura Au/n- TiO_2 /p- CuMnO_2 . Curba prezintă o asimetrie și indică faptul că polarizarea directă și curentul de polarizare inversă nu sunt identice. Cu toate acestea, deoarece diferența dintre valorile curentului în polarizarea directă și polarizarea inversă este mică, se sugerează că heterojuncțiunea prezintă doar o ușoară rectificare.

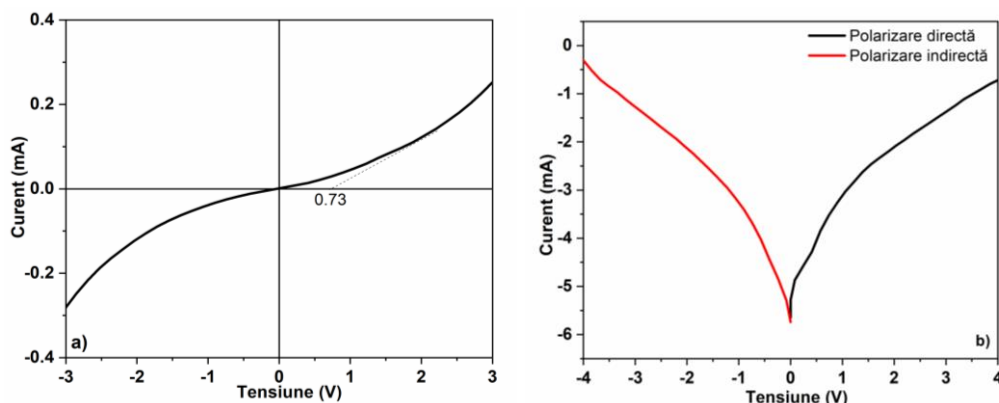


Figura 3.18. Curba IV specifică joncțiunii oxidice; b) Logaritmare naturala a polarizării directe la polaritatea indirectă

Relația curent-tensiune pentru emisia termoionică într-o heterojoncțiune "n-p" este adesea exprimată ca o funcție a tensiunii aplicate (V) în ecuația (3.2):

$$I = I_0 \left(\frac{qv}{e^{nkT}} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Unde k este constanta Boltzmann, I_0 este curentul de saturație inversă, q este sarcina electronului ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), V este tensiunea aplicată, n este factorul de idealitate al joncțiunii, T este temperatura în Kelvin. Prin utilizarea pantei din partea liniară a caracteristicii curent-tensiune $\ln(I)$ - V în polarizarea directă, s-a obținut o valoare a curentului de saturație inversă (I_0) de 8,30 nA.

Factorul de idealitate (n) indică devierea unei diode de la emisia termoionică pură și oferă informații despre contribuția altor mecanisme de transport existente în structură. În Figura 3.18b, valoarea experimentală a factorului de idealitate poate fi obținută din panta părții liniare a caracteristicii curent-tensiune $dV/d(\ln I) - I$ și poate fi calculată folosind ecuația (3.3)[162]:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (3.3)$$

Folosind teoria Sah-Noyce-Shockley, factorii de idealitate (n) pentru joncțiunile "n-p" pot fi în intervalul între 1 și 2 [163]. Dacă factorul de idealitate $n \geq 2$, teoria Sah-Noyce-Shockley nu este aplicabilă, indicând faptul că joncțiunea este departe de a fi o diodă ideală[164]. În cazul de față, din ajustarea curbei în polarizare directă a caracteristicii curent-tensiune la 25°C, prezentată în Figura 1.18b, valoarea factorului de idealitate este aproximativ 4,1. Un factor de idealitate mare poate fi atribuit mai multor motive: (i) existența unui număr mare de stări de suprafață, (ii) posibila recombinare accelerată a electronilor și a golurilor în regiunea de epuizare[165, 166] și (iii) prezența unui strat interfațial. Valoarea factorului de idealitate este în concordanță cu literatura de specialitate [167, 168].

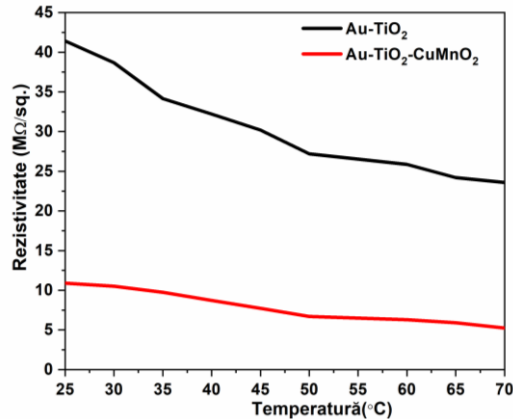


Figura 3.19. Prezentare grafica a variației rezistivității în funcție de temperatura.

Figura 3.19 prezintă variația rezistivității în funcție de temperatură pentru straturile subțiri de Au/TiO₂ și heterostructura Au/n-TiO₂/p-CuMnO₂. În ambele măsurători, s-a observat o ușoară scădere a rezistivității odată cu creșterea temperaturii. Rezistivitatea a fost măsurată la un curent de intrare constant de 10nA și a fost de 41,28 MΩ/sq la 25°C și 23,52 MΩ/sq la 70°C pentru stratul de Au/TiO₂. Pentru heterostructura Au/n-TiO₂/p-CuMnO₂, valorile au fost de 10,88 MΩ/sq la 25°C și 5,24 MΩ/sq la 70°C. În comparație cu Au/TiO₂, heterostructura Au/n-TiO₂/p-CuMnO₂ a prezentat o scădere a rezistivității, probabil datorită creșterii eficienței transferului de sarcină între TiO₂ și CuMnO₂ odată cu creșterea temperaturii.

3.1.7. Concluzii

Rezultatele obținute demonstrează potențialul și oportunitățile oferite de heterojoncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ care constituie un suport important în dezvoltarea de noi dispozitive de detecție a radiației UV sau a unor gaze vizate.

Materialele n-TiO₂ și p-CuMnO₂ sintetizate prin metodele sol-gel și coprecipitare asistată cu ultrasunete, au fost utilizate pentru a dezvolta o heterojoncțiunea n-p. Proprietățile structurale și morfologice ale peliculelor au fost investigate prin tehnici XRD și SEM/EDX, confirmând stabilitatea fazelor și puritatea materialelor.

Se urmărește dezvoltarea unui modul senzitiv bazat pe joncțiunea "n-p" utilizând heterostructuri de oxid, similar cu o joncțiune "p-n", pentru a îmbunătăți sensibilitatea dispozitivului. În plus, proprietățile dispozitivului nostru pot fi îmbunătățite prin modificarea suprafeței materialului de tip p în funcție de elementul dorit. Interconectarea fazei a doua și creșterea suprafeței efective au fost raportate ca fiind cei doi factori principali care determină un răspuns bun al senzorului. Un avantaj evident al senzorilor bazate pe joncțiuni "n-p" raportate este posibilitatea utilizării acestora la o temperatura de lucru redusă.

3.2. Dezvoltarea de senzori cu autoalimentare pe bază de heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe substrat de sticlă FTO

3.2.1. Experimentări privind obținerea oxizilor n-TiO₂ și p-CuMnO₂

3.2.1.1. Metoda hidrotermală asistată de microunde pentru sinteza pulberilor de TiO₂

Metoda sol-gel utilizată în subcapitolul precedent pentru sinteza pulberilor de TiO₂ este o metoda relativ ușoară de obținere a acestora pentru aplicații în filme subțiri, oferind puritate, omogenitate, flexibilitate, control stoichiometric și ușurință în procesare.

Pe scurt în această metodă se utilizează două tipuri de precursori: non-alcoizi anorganici și alcoizi organici pentru Ti. Această metodă implică hidrolizarea și condensarea alcoxizilor de titan, formând un precipitat de TiO₂ sub formă de sol sau gel. Controlul microstructurii se realizează prin separarea și temperarea proceselor de hidroliză și condensare. Cataliza acidă accelerează hidroliza, formând pulberi cristaline, în timp ce utilizarea unui catalizator în procesul de condensare duce la obținerea de pulberi amorfe. Acidul acetic poate iniția hidroliza, iar soluțiile alcoolice cu aminoalcooli stabilizează solul, prevenind condensarea și precipitarea titanului. Tratamentul termic ulterior (încălzire și menținere la 450-600°C) elimină compușii organici și cristalizează TiO₂ sub forma anatas sau rutil. Materialele nanostructurate, cu dimensiuni de la câțiva nanometri la câteva sute de nanometri, prezintă proprietăți speciale, inclusiv efectele cuantice și suprafețe specifice ridicate. Acestea sunt utilizate din ce în ce mai mult în diverse domenii precum tehnologii de vârf în medicină, agricultură, energie solară și decontaminare fotocatalitică, cu aplicații în exponențială creștere.

Datorită cererii tot mai mare de substanțe nanocristaline, s-au dezvoltat metode noi, ieftine, rapide și nepoluante de obținere a acestora. Există numeroase metode de obținere a nanocristalelor, cum ar fi sol-gel, spray-piroliza, precipitarea, solvotermală, electrochimică și prin combustie. Una dintre aceste metode care prezintă numeroase avantaje este metoda hidrotermală de obținere a substanțelor nanocristaline.

Denumirea de "hidrotermal" își are originea în geologie, și a fost introdusă încă din secolul al XIX-lea pentru a descrie acțiunea apei la temperaturi și presiuni ridicate asupra elementelor din scoarța terestră, conducând la apariția diferitelor roci, cristale și minerale din structura acestora. Cu toate că inițial, termenul vine de la grecescul "hydros"- apă, și "thermos" – caldura, cea mai recentă și acceptată definiție a unui proces hidrotermal este cea care o definește ca "orice reacție chimică heterogenă în prezența unui solvent apos la temperaturi mai mari decât cele ale camerei și la presiuni mai mari de 1 atm într-o incintă închisă".

Metoda hidrotermală, în diferitele ei variante, oferă avantaje precum sinteza la temperaturi mai scăzute datorită presiunii ridicate, timp de cristalizare reduși, reproductibilitate ușoară a condițiilor de sinteză cu o influență redusă a factorilor de mediu, eliminarea completă a eliberării de substanțe toxice în atmosferă sau mediu datorită închiderii incintei și consum energetic redus în comparație cu incintele deschise.

Metoda hidrotermală clasică folosește o incintă închisă, care este de fapt o autoclavă construită din materiale rezistente la presiuni și temperaturi mari. Aceasta poate fi realizată din oțeluri refractare, metale nobile sau speciale (platină, molibden etc.), sau din materiale chimic inerte precum teflonul, sticla, cuarțul sau ceramica. Autoclava este umplută cu materialul precursor și introdusă într-un cuptor de încălzire, de obicei cu rezistență electrică. Se menține la o temperatură bine stabilită timp de câteva ore și apoi se răcește treptat în atmosferă înainte de a fi deschisă din nou. Această metodă permite obținerea nanocristalelor cu calități excelente, cu timpi de sinteză mult mai mici decât în metodele clasice. Un mare avantaj al utilizării unei incinte închise este prevenirea contaminării conținutului autoclavei cu materiale exterioare și, mai important, evitarea emisiilor de substanțe nocive în mediu.

Cu toate acestea, metoda hidrotermală clasică prezintă câteva dezavantaje, printre care se pot enumera:

- cinetica reacției de cristalizare este destul de redusă, deoarece lipsește o agitare eficientă a soluției care să alimenteze germeii de cristalizare cu substanțe nutritive proaspete din soluție;
- căldura este transferată mediului de creștere prin peretele autoclavei de la cuptor, iar inerția termică a sistemului este foarte mare, ceea ce duce la încălzire și răcire lente. Astfel, rezultă timpi totali de sinteză relativ mari;
- deoarece încălzirea are loc treptat, apar inevitabil regimuri tranzitorii nedorite, în care soluția stagnează la anumite temperaturi intermediare, ceea ce poate duce la cristalizări premature. Omogenitatea fazei cristaline și dimensiunile cristalelor nu pot fi controlate în mod riguros;

Aceste inconveniente pot fi în mare parte eliminate prin utilizarea unei metode alternative, care constă în încălzirea conținutului autoclavei folosind microunde.

Autoclava este realizată din materiale transparente la microunde (radiație electromagnetică cu frecvență de aproximativ 2,45 GHz) și care nu absorb această radiație, cum ar fi teflonul, sticla Pyrex sau cuarțul. Solvenții conductori din soluție vor absorbi energia generată de microunde, încălzindu-se rapid din interior. Încălzirea este rapidă și uniformă atâta timp cât autoclava este rotită în cuptor.

3.2.1.2. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de TiO_2

Sinteza pulberi dorite de dioxid de titan se realizează conform schemei 3.20. Procesul de sintetizare a pulberilor de TiO_2 constă în următoarele etape:

I. Prepararea soluției de hexadecilanină:

- Se adaugă hexadecilanina, alcool etilic absolut, apă distilată și izopropoxid de titan într-un vas de reacție.
- Se agită continuu soluția pe agitatorul magnetic pentru o oră la temperatura camerei pentru a asigura omogenizarea.
- După omogenizare, se lasă precipitatul format să se matureze fără agitare timp de 24 de ore la temperatura ambientală.
- După cele 24 de ore, precipitatul este spălat intens prin centrifugare cu apă distilată, filtrat pe hârtie de filtru și uscat în etuvă la temperatura de 60°C timp de 6 ore. Astfel, se obține dioxidul de titan amorf.

II. Tratarea hidrotermală în câmp de microunde:

3.2 — Dezvoltarea de senzori pe bază de n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe substrat de FTO 75

- Se pregătește soluția compusă din pudra de dioxid de titan amorf, alcool etilic și apă distilată.
- Autoclavele de cuarț sunt umplute cu soluția în proporție de 50% și se introduc în cuptorul de microunde profesional.
- Se setează condițiile de sinteză: temperatură 200°C, timp 30 minute, putere cuptor 800W, presiune autogenerată cu valoare maximă de 30 de bari.
- Pudra obținută în urma hidrotermalizării este spălată intens cu apă distilată, filtrată pe hârtie de filtru și apoi uscată în etuvă la temperatura de 60°C timp de 6 ore.

III. Tratarea termică în cuptorul de calcinare:

- Pudra obținută în etapa anterioară este supusă tratamentului termic în cuptorul de calcinare.
- Se încălzește la temperatura de 500°C și se menține timp de două ore.
- După calcinare, dioxidul de titan mezoporos obținut este păstrat în fiole închise ermetic până la utilizare.

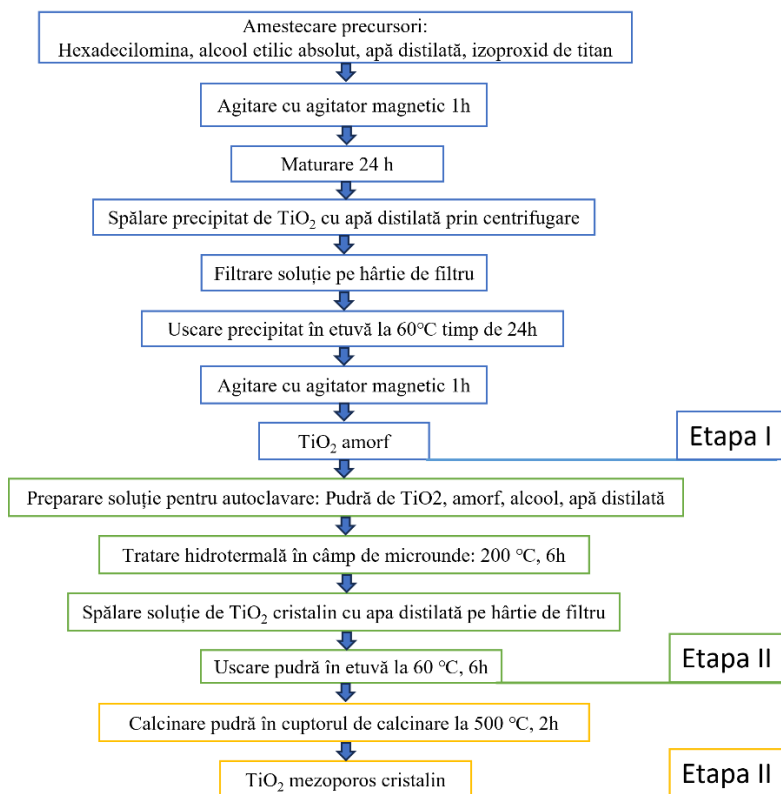


Figura 3.20. Etapele de preparare a dioxidului de titan prin metoda hidrotermală în câmp de microunde

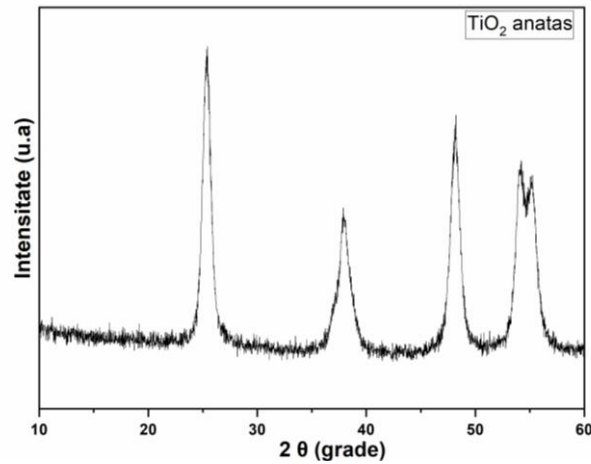


Figura 3.21. Spectru XRD pentru TiO_2 sintetizat prin metoda hidrotermală asistată de microunde

Studiul structurii cristaline a materialelor sintetizate a fost realizat prin intermediul difracției de raze X (XRD). Prin difracția de raze X s-a obținut informații despre puritatea, cristalinitatea și fazele cristaline ale nanocristalelor de TiO_2 . În Figura 3.21 sunt prezentate difracțiile de raze X pentru probele de dioxid de titan sintetizat. Se poate observa că peak-urile dominante, care corespund fazei anatase, sunt regăsite la unghiurile 2θ : 25.33° , 37.934° , 48.10° și 53.92° , care corespund planurilor cristalografice (101), (103), (200) și (105)[169].

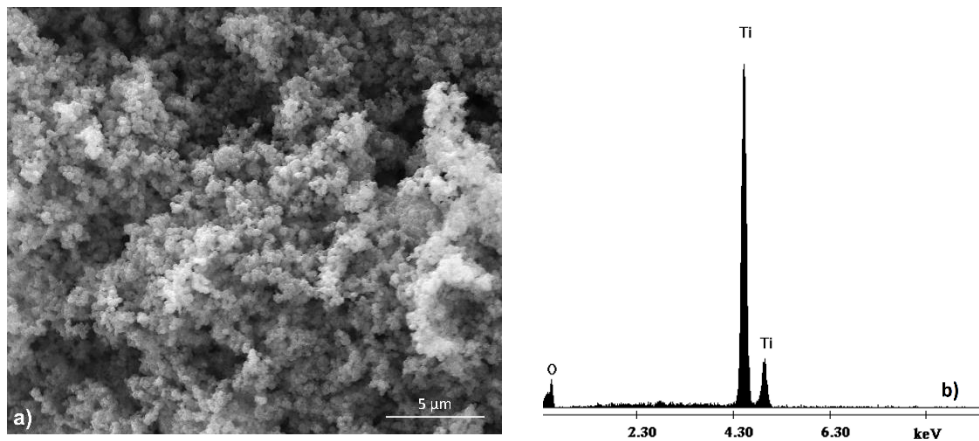


Figura 3.22. Caracterizarea morfostructurală SEM a pulberii de TiO_2 sintetizate. a) Microscopie SEM; b) Spectru EDX

În Figura 3.22 sunt prezentate imaginile SEM (scanning electron microscopy) și spectrele EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) pentru sinteza menționată anterior. Din Figura 3.22a se poate observa că pudra oxidică prezintă o structură poroasă, cu aglomerări de particule foarte fine sub formă sferică, având diferite dimensiuni. Pe spectrul EDX (Figura 3b), vârfurile specifice de Ti și O sunt evidente

prezente, fără alte elemente de impuritate, indicând succesul obținerii particulelor pure de TiO₂.

3.2.1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a pulberilor de CuMnO₂

Metoda hidrotermală asistată de microunde a fost utilizată pentru a sintetiza compusul nanostructural de CuMnO₂ [121] pornind de la o soluție de nitrați.

Etapele de lucru în vederea sintezei acestui compus sunt prezentate în continuare.

- Dizolvarea secvențială: într-un becher, se dizolvă 0,4832 g (2 mmol) de Cu(NO₃)₂·3H₂O în 10 mL de apă distilată. Separat, se dizolvă 0,5020 g (2 mmol) de Mn(NO₃)₂·4H₂O în aceeași cantitate de apă distilată.
- Combinarea soluțiilor: se toarnă treptat soluția de Mn(NO₃)₂·4H₂O peste soluția de Cu(NO₃)₂·3H₂O, cu agitare continuă. În același timp, se adaugă treptat o soluție de NaOH 2,5 M până când pH-ul atinge valoarea de 12. Această reacție determină precipitarea compusului dorit.
- Agitare și încălzire hidrotermală: precipitatul maroniu obținut este agitat energetic la temperatura camerei timp de 30 de minute. Apoi, se transferă într-un sistem de reacție cu microunde Multiwave 300 (Anton Paar, 2,45 GHz) și se încălzește hidrotermal la temperatura de 180 °C timp de 5 minute. Această etapă permite obținerea structurii nanostructurale dorite.
- Filtrare și spălare: probele sintetizate sunt filtrate pentru a îndepărta lichidul suplimentar, iar precipitatul este spălat cu apă distilată de mai multe ori pentru a elimina impuritățile.
- Uscare: după spălare, pulberile obținute sunt uscate la 80 °C timp de 24 de ore pentru a elimina umiditatea și a obține produsul final.

În cadrul acestor experimentări, prin utilizarea metodei hidrotermale asistate de microunde, s-a obținut o pulbere de CuMnO₂ cu caracteristici remarcabile. Analiza detaliată a acestei pulberi a dezvăluit prezența cristalelor omogene și uniforme, caracterizate prin dimensiuni nanometrice similare. Aceste cristale sunt grupate împreună pentru a forma diverse agregate, oferind un aspect distinct pulberii (conform Figurii 3.24a).

Pentru a confirma compoziția chimică și puritatea pulberii de CuMnO₂, s-a efectuat o analiză EDX. Rezultatele analizei EDX, prezentate în Figura 3.24b, au relevat prezența elementelor Mn, O și Cu în rapoartele stoichiometrice corespunzătoare compusului CuMnO₂. Această constatare indică faptul că nanostructurile obținute sunt realizate din CuMnO₂ pur, fără prezența altor elemente de impuritate.

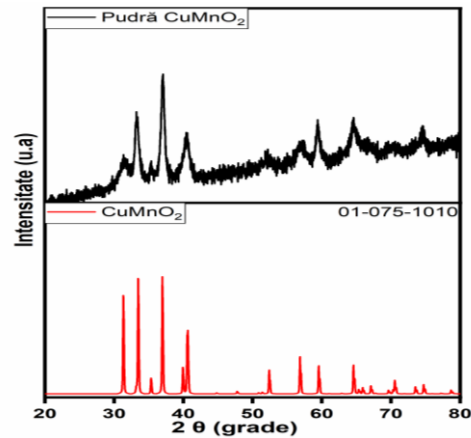


Figura 3.23. Spectrul XRD pentru CuMnO_2

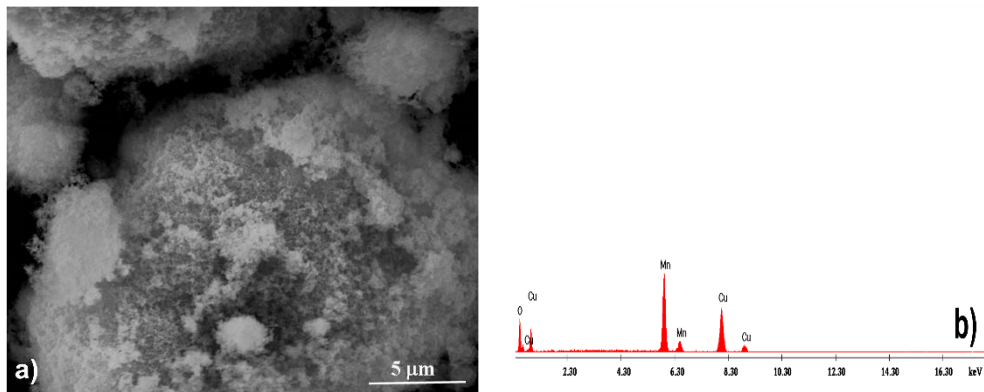


Figura 3.24. Caracterizarea morfostructurală a pulberii de CuMnO_2 sintetizate; a) imagini SEM; b) spectru EDX

3.2.2. Realizarea unui dispozitiv pe baza de heterojuncțiuni oxidice

Pentru depunerea de filme subțiri s-au preparat soluțiile de TiO_2 și CuMnO_2 , conform următorului protocol: 0,2 g de pulbere de TiO_2 și respectiv 0,1 g de CuMnO_2 au fost amestecate cu o soluție matrice constând din soluție de etilceluloză și α -terpinol. Pentru o bună omogenizare, ambele soluții au fost introduse în moara cu bile (Lab Mills Ix QM vertical planetară cu bile) la o frecvență de 40 kHz timp de 12 ore.

În cadrul Figurii 3.25 este prezentată schema detaliată de producere a unui dispozitiv heterostructurat transparent, utilizat ca fotodetector, prin intermediul procedeeilor de depunere a filmelor subțiri pe un substrat de sticlă conductoare cunoscut sub denumirea de FTO (oxid de staniu dopat cu fluor).

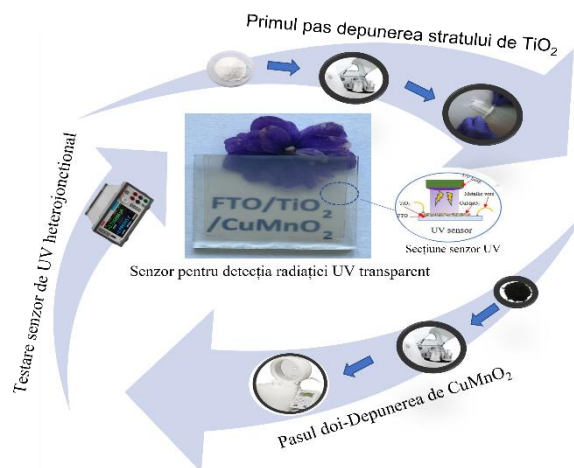


Figura 3.25. Schema de principiu a proceselor de depunere pentru realizarea dispozitivului heterojuncțional funcționalizat

Producerea unui dispozitiv heterostructurat transparent, utilizat ca fotodetector, se realizează prin intermediul procedeele de depunere a filmelor subțiri pe un substrat de sticlă conductoare cunoscut sub denumirea de FTO (fluor-doped tin oxide).

Pentru a realiza depunerea filmelor subțiri, s-au urmat pașii următori în conformitate cu protocolul prezentat în subcapitolul anterior. Pastele de TiO₂ și CuMnO₂ s-au realizat după următorul protocol:

- cantitate de 0,2 g de pulbere de TiO₂ și respectiv 0,1 g de CuMnO₂, care au fost amestecate cu o soluție matrice compusă din etilceluloză și α -terpinol într-un mojar de Agat.
- Pentru a obține o omogenizare corespunzătoare a amestecului, soluțiile de TiO₂ și CuMnO₂, împreună cu soluția matrice, au fost introduse într-o moară cu bile de tip Lab Mills lx QM, care funcționează în regim vertical planetară cu bile. Procesul de omogenizare s-a desfășurat la o frecvență constantă de 40 kHz, timp de 12 ore. Durata îndelungată a procesului de amestecare a permis dispersia uniformă a particulelor și omogenizarea soluției, asigurând astfel o distribuție corespunzătoare a componentelor în soluție.

Această etapă de omogenizare atent controlată este esențială pentru a obține o soluție bine pregătită în vederea depunerii ulterioare a filmelor subțiri pe substratul de sticlă conductoare FTO. Procesul de amestecare cu bile asigură un nivel înalt de dispersie și uniformitate a particulelor în soluție, ceea ce contribuie la obținerea unor filme subțiri de calitate superioară pe substratul dorit.

Realizarea dispozitivului pe baza de heterojuncțiuni oxidice cuprinde mai multe etape de parcurs așa cum sunt prezentate în fig 3.25.

3.2.2.1. Depunerea stratului de TiO_2 pe sticla FTO

Reprezintă prima etapă în procesul de fabricare a dispozitivului heterostructurat funcționalizat ca și fotodetector construit pe sticla FTO.

S-au parcurs următorii pași:

- I. Curățarea sticlei FTO:
 - Sticla FTO a fost curățată cu acetonă, etanol și apă într-o baie cu ultrasunete. Acest proces a avut rolul de a îndepărta contaminanții de pe suprafața sticlei și de a asigura o suprafață curată pentru depunerea ulterioară a filmelor subțiri.
 - După curățarea inițială, a fost efectuat un tratament suplimentar timp de 20 de minute pentru a elimina posibila contaminanți organici rămași în camera de UV și ozon. Acest tratament a fost realizat utilizând echipamentul furnizat de producătorul Ossila și a avut rolul de a asigura o eliminare eficientă a contaminanților organici remanenți.
- II. Depunerea propriu zisă a filmului subțire și transparent de TiO_2 pe substratul FTO
 - Pasta de TiO_2 a fost aplicată pe substratul FTO folosind metoda Doctor Blade. Această metodă implică utilizarea unei lamele subțiri care distribuie uniform pasta de TiO_2 pe suprafața substratului. Pentru acest pas a fost utilizată pasta de TiO_2 obținută anterior pentru depunerea filmului subțire.
 - După depunerea filmului de TiO_2 , substratul FTO împreună cu filmul aplicat au fost supuse procesului de uscare. Aceasta s-a realizat prin expunerea la o temperatură de 60 °C timp de 30 de minute. Scopul acestui pas a fost îndepărtarea solventului din pasta de TiO_2 și obținerea unui film uscat.
 - După uscare, substratul FTO cu filmul de TiO_2 a fost supus procesului de sinterizare termică fiind realizată la o temperatură de 450 °C și un timp de menținere de 1 oră. Sinterizarea a avut rolul de a asigura o legătură adecvată între particulele de TiO_2 , consolidarea filmului și obținerea proprietăților dorite.

3.2.2.2. Depunerea stratului de CuMnO_2 pe structura FTO- TiO_2

- III. Depunerea filmului subțire și transparent de CuMnO_2 pe structura FTO- TiO_2 a fost efectuată prin procesul "spin coating":
 - În prealabil s-a preparat o soluție omogenă a pastei de CuMnO_2 în alcool etilic (procesul de realizare a fost descris anterior). Ea a fost depusă pe substratul FTO- TiO_2 care se rotește cu viteză de rotație de 4000 rpm timp de 30 de secunde.
 - Pentru a îndepărta compușii organici utilizați în soluția de omogenizare și pentru a asigura aderența filmului de CuMnO_2 la filmul de TiO_2 , s-a aplicat

un tratament termic de sinterizare la temperatura de 250 °C timp de 1 oră.

- IV. Testarea caracteristicilor funcționale ale dispozitivului astfel realizat ca senzor s-a înfăptuit prin utilizarea unor fire metalice lipite cu pastă de argint. Un fir a fost plasat pe substratul FTO, iar celălalt pe filmul de CuMnO₂.

O imagine sugestivă a procesului de fabricare senzorului de tip fotodetector (descrie în acest subcapitol) este reprezentată prin schema din figura 3.26.

Acest proces de fabricare asigură obținerea dispozitivului heterostructurat funcționalizat, având straturi de TiO₂ și CuMnO₂, adecvate utilizării ca și fotodetector transparent.

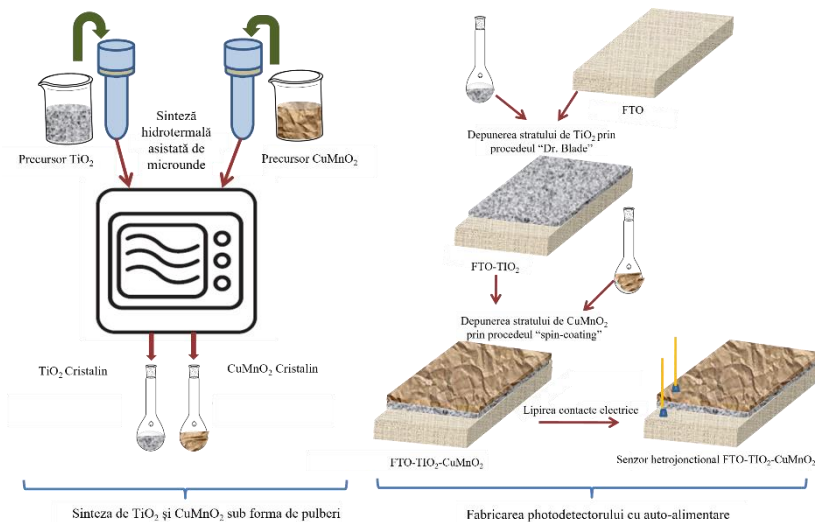


Figura 3.26. Ilustrație schematică a fabricării fotodetectorului auto-alimentat.

3.2.3. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterostructurilor FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂.

Prin utilizarea difracției de raze X la temperatura camerei, au fost caracterizate structurile heterostructurilor obținute, formate din filme bidimensionale de TiO₂ și CuMnO₂. Figura 3.27. prezintă spectrele XRD obținute pentru filmele subțiri depuse pe substratul FTO și sinterizate termic.

Rezultatele obținute evidențiază prezența stratului cristalinizat de TiO₂ în forma anatas, cu vârfurile similare celor obținute în urma tratamentului hidrotermal asistat de microunde pentru sinteza pulberii de TiO₂[169]. De asemenea, structura anatas este confirmată de vârfurile principale la 2theta: 27,65°, 32,47°, 54,64° (JCPDS 01-073-1764).

Pentru stratul de CuMnO₂, spectrul XRD confirmă prezența fazei cristaline de crednerit [121], identificată prin vârfurile principale la 2theta: 31,32°, 33,45°, 37,0°, 52,42°, 56,85° (JCPDS 01-075-1010). De asemenea, prin identificarea fazelor de TiO₂

și CuMnO_2 pe substratul FTO, se confirmă formarea heterostructurilor bidimensionale. Stratul conductor de sticlă FTO, format dintr-un strat de SnO dopat cu fluor, a fost identificat în spectrul XRD prin vârfurile la 2θ : $26,67^\circ$, $33,90^\circ$, $37,96^\circ$, $51,84^\circ$, $61,87^\circ$, $65,85^\circ$ (JCPDS 01-077-0448).

Pe baza analizei cu raze X, dimensiunile medii ale cristalitelor au fost calculate utilizând formula Debye-Scherrer și s-au estimat ca fiind de aproximativ 20,80 nm pentru TiO_2 și, respectiv, 11,10 nm pentru CuMnO_2 . Spectrul XRD, bazat pe vârfurile cristaline atribuite fazelor de CuMnO_2 și TiO_2 , confirmă cu succes formarea heterostructurilor cristaline n- TiO_2 / p- CuMnO_2 .

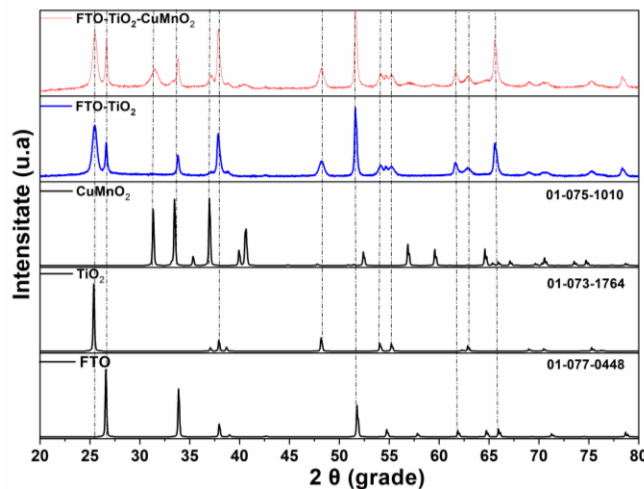


Figura 3.27. Spectrul de difracție al heterostructurilor obținute

Pentru a studia morfologia și uniformitatea straturilor depuse, s-au utilizat microscopia electronică prin baleiaj (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM).

Figura 3.28. prezintă morfologiile de suprafață colectate folosind microscopia (SEM) pentru filmul de TiO_2 , filmul de CuMnO_2 și interfața dintre filmele de TiO_2 și CuMnO_2 .

Analiza imaginilor SEM relevă faptul că filmul de TiO_2 este depus uniform pe substratul FTO, fără aglomerări sau fisuri evidente (Figura 3.28a). De asemenea, filmul de CuMnO_2 este depus uniform pe structura FTO- TiO_2 și prezintă aceleași caracteristici morfologice ca și filmul de TiO_2 (Figura 3.28b). Acest rezultat sugerează că procesul de depunere a dus la formarea unei suprafețe omogene și uniforme pentru ambele straturi.

Analiza prin spectroscopie de dispersie de raze x (EDX) (Figura 3.29.a, b) confirmă prezența elementelor chimice în structurile analizate. În ambele spectre se prezintă elementele chimice caracteristice a sticlei FTO ca și Si, Sn și O, (Figura 3.29a și b) ceea ce certifică compoziția acesteia. Pe lângă elementele chimice elementare din compoziția sticlei FTO în figura 3.29a este prezentat și spectrul aferent compusului de Ti, cea ce confirmă prezența stratului semiconductor oxidic de TiO_2 .

În ceea ce privește heterostructura FTO- TiO_2 - CuMnO_2 (Figura 3.29b), analiza EDX relevă prezența elementelor Ti, O, Cu și Mn, alături de elementele specifice sticlei FTO. Acest lucru indică faptul că pe substratul de sticlă FTO sunt depuse straturile de TiO_2 și CuMnO_2 . Identificarea acestor elemente confirmă formarea heterostructurii și oferă indicii despre distribuția compușilor chimici în cadrul acesteia. Prin urmare aceste rezultate obținute prin analiza EDX furnizează informații importante despre

compoziția chimică a structurilor studiate, confirmând prezența elementelor chimice specifice precum și distribuția compușilor în heterostructurile FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂.

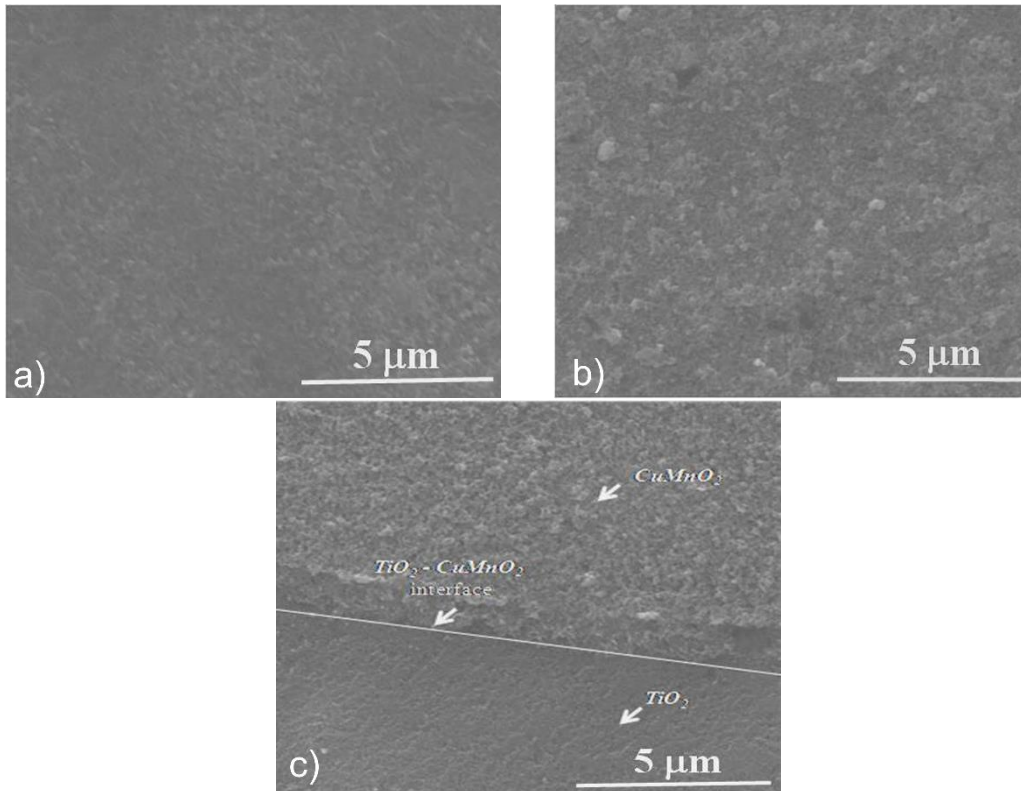


Figura 3.28. Imagini SEM ale straturilor depuse: a) de TiO₂; b) de CuMnO₂; c) interfața dintre straturile de TiO₂-CuMnO₂

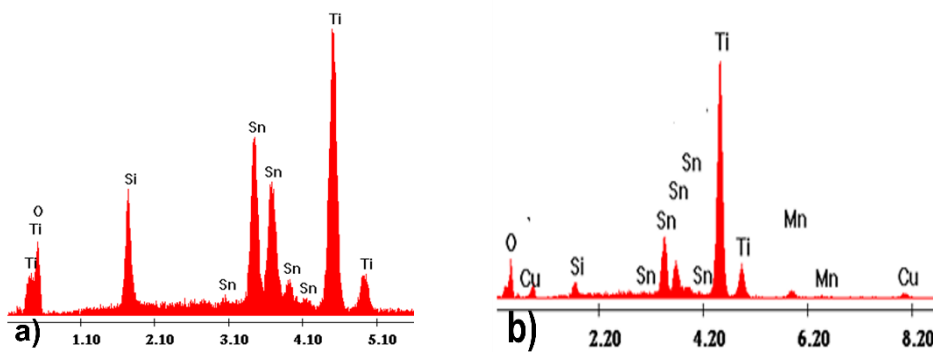


Figura 3.29. Spectrele EDX ale structurilor depuse: a) FTO-TiO₂; b) FTO-TiO₂-CuMnO₂.

Morfologiile de suprafață ale structurilor FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂, obținute prin microscopia de forță atomică (AFM), sunt prezentate în Figura 3.30a și

3.30b. Aceste morfologii confirmă rezultatele obținute prin imagistica SEM, evidențiind uniformitatea straturilor depuse. În Figura 3.30a, se remarcă morfologia stratului de TiO_2 sub formă de granule sferice alungite la capete. În Figura 3.30b, se prezintă morfologia stratului de CuMnO_2 depus peste stratul de TiO_2 , care prezintă granule alungite la suprafață. În imaginile tridimensionale ale stratului oxidic prezentate în Figura 3.30c și 3.30d, se poate observa o scădere vizibilă a rugozității prin depunerea stratului de CuMnO_2 .

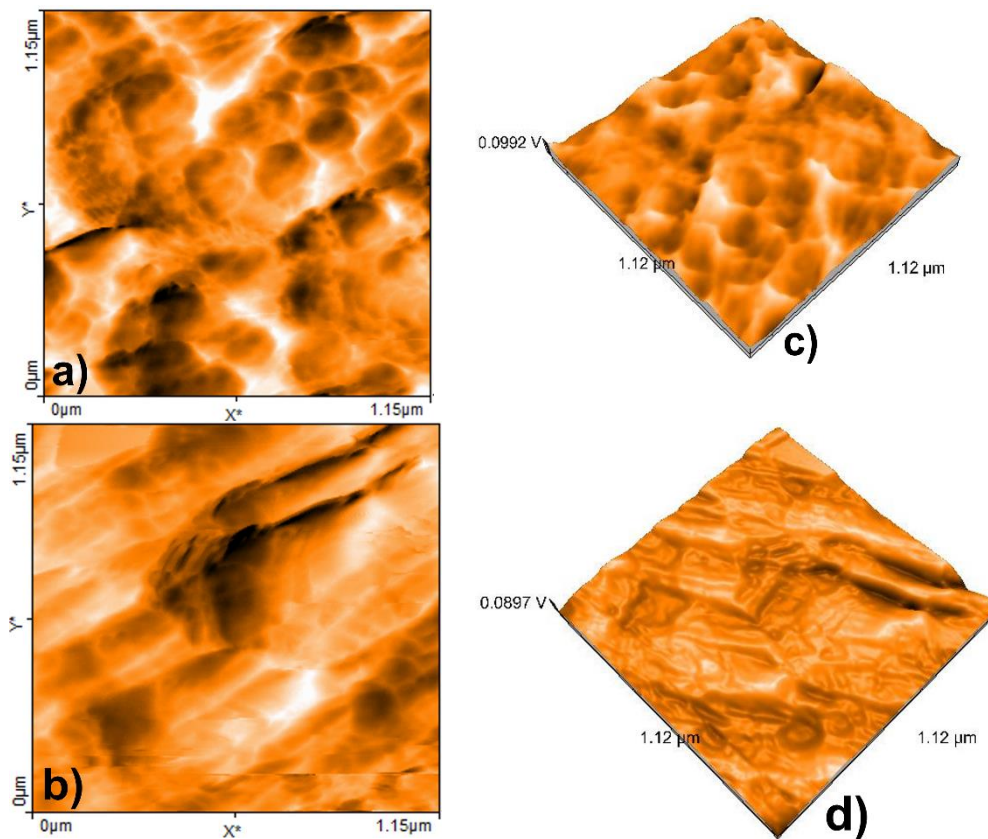


Figura 3.30. Imagini de suprafață AFM bidimensionale pentru straturile depuse: a) FTO-TiO_2 ; b) $\text{FTO-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$; c) Imagini 3D pentru straturile FTO-TiO_2 ; d) straturile de $\text{FTO-TiO}_2\text{-CuMnO}_2$

Pentru determinarea dimensiunilor particulelor de pe suprafața straturilor, a fost utilizat software-ul Nanosurf EasyScaN₂, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3.31. Dimensiunile particulelor determinate prin tehnica AFM și prin tehnica XRD sunt în concordanță între ele, menținându-se raportul de dimensiune. Cu toate acestea, există unele diferențe datorate utilizării algoritmilor de calcul diferiți pentru fiecare tehnică.

3.2 — Dezvoltarea de senzori pe bază de n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe substrat de FTO 85

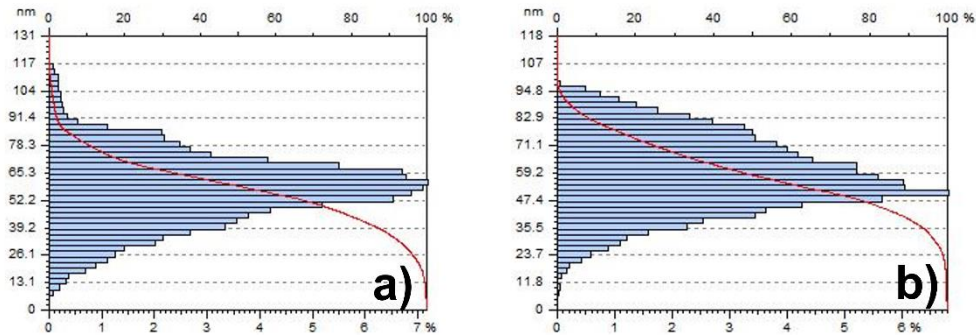


Figura 3.31. Dimensiunea cristalitelor colectate folosind microscopul de forță atomică (AFM) pentru: a) Strat TiO₂; b) Heterostructuri TiO₂/CuMnO₂

Rugozitatea suprafeței a fost măsurată utilizând analiza AFM (microscopie de forță atomică) pe o suprafață aproximativă de 1,326 pm². Aceasta a fost determinată pe baza valorilor Sa (rugozitatea medie) și Sq (rugozitatea medie a rădăcinii pătrate). Pentru calculul grosimilor stratului, au fost utilizați parametrii topografici Sp (deviația maximă a înălțimii vârfului a rugozității) și Sv (abaterea maximă a adâncimii văii a rugozității) [170, 171]. Toate datele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Dimensiunea cristalitelor, nano-rugozitatea și grosimea stratului

| Proba | Dimensiunea cristalitelor (nm) | Sa (nm) | Sq (nm) | Sp (nm) | Sv (nm) | Grosimea stratului Sp-Sv (nm) |
|--|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| FTO-TiO ₂ | 65 | 18.99 | 23.948 | 85.265 | -77.617 | 162.882 |
| FTO-TiO ₂ -CuMnO ₂ | 47 | 24.452 | 31.068 | 82.229 | -109.28 | 191.509 |

Prin intermediul analizei AFM, au fost caracterizate atât rugozitatea, cât și dimensiunea particulelor. Aceasta a furnizat o perspectivă detaliată asupra proprietăților morfostructurale ale filmelor subțiri heterostructurale, dezvăluind variații semnificative ale acestora. În urma depunerii filmului subțire de CuMnO₂, se poate observa o diminuare a dimensiunii cristalitelor, în timp ce rugozitatea totală manifestă o creștere. Această creștere a rugozității derivă direct din dimensiunile diminuate ale cristalitelor compusului CuMnO₂, contribuind la îmbunătățirea performanței dispozitivului prin mărirea suprafeței specifice de contact cu mediul de testare.

3.2.4. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂

Pentru a confirma caracteristica de transparență a dispozitivelor pe bază de heterojuncțiuni oxidice, s-a efectuat analiza prin spectroscopie UV-VIS pentru FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂. Rezultate sunt prezentate în Figura 3.32a și b. Spectrele UV-VIS indică transparența dispozitivelor în regiunea luminii vizibile, fiind atribuită benzilor interzise ale TiO₂ (3,38 eV) și CuMnO₂ (3,31 eV). Se observă că transparența luminii scade atunci când se depune o peliculă subțire de CuMnO₂ deasupra.

Transparența medie a luminii în regiunea vizibilă este de 60%, cu o scădere de 10% față de FTO-TiO₂, aceasta fiind generată de creșterea grosimii totale a straturilor (Figura 3.32a). Conform cercetătorului Nguyen și colaboratorilor săi [137], pentru aplicațiile în senzori de tip fereastră, cerința minimă de transparență este de 40%. Ambele filme sintetizate îndeplinesc această cerință, prezentând o transparență medie mai mare de 40%.

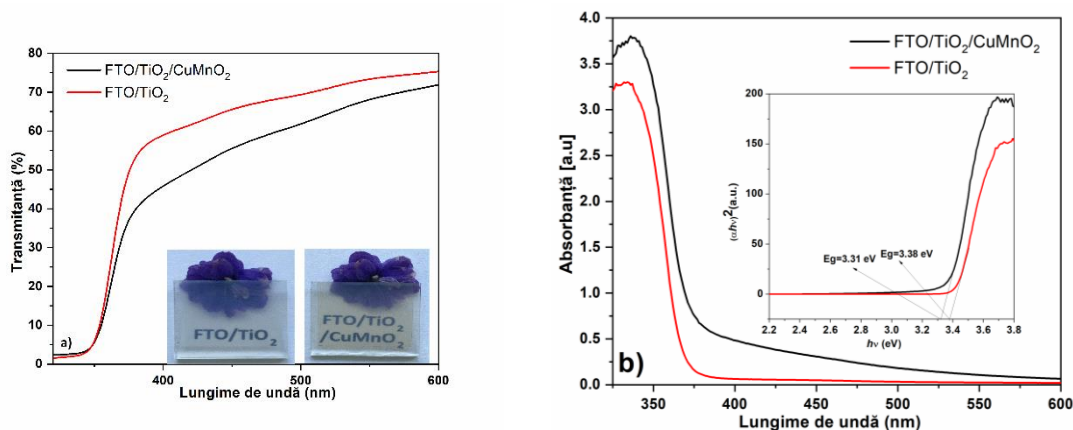


Figura 3.32. Spectrele de transmisie cu inserare a imaginilor macroscopice ale dispozitivelor transparente FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂ (a); Absorbanta Kubelka-Munk și inserare diagrama lui Tauc pentru calculul Eg (b).

În Figura 3.32b, se poate observa o regiune de absorbție maximă la aproximativ 330 nm, precum și o scădere a lungimii de undă de aproximativ 385 nm pentru ambele probe. Aceste fenomene sunt rezultatul absorbției puternice a filmului de TiO₂ și a heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ în domeniul ultraviolet, atribuită tranziției electronilor de la banda de valență la banda de conducere. Această caracteristică indică o selectivitate ridicată în absorbția radiației ultraviolete pentru senzorii heterostructurați.

3.2.5. Analiza caracteristicilor electrice a heterojuncțiunii FTO/TiO₂/CuMnO₂

Figura 3.33a prezintă măsurătorile curent-tensiune în domeniul -1V+1V, realizate în întuneric și sub iluminare UV. Observăm o creștere a curentului în polarizarea directă atunci când dispozitivul este iluminat cu radiație UV, de la 196 nA (starea de întuneric) la 283 nA (starea iluminare UV). De asemenea, sub iluminare UV, putem observa o reducere semnificativă a tensiunii de pornire, de la 0,43 V în starea întunecată la 0,24 V. Aceste rezultate confirmă faptul că heterojuncțiunea, sub iluminare UV, are un consum de energie mai redus, ceea ce indică un comportament mai eficient al dispozitivului.

Caracteristicile curent-tensiune (I-V) ale filmelor subțiri de TiO₂ și CuMnO₂ depuse pe substratul FTO, confirmă comportamentul de rectificare al joncțiunii n-p. Observăm o creștere a asimetriei între curbele I-V în polarizare directă și inversă în condițiile de iluminare, sugerând o creștere a comportamentului de rectificare sub expunerea la radiația UV.

Analiza I-V a confirmat că joncțiunea n-p prezintă o caracteristică de rectificare și a evidențiat efectele iluminării UV asupra acestui comportament, sugerând o îmbunătățire a eficienței și a selectivității dispozitivelor bazate pe această joncțiune sub expunerea la radiația UV.

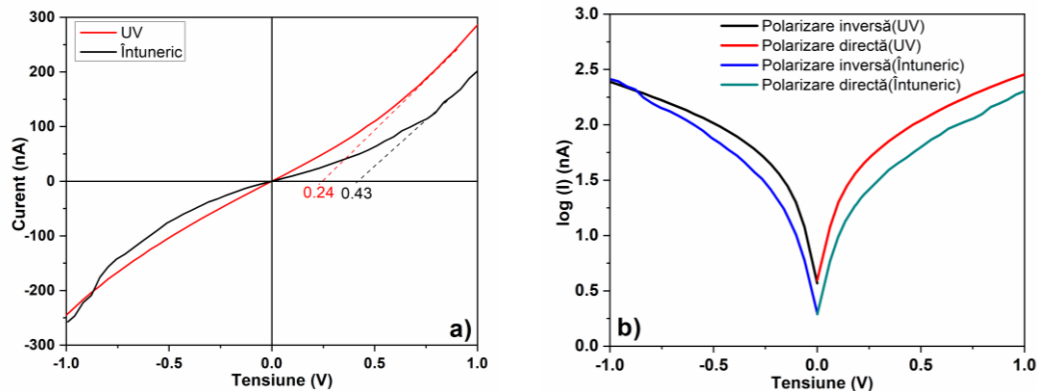


Figura 3.33. Caracteristicile electrice ale heterojuncțiunii: a) I-V a joncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ în întuneric și iluminare UV; b) Logaritizarea curbelor în polarizare directă și indirectă în condiții de întuneric și iluminare UV

Pentru a evalua caracteristicile I-V ale joncțiunii n-p, s-a utilizat relația curent-tensiune de emisie termoionică, exprimată prin ecuația (3.4):

$$I = I_0 \frac{V}{nkt} - 1 \quad (3.4)$$

unde T este temperatura în Kelvin (298 K), k este constanta Boltzmann ($1,6 \times 10^{-19}$ C), n este factorul de idealitate, V este tensiunea aplicată și I₀ este curentul de saturație inversă.

Pentru a calcula curentul de saturație inversă (I₀) și factorul de idealitate (n), s-a analizat interceptarea și panta regiunii drepte a polarizării directe în diagrama Log(I)-V, prezentată în Figura 3.33b. Pe baza datelor disponibile în literatură, un studiu anterior asupra heterojuncțiunii TiO₂/CuMnO₂ a evidențiat că factorul de idealitate variază între 3,95 și 6,48, în funcție de parametrii experimentali utilizați în cadrul procesului[25, 26].

În Tabelul 3.2 sunt prezentați parametrii heterojuncțiunii pentru structura FTO-TiO₂-CuMnO₂, atât în condiții de întuneric, cât și în condiții de iluminare UV. În tabel, I_F și I_R reprezintă curentul sub polarizare directă, respectiv inversă, iar V_T reprezintă tensiunea de pornire a joncțiunii.

Analizând datele experimentale, am observat că factorul de idealitate n este în valoare de 5,58, depășind intervalul normal ($1 < n < 2$)[167]. Această valoare indică faptul că mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină în joncțiune este influențat de defectele prezente în zona cvasi-neutră și în joncțiune. Deși emisia termoionică este responsabilă pentru recombinarea purtătorilor de sarcină în joncțiune, acest rezultat sugerează că defectele reprezintă un factor important în determinarea comportamentului joncțiunii.

Tabelul 3.2. Parametrii electrice ai fotodetectorului FTO-TiO₂-CuMnO₂

| Probă | Condiții de testare | V _T (V) | I _F (A) | I _R (A) | n | I ₀ (A) |
|--|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------|-----------------------|
| 1 V alimentare | Întuneric | 0.43 | 196×10^{-9} | 257×10^{-9} | 5.58 | 1.35×10^{-9} |
| FTO-TiO ₂ - CuMnO ₂ | UV | 0.24 | 283×10^{-9} | 245×10^{-9} | - | 1.90×10^{-9} |

Astfel, prin analiza curentului-tensiune și a factorului de idealitate, s-au putut obține informații relevante despre caracteristicile și mecanismele de transport ale joncțiunii n-p din structura FTO-TiO₂-CuMnO₂[172].

3.2.6. Proprietățile de detecție a radiației UV a heterojoncțiunii obținute

Pentru a evalua caracteristicile fotodetectorului în modul autoalimentat, s-au efectuat măsurători Curent-Timp (I-T) ale fotocurentului în condiții de întuneric și sub iluminare UV. În starea de întuneric, fotocurentul înregistrat a fost de aproximativ -0,3 nA. Cu toate acestea, atunci când fotodetectorul a fost iluminat timp de 20 de secunde cu o intensitate a luminii UV de 0,1 mW/cm², un curent autoalimentat de 14,2 nA a fost generat. Rezultatele acestor măsurători sunt prezentate în figura 3.34.

Aceste rezultate demonstrează că fotodetectorul are capacitatea de a genera un curent semnificativ sub iluminare UV. Această proprietate este esențială pentru aplicațiile fotovoltaice și senzorii UV, unde detectarea și conversia eficientă a radiației UV sunt necesare.

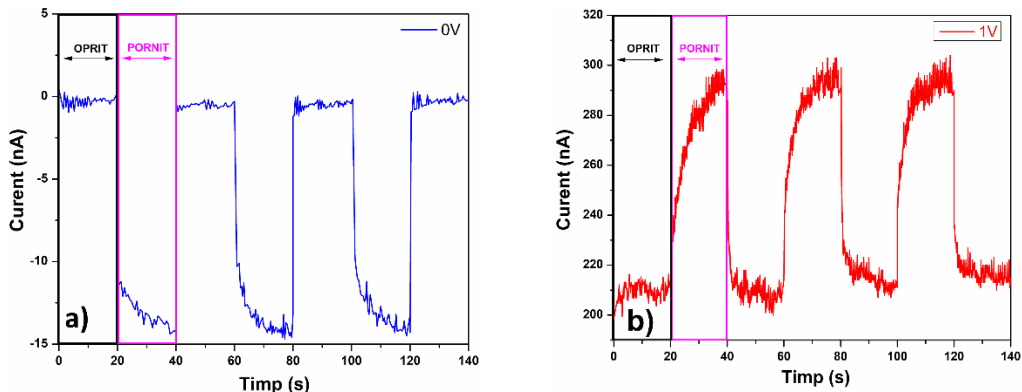


Figura 3.34. Proprietățile fotorăspunsului a joncțiunii la iluminare UV în funcție de timp a senzorilor; a) răspunsul senzorului în modul autoalimentat; b) răspunsul senzorului la o tensiune de polarizare de 1 V.

Sensibilitatea fotodetectorului la polarizarea de 0 V a fost calculată utilizând raportul ON/OFF (I_{UV}/I_{DARK}), care a rezultat într-o valoare de aproximativ 48,3. Această valoare indică o sensibilitate ridicată a fotodetectorului în detectarea radiației UV în condițiile de polarizare de 0 V. În comparație, pentru polarizarea de 1 V, sensibilitatea a fost calculată ca fiind de aproximativ 1,4[173]. Aceste valori de răspuns au fost obținute utilizând ecuația (3.5) [174], care ne permite să evaluăm performanța fotodetectorului în funcție de diferitele polarizări aplicate.

$$R = \frac{I_{UV} - I_{DARK}}{P_{opt} S} \quad (3.5)$$

unde I_{UV} reprezintă fotocurentul sub iluminare UV, I_{DARK} este curentul în întuneric, S este aria efectivă (2 cm²) și P_{opt} este puterea optică a sursei UV (0,1 mW/cm²). Astfel, valoarea de răspuns a fotodetectorului în modul autoalimentat este de $2,84 \times 10^7$ A W⁻¹ cm², iar în modul de polarizare 1 V este de $1,82 \times 10^6$ A W⁻¹ cm².

Pentru determinarea timpului de răspuns al fotodetectorului, am calculat timpul necesar pentru ca fotocurentul să crească de la 10% la 90% din valoarea maximă și timpul de recuperare, care reprezintă timpul necesar pentru ca fotocurentul să scadă de la 90% la 10% din valoarea maximă [175]. În modul autoalimentat, timpul de răspuns este de 7,3 s, iar timpul de recuperare este de 0,4 s, în timp ce în modul de polarizare 1 V, timpul de răspuns este de 15,16 s, iar timpul de recuperare este de 2,18 s.

Joncțiunile construite din straturi bidimensionale prezintă o suprafață teoretică mai mică decât joncțiunile construite în straturi unidimensionale sau mixte. Cu toate acestea, datorită dimensiunilor reduse ale cristalelor de TiO₂ și CuMnO₂ și prezenței suprafețelor de contact la interfețele cu O₂ (gaz) și O₂⁻ (absorbant), suprafața activă efectivă este mărită la un nivel aproape similar cu alte tehnici. Această suprafață mai mare contribuie la generarea de perechi electron-gol fără a necesita aplicarea unei polarizări externe (la polarizarea de 0 V) în cazul fotodetectorului FTO-TiO₂-CuMnO₂ [176]. Procesul de absorbție și desorbție a oxigenului este facilitat de prezența stratului de crednerit, datorită dimensiunilor reduse ale cristalelor (la nivel nano) și a suprafeței relativ rugoase obținute după depunere [121]. În figura 3.35 se prezintă schema procesului de detectare în condiții de întuneric (Figura 3.35a) și în condiții de iluminare cu radiație ultravioletă (UV) (Figura 3.35b) pentru un dispozitiv heterostructurat cu două straturi.

În plus, în Figura 3.35a și 3.35b, sunt prezentate diagramele benzilor energetice care ilustrează mecanismul de conducere a curentului la interfața joncțiunii CuMnO₂ și TiO₂-CuMnO₂ în condiții de întuneric și la iluminare UV, în polarizare de 0 V.

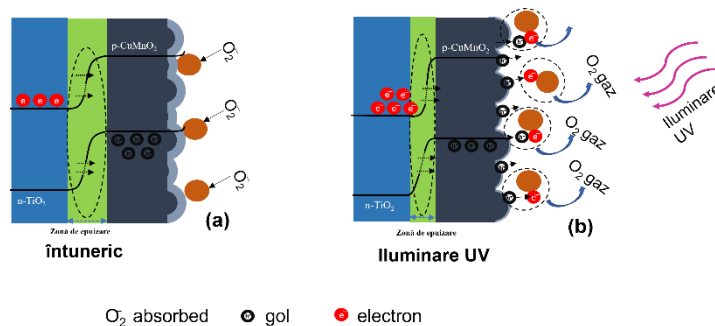


Figura 3.35. FTO-TiO₂-CuMnO₂ în întuneric (a); FTO-TiO₂-CuMnO₂ la iradiere UV (b); diagrama de benzi a dispozitivului FTO-TiO₂-CuMnO₂ la 0 V (a) în întuneric și (b) sub iradiere UV.

În condiții de întuneric, atomii de oxigen din atmosferă interacționează cu golurile libere din stratul p de CuMnO₂ și cu ioni de oxigen adsorbiți. Datorită suprafeței mari, moleculele de oxigen sunt adsorbite pe suprafața stratului de

CuMnO₂, formând o barieră de potențial (Figura 3.35a). Aceasta duce la formarea unei regiuni de acumulare a golurilor cu o conductivitate ridicată, conform ecuației (3.6)[123]:



Acest proces creează o bandă energetică descendentă la suprafața semiconductoarelor de tip p, cum ar fi CuMnO₂, așa cum este ilustrat în Figura 3.37a. În cazul iluminării cu radiație UV (Figura 3.35b), absorbția luminii are loc atunci când energia fotonului este mai mare decât valoarea benzii interzise a materialului. Uni dintre fotonii UV generați sunt absorbiți de semiconductori fotosensibili, iar energia lor excitează electronul de la banda de valență către banda de conducție, generând astfel mai multe perechi electron-gol la interfața heterojuncțiunii dintre stratul de TiO₂ și CuMnO₂[137]. Golurile fotogenerate migrează către suprafața CuMnO₂ și sunt capturate de moleculele de oxigen adsorbite pe această suprafață. Acest lucru declanșează procesul de desorbție, eliberând oxigen și restrânge zona de epuizare a interfeței heterojuncțiunii. Recuperarea oxigenului fotogenerat la starea gaz este descrisă de ecuația (3.7)[123]:



Datorită suprafeței specifice mari a CuMnO₂, un număr mare de molecule de oxigen sunt adsorbite, iar mai multe goluri fotogenerate sunt capturate de oxigenul adsorbit pe suprafața CuMnO₂. Prin urmare, procesul de recombinare a electronilor cu golurile îngustează interfața, iar separarea purtătorilor de sarcină devine mai eficientă, rezultând o fotoconductivitate bună a dispozitivului fotodetector[137].

De asemenea, dispozitivul fotovoltaic cu autoalimentare bazat pe heterojuncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ este transparent datorită benzii interzise mari a semiconductorului de oxid metalic utilizat, așa cum este prezentat în Figura 3.32.

3.2.7. Concluzii

Prin utilizarea unei tehnici strat cu strat și a metodelor de acoperire „Doctor Blade” și „spin coating”, a fost realizat cu succes un fotodetector auto-alimentat cu configurația FTO/n-TiO₂/p-CuMnO₂. Caracteristicile structurale și morfologice ale heterostructurilor FTO/n-TiO₂/p-CuMnO₂ au confirmat stabilitatea și puritatea fazelor, precum și acoperirea uniformă și fără fisuri a filmelor subțiri și transparente. Datorită alinierii benzilor și transparenței straturilor, s-a demonstrat că dispozitivul bazat pe joncțiunea n-p funcționează fără a fi necesară o tensiune externă.

Dispozitivul prezintă un raport excelent pornit/oprit la polarizarea de 0 V, de aproximativ 48,3, mult mai mare decât cel obținut la polarizarea de 1 V, care este de aproximativ 1,4. În plus, au fost obținute valori bune de răspuns la iluminare ultravioletă scăzută în ambele moduri de funcționare. Deși timpii de răspuns și de recuperare sunt relativ mai lenți pentru ambele moduri, datorită mobilității reduse a golurilor foto-generate în stratul de epuizare n-p, atunci când se aplică polarizarea de 0 V, acești timpi se îmbunătățesc și devin mai rapizi.

Toate rezultatele obținute indică faptul că dispozitivul bazat pe heterojuncțiunea transparentă n-TiO₂/p-CuMnO₂ funcționează ca un fotodetector ultraviolet auto-alimentat cu o sensibilitate ridicată.

3.3. Dezvoltarea de senzori pe bază de heterojoncțiune n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe substrat de Ti

3.3.1. Experimentări privind obținerea heterostructurilor Ti/n-TiO₂ și Ti/n-TiO₂/p-CuMnO₂

3.3.1.1. Realizarea heterostructurilor Ti/TiO₂

Pentru a sintetiza heterostructurilor Ti/TiO₂, s-a utilizat un substrat de folie de titan cu o puritate de 99,99%. Straturile de TiO₂ au fost crescute direct pe folia de titan în două etape: corodare chimică și oxidare termică într-o atmosferă controlată de 95% Ar și 5% O₂. Procesul de realizare al acestora este ilustrat în Figura 3.36.

În prima etapă, substratul de folie de titan a fost supus corodării chimice pentru a îndepărta eventualele impurități și a pregăti suprafața pentru creșterea stratului de TiO₂.

În cea de-a doua etapă, substratul corodat a fost supus oxidării termice într-o atmosferă controlată de 95% Ar și 5% O₂. Acest proces termic are rolul de a induce reacții chimice între titanul expus și oxigenul din incintă, formând astfel stratul de TiO₂ dorit.

Prin urmare, prin acest proces, se obțin straturi crescute de TiO₂ direct pe substratul de folie de titan, pregătind heterostructurile Ti/TiO₂ pentru aplicații ulterioare.

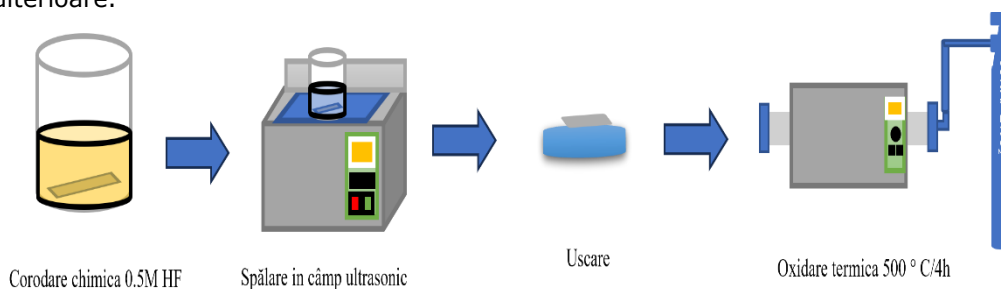


Figura 3.36. Ilustrația procesului de realizare a heterostructurilor Ti/TiO₂

În cadrul acestor experimentări, heterostructurile Ti/TiO₂ au fost obținute prin utilizarea unei soluții corozive apoase acide de 0,5 M HF. Procesul de coroziune chimică al suprafeței foliilor de titan are rolul de a mări suprafața prin îndepărtarea specifică a materialului, îmbunătățind astfel raportul dintre suprafață și volum cât și de curățare a plăcuței de titan. Datorită limitelor inter granulare și defectelor cristaline ale metalului, soluția corozivă atacă suprafața foliilor de titan cu puritate 99,99% în mod diferit, rezultând o structură de titan cu o suprafață specifică îmbunătățită.

După procesul de coroziune chimică, plăcuța de titan a fost spălată cu apă distilată și apoi uscată în vacuum. Pentru a realiza oxidul de titan la suprafață, s-a aplicat procesul de oxidare termică într-o atmosferă controlată, constând într-un flux de gaz mixt de Ar și O₂. Procesul de oxidare termică a fost realizat la o temperatură de 500 °C și s-a menținut constant timp de 4 ore. Condițiile de sinteză utilizate sunt prezentate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Notarea probelor din programul experimental

| Notare Heterostructură Ti/TiO ₂ | Molaritate soluție HF (M) | Timp menținere Coroziune (h) | Oxidare T(°C)/t(h) | Notare senzor Ti/TiO ₂ /CuMnO ₂ |
|--|---------------------------|------------------------------|--------------------|---|
| S1 | | 1 | | S1a |
| S2 | 0,5 | 2 | 500/4 | S2a |
| S3 | | 3 | | S3a |

3.3.1.2. Depunerea stratului de CuMnO₂

Pasta de CuMnO₂, ce urmează a fi depusă a fost realizată conform procedurii descrise în subcapitolul 3.1 [121]. Depunerea pastei de CuMnO₂ pe suprafața heterostructurii de Ti-TiO₂ s-a efectuat în conformitate cu metoda "Dr. Blade". Heterostructurile Ti-TiO₂-CuMnO₂ obținute au fost tratate termic la 250 °C timp de 1 oră folosindu-se o viteză de încălzire scăzută de 2 °C/min[26]. Înainte de depunerea straturilor, heterojoncțiunile Ti/TiO₂ au fost curățate folosind un aparat de curățare cu ozon și UV și apoi păstrați în vase etanșe.

Testarea caracteristicilor funcționale ale dispozitivului astfel realizat ca senzor s-a realizat prin intermediul unor fire metalice lipite cu pastă de argint. Un fir a fost plasat pe substratul Ti/TiO₂, iar celălalt pe stratul de CuMnO₂.

Astfel, în acest proces, pasta de CuMnO₂ a fost depusă pe straturile de Ti-TiO₂ folosind metoda "Doctor Blade", iar heterostructurile Ti-TiO₂-CuMnO₂ obținute au fost tratate termic și utilizate pentru realizarea dispozitivului de tip senzor.

3.3.1.2. Realizarea dispozitivului pe bază de heterojoncțiuni oxidice

În figura 3.37 este prezentată schema de fabricare a dispozitivului heterojoncțional construit pe plăcuțe de Ti.

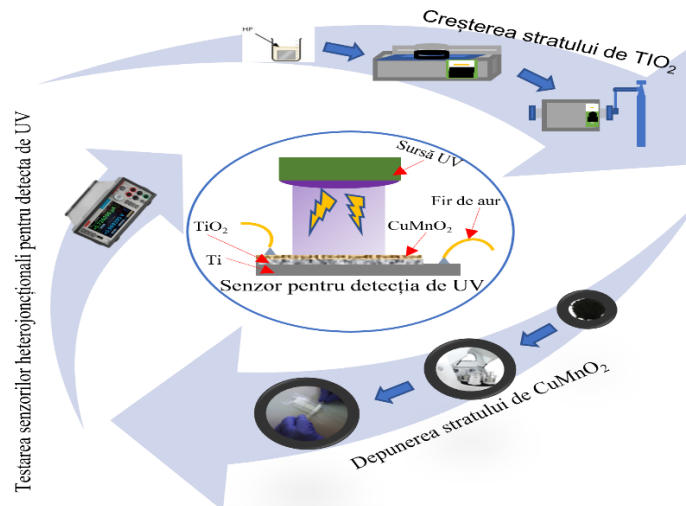


Figura 3.37. Procesul de fabricare a senzorilor pentru detecția de UV de tipul Ti/TiO₂/CuMnO₂

Dispozitivul a fost realizat prin integrarea proceselor de coroziune și tratament termic pentru obținerea stratului de n-TiO₂ și depunere prin procedeul "Doctor Blade" a componentei de tip p-CuMnO₂. Ambele metode fiind descrise amănunțit mai sus.

3.3.2. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂

Utilizând difracția cu raze X se pot obține informații privind structura cristalină a heterostructurilor Ti-TiO₂ și a heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂ (Figura 3.38) sintetizate la diferiți timpi de menținere în soluția de HF. Rezultatele obținute arată că oxidarea termică a foliei de Ti la 500 °C a dus la tranziția către faza rutil (JCPDS 01-075-1010), confirmată de vârfurile principale la 2θ: 27,65°, 32,47°, 54,64° (Figura 3.40a).

Dimensiunile medii ale cristalitelor a starturilor de TiO₂ au fost estimate folosind formula Debye-Scherrer[177] și au fost de aproximativ 62 nm (S1), 40 nm (S2) și 30 nm (S3). Se presupune că restricționarea ulterioară a creșterii particulelor poate fi atribuită scăderii vitezei de difuzie a titanului, care influențează rata reacției.

Modelul de difracție XRD al CuMnO₂ pur, raportat anterior în subcapitolul 3.1. este în conformitate cu spectrul obținut pentru straturile depuse, astfel indicând faptul că proba cristalizată prezintă structura crednerit (JCPDS 00-014-0623), confirmată de vârfurile la 2θ: 31,32°, 33,45°, 37,0°, 52,42°, 56,85°. Spectrele XRD ale heterostructurilor S1a, S2a și S3a sintetizate, prezentate în Figura 3.38.b, arată că vârfurile specifice de difracție pentru CuMnO₂ (crednerit) și TiO₂ (rutil) sunt prezente, demonstrând o bună depunere a straturilor de CuMnO₂ pe heterostructurile Ti-TiO₂.

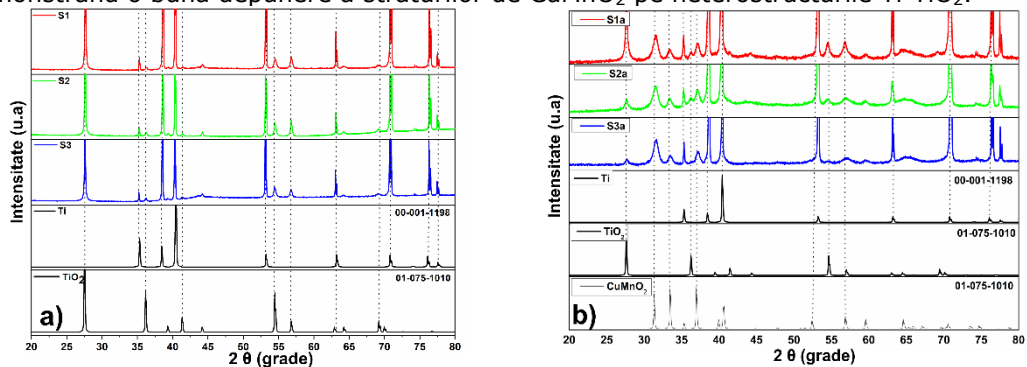


Figura 3.38. Spectru de raze X pentru; a) straturi de Ti-TiO₂; b) heterostructuri Ti-TiO₂-CuMnO₂

Pentru a studia morfologia și uniformitatea straturilor depuse, s-au utilizat microscopia electronică prin baleaj (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM).

Figura 3.39 prezintă morfologia suprafețelor probelor de titan oxidat S1 (Figura 3.39a), S2 (Figura 3.39b) și S3 (Figura 3.39c) pentru straturile de Ti-TiO₂. Imaginile SEM arată că stratul de pasivare de pe suprafața foliei de Ti a fost complet îndepărtat pentru toate cele trei probe. Straturile de TiO₂ au fost crescute sub formă de poliedre cu suprafețe curbate, asemănătoare aspectului unei pietre sparte. Creșterea stratului de TiO₂ a fost orientată în direcții clar definite și delimitate de suprafețele curbe ale structurii poliedrice. Straturile de TiO₂ au fost bine definite, iar proba care a fost corodată timp de 3 ore (S3a) a prezentat o creștere compactă și alungită a granulelor.

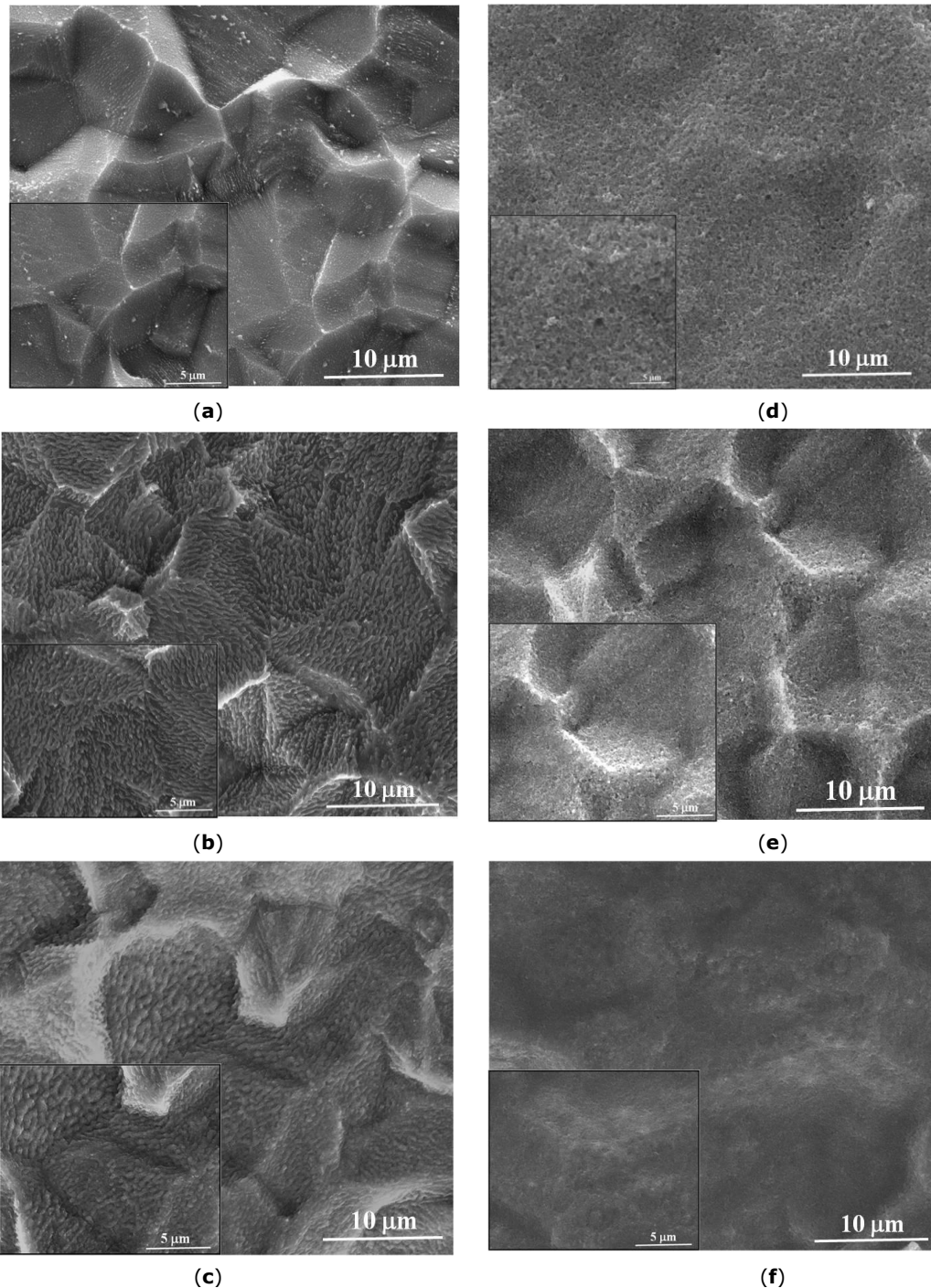
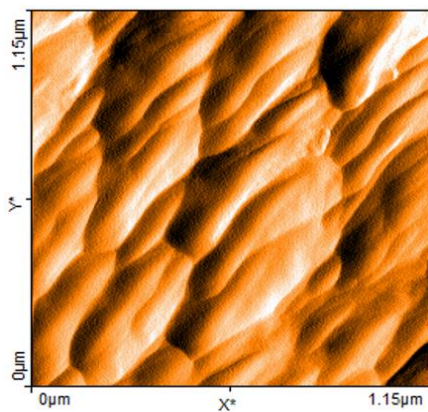


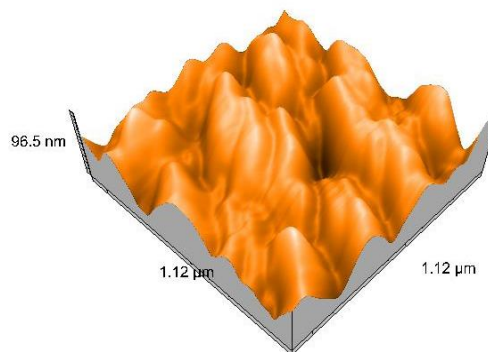
Figura 3.39. Imagini SEM a probelor: a) Ti-TiO₂ (S1); b) Ti-TiO₂ (S2); c) Ti-TiO₂ (S3); d) Ti-TiO₂-CuMnO₂(S1a); e) Ti-TiO₂-CuMnO₂ (S2a); f) Ti-TiO₂-CuMnO₂ (S3a).

Distanța intra-granulară a scăzut odată cu creșterea timpului de coroziune, iar la 3 ore, ligamentele formate din granule alungite au devenit mai uniforme și au acoperit întreaga suprafață a stratului (Figura 3.39c). Straturile de CuMnO₂ au fost depuse uniform, fără fisuri și au acoperit întreaga suprafață a stratului de TiO₂, urmând forma poliedrică, așa cum se poate observa în figurile 3.39.d-f.

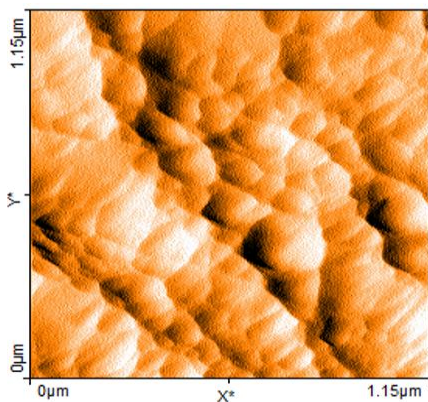
Morfologiile de suprafață ale heterostructurilor Ti/TiO₂ obținute la diferite timpuri de corodare, investigate prin microscopia de forță atomică (AFM), sunt prezentate în Figura 3.40. a, b și c. Aceste morfologii confirmă rezultatele obținute prin imagistică SEM, evidențiind o oarecare modificare a morfologiei particulelor de TiO₂ în funcție de timpul de menținere în soluția acidă. În Figura 3.40a, se poate observa că la un timp de menținere de 1 oră, granulele cristaline sunt mai alungite. Pentru proba imersată timp de două ore, rețeaua granulară devine mai uniformă și mai rotunjită (Figura 3.40b). În Figura 3.40c, se poate observa că la o menținere de 3 ore, granulele devin mai bine definite. În imaginile tridimensionale ale suportului oxidic prezentate în Figura 3.40. d, e și f, se remarcă o creștere vizibilă a diferenței dintre punctul minim și maxim al stratului de TiO₂ în funcție de timpul de corodare.



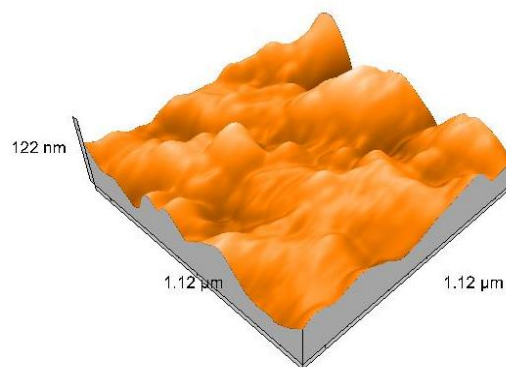
(a)



(d)



(b)



(e)

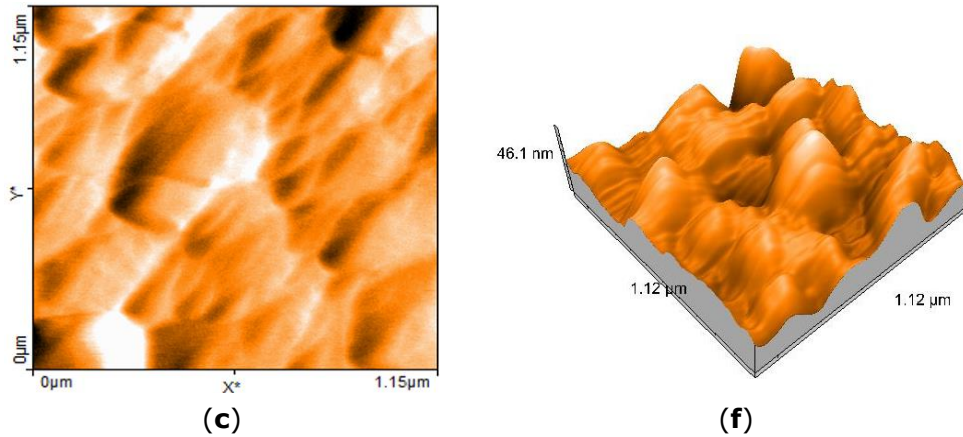


Figura 3.40. Caracterizarea morfologică prin AFM: a) imagine 2D (S1); b) imagine 2D (S2); c) imagine 2D (S3); d) imagine 3D AFM (S1); e) imagine 3D AFM (S2); f) imagine 3D AFM (S3).

În Figura 3.41. este arătată distribuția mărimii particulelor pentru heterostructurile Ti/TiO₂ obținute. Se poate observa o scădere vizibilă a granulației în funcție de timpul de menținere în soluție, de la 86 nm pentru proba S1 până la 20 nm pentru proba S3. Această scădere este în concordanță cu dimensiunea cristalitelor calculate din difracția de raze X. Diferența relativ mică între valorile prezentate este rezultatul utilizării metodelor și softurilor de calcul diferite. În Tabelul 3.4 este prezentată variația granulației în funcție de timpul de menținere în soluție.

Rugozitatea suprafeței a fost măsurată utilizând analiza AFM (microscopie de forță atomică) pe o suprafață aproximativă de 1,326 pm². Aceasta a fost determinată pe baza valorilor Sa (rugozitatea medie) și Sq (rugozitatea medie a rădăcinii pătrate). Pentru calculul grosimilor straturilor, au fost utilizați parametrii topografici Sp (deviația maximă a înălțimii vârfului a rugozității) și Sv (abaterea maximă a adâncimii văii a rugozității)[170]. Toate datele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.4.

Evaluând rezultatele din Figurile 3.41 și 3.42, precum și din Tabelul 3.4, putem constata că proba S3, care a fost corodată în soluția de HF (0,5 M) timp de 3 ore, are cele mai mici valori pentru dimensiunea particulelor de la suprafață și rugozitate.

Tabelul 3.4. Dimensiunile particulelor la suprafață, nano-rugozitatea și grosimea stratului

| Probă | Timp de coroziune (h) | Dimensiunea cristalitelor (nm) | Sa (nm) | Sq (nm) | Sp (nm) | Sv (nm) | Grosimea straturilor Sp-Sv (nm) |
|-------|-----------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------------------|
| S1 | 1 | 86 | 20.547 | 24.988 | 29.800 | -37.804 | 57.604 |
| S2 | 2 | 69 | 16.560 | 20.004 | 51.492 | -56.759 | 108.251 |
| S3 | 3 | 20 | 8.4521 | 10.758 | 104.64 | -76.487 | 181.127 |

3.3 — Dezvoltarea de senzori pe bază de n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe substrat de Ti 97

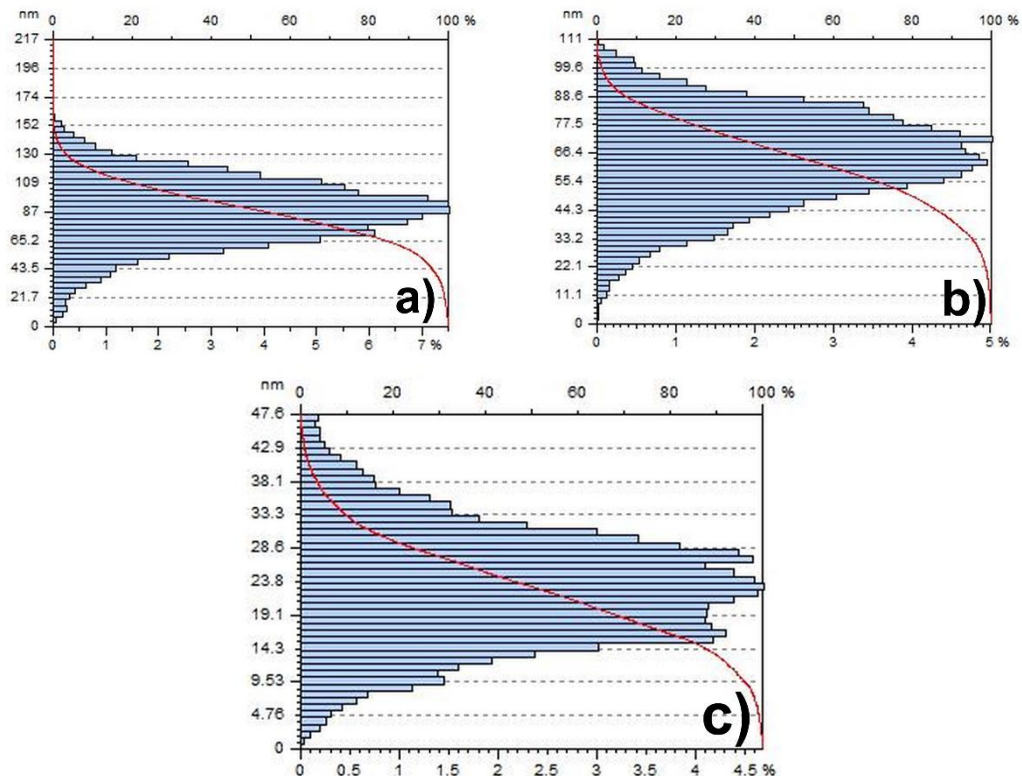


Figura 3.41. Distribuția mărimii particulelor pentru S1 (a); S2 (b) și S3 (c)

Datele obținute din măsurătorile AFM sunt în concordanță cu cele observate în analizele XRD și SEM, cu unele diferențe datorate utilizării diferitelor algoritmi de calcul. A fost demonstrat că dimensiunea cristalitelor este direct proporțională cu timpul de coroziune.

3.3.3. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂

Spectrele de absorbție UV-Vis ale heterostructurilor Ti-TiO₂ obținute și ale heterostructurilor de Ti-TiO₂-CuMnO₂ în intervalul 300-800 nm sunt prezentate în figura 3.42.

Se remarcă faptul că heterostructurile sintetizate au o absorbție puternică în domeniul UV, ceea ce demonstrează o afinitate puternică pentru lumina UV. Vârful de absorbție al stratului de Ti-TiO₂ este evaluat la aproximativ 380 nm și crește treptat odată cu timpul de tratament chimic (Figura 3.42a). Energia optică a benzii interzise a heterostructurilor sintetizate este determinată folosind formula Tauc [178] și datele sunt prezentate în Figura 3.42c. Energia optică a pragului de bandă (band-gap) E_g este derivată din intersecția liniei drepte cu axa $h\nu$ a diagramei Tauc. Intervalul estimat al benzii interzise pentru Ti-TiO₂ este de aproximativ 2,95 eV (Figura 42b), ceea ce corespunde formei rutilului TiO₂ [179]. Modificările formelor spectrelor prezentate în Figura 3.42b confirmă interfața dintre TiO₂ și CuMnO₂. După depunerea stratului subțire de CuMnO₂, energia optică a pragului de bandă E_g calculată este de

aproximativ 2,69 eV, 2,79 eV și 3,07 eV, în funcție de timpul de tratament chimic (Figura 3.42d).

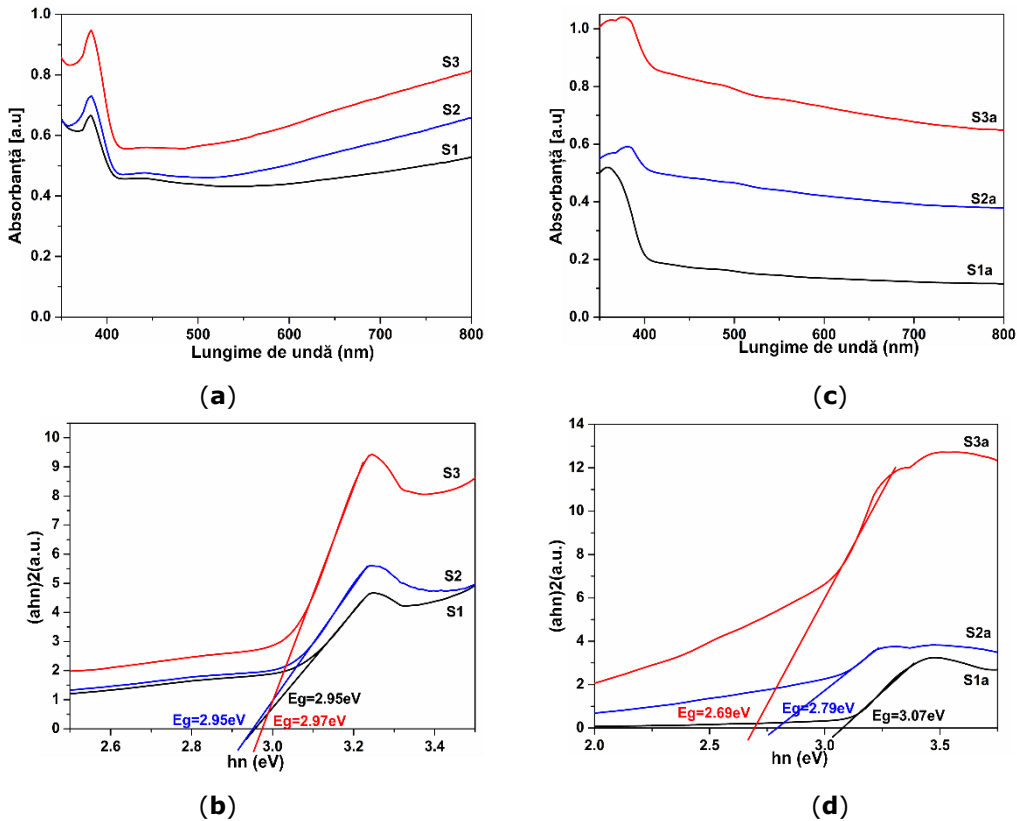


Figura 3.42. Caracterizarea optică UV-VIS ale straturilor depuse: a) spectrele de absorbție ale straturilor de Ti-TiO₂; b) spectrele de absorbție ale heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂; c) banda energetică „band gap” pentru Ti-TiO₂; d) banda energetică „band gap” pentru Ti-TiO₂-CuMnO₂.

3.3.4. Caracterizarea electrochimică a heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂

Analiza Mott-Schottky prezentată în Figurile 3.43a-c evidențiază nivelurile energetice ale heterostructurilor Ti-TiO₂ (suport Ti) și a stratului de CuMnO₂ (suport FTO) prin măsurători electrochimice.

Tipul de semiconductor și concentrația purtătorului sunt calculate folosind ecuația Mott-Schottky [146]. Figura 3.43a arată o pantă pozitivă pentru straturile de Ti-TiO₂, sugerând un comportament de tip n al semiconductorului, cu valorile VFB determinate la -0,38 V față de NHE (S1), -0,36 V față de NHE (S2) și -0,48 V față de NHE (S3), unde $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0,197$ (exprimată în V).

De asemenea, densitățile purtătorilor sunt calculate pentru S1 ($1,45 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), S2 ($1,81 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) și S3 ($2,59 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Pentru CuMnO₂, graficul Mott-Schottky ilustrat în Figura 3.43b evidențiază caracteristica de tip p, cu un VFB de aproximativ 0,98 V față de NHE și o densitate de purtător calculată de aproximativ

$1,74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Figura 3.43c prezintă o diagramă ilustrată a benzilor de conducție și valență, bazată pe energiile "band-gap" calculate din spectrele UV-Vis (Figura 3.43c, d) și valorile VFB calculate.

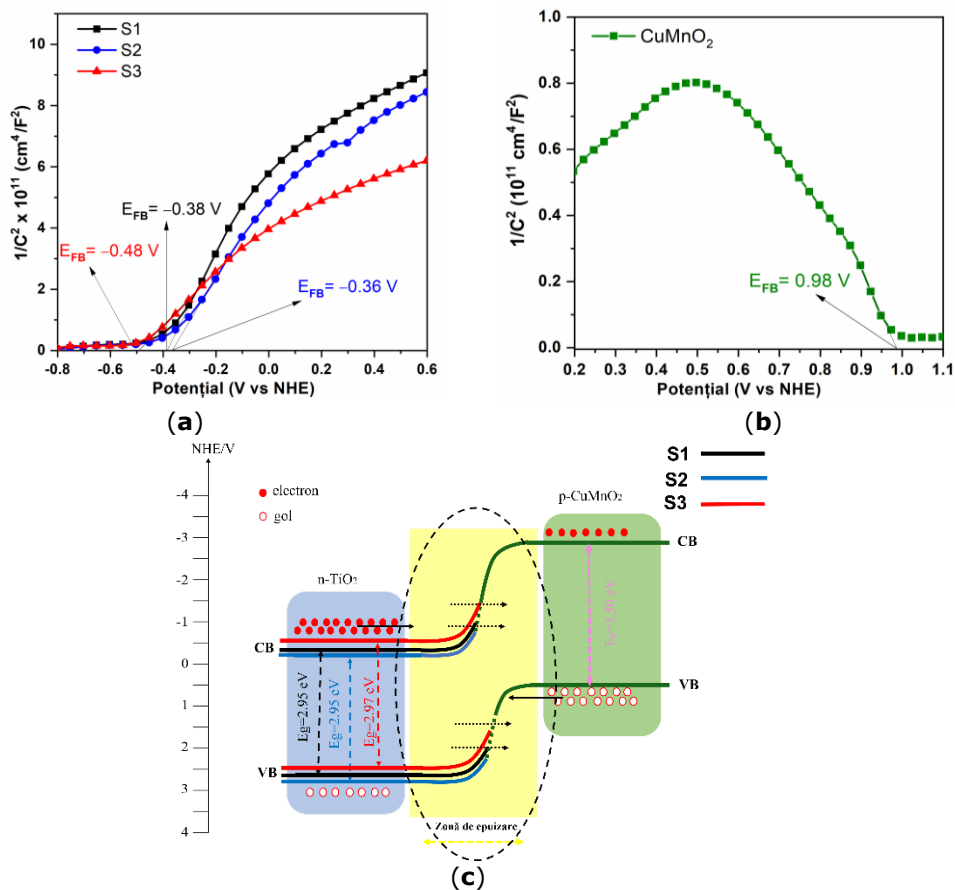


Figura 3.43. Analiza Mott-Schottky pentru: a) heterostructurile Ti-TiO₂; b) stratul de CuMnO₂; c) diagrama pentru benzilor de conducție și de valență corespunzătoare

3.3.5. Caracterizarea electrică a heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂

Proprietățile curent-tensiune ale heterojuncțiunilor oxidice de tip "n-p" au fost investigate la temperatura camerei în condiții de întuneric și iluminare UV, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3.44. Heterojuncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ prezintă un comportament de rectificare în toate cele trei cazuri testate, atât în întuneric, cât și în iluminare UV. În plus, toate măsurătorile curent-tensiune efectuate în intervalul -2 și +2 V au arătat un curent crescut și o tensiune de pornire redusă în condiții de iluminare UV, în comparație cu condițiile de întuneric. Acest fenomen poate fi atribuit unei creșteri a concentrației purtătorilor de sarcină ca rezultat al excitației UV [180].

Figurile 3.44a-c prezintă măsurătorile curent-tensiune (I-V) pentru diferiți timpi de imersie în condiții de întuneric, iluminare UV și vizibil. Spectrele obținute în întuneric și în iluminare UV au arătat tensiuni de pornire reduse, de la 0,858 V la 0,513 V pentru S1a, de la 0,980 V la 0,791 V pentru S2a și de la 1,310 V la 0,812 V pentru S3a. De asemenea, s-a observat o creștere a curentului în polarizarea directă între iluminarea UV și întuneric, de la 0,24 mA la 0,41 mA pentru S1a, de la 10 mA la 13 mA pentru S2a și de la 0,11 mA la 0,24 mA pentru S3a. Această creștere poate fi atribuită îngustării la interfața heterojuncțiunii generate de excitația UV[181, 182]. De asemenea, se constată că tensiunile de pornire cresc odată cu creșterea timpului de coroziune, probabil datorită creșterii suprafeței specifice. Suprafața specifică mai mare a heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ poate îmbunătăți captarea luminii și poate crește concentrația purtătorilor de sarcină în regiunea de epuizare, precum și durata de viață a acestora[183, 184]. Valoarea puțin mai mare a curentului în măsurătorile în întuneric pentru senzorul S2a se datorează probabil injectării de electroni liberi din polarizarea inversă.

Deoarece factorul de idealitate "n" este mai mare decât 2, joncțiunea noastră nu blochează complet curentul în polarizarea inversă, generând astfel electroni liberi și conducând curent în polarizarea directă[185]. Scăderea curentului de saturație inversă I_0 (Tabelul 3.5) pentru această joncțiune susține această teorie.

Caracteristicile I-V în spectrul vizibil arată o variație a tensiunilor de pornire de 0,7 V pentru S1a, 1,09 V pentru S2a și 1,131 V pentru S3a (Figurile 3.34a-c). De asemenea, se observă o ușoară creștere a curentului în iluminare vizibilă în comparație cu curentul în întuneric, datorată fotoexcitației generate de aceasta.

Insertia în Figurile 34 a-c arată că caracteristicile I-V pentru interfața Ti-TiO₂ și CuMnO₂ prezintă un comportament liniar, indicând natura ohmică a contactelor [168]. Figurile 3.34d-f prezintă graficele semilogaritmice ale polarizării directe și inverse pentru senzorii UV S1a, S2a și S3a. Se poate observa o creștere a asimetriei între polarizarea directă și inversă, sugerând că toate heterojoncțiunile funcționează cu o rectificare mai mare în condiții de foto-iluminare[174]. Parametrii electrici ai heterojoncțiunilor n-TiO₂/p-CuMnO₂, atât în condiții de întuneric, cât și în condiții de iluminare UV, sunt trecuți în Tabelul 3.5 În tabel, V_T reprezintă tensiunea de pornire, I_F reprezintă curentul în polarizare directă, I_R reprezintă curentul în polarizare inversă, n este factorul de idealitate, iar I_0 reprezintă curentul de saturație inversă.

Tabelul 3.5 Parametrii electrici ai heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂.

| Proba | Condiții de testare | V_T (V) | I_F (A) | I_R (A) | n | I_0 (A) |
|-------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|------|------------------------|
| S1a | Dark | 0.858 | 0.24×10^{-3} | 0.14×10^{-3} | 3.95 | 1.66×10^{-9} |
| | UV | 0.513 | 0.41×10^{-3} | 0.22×10^{-3} | - | 1.82×10^{-9} |
| S2a | Dark | 0.980 | 10×10^{-3} | 3×10^{-3} | 3.40 | 0.013×10^{-9} |
| | UV | 0.791 | 13×10^{-3} | 4×10^{-3} | - | 0.025×10^{-9} |
| S3a | Dark | 1.310 | 0.11×10^{-3} | 0.16×10^{-3} | 6.48 | 0.55×10^{-9} |
| | UV | 0.812 | 0.24×10^{-3} | 0.14×10^{-3} | - | 3.93×10^{-9} |

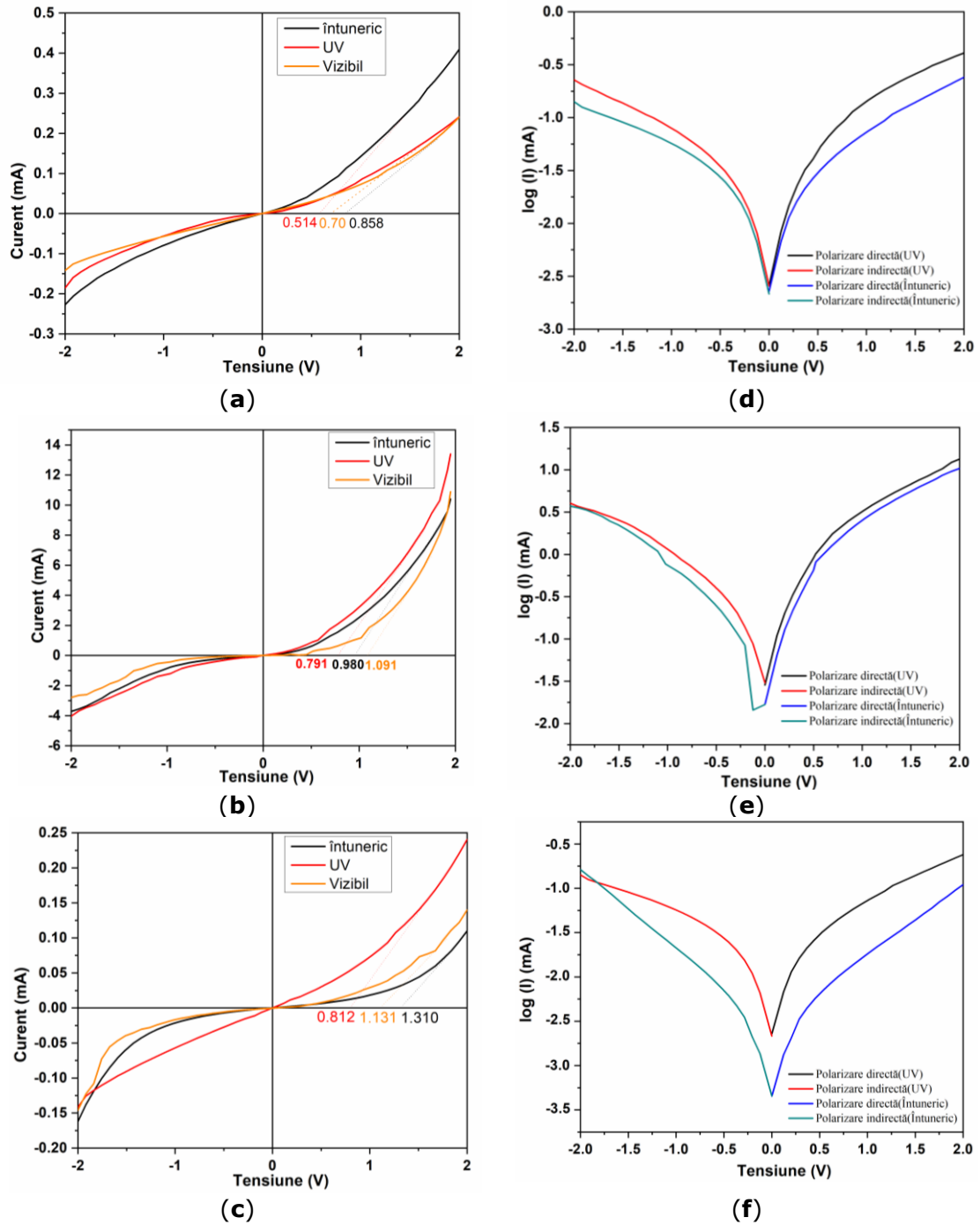


Figura 3.44. Caracteristicile curent-tensiune ale heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ sub iradiere UV și Vizibil cat și întuneric; a) S1a; b) S2a; c) S3a; Logaritmare spectre în

polarizarea directă și inversă, în condiții de întuneric și iluminare UV pentru: d) S1a; e) S2a; f) S3a

Valorile scăzute ale tensiunii de pornire a heterojuncțiunii arată că joncțiunea are un consum de energie relativ scăzut. Pentru a evalua factorul de idealitate al joncțiunilor n-p în condiții de întuneric, a fost utilizată relația curent-tensiune de emisie termoionică (Ecuția diodei ideale (3.8)).

$$I = I_0 \frac{V}{nkT} - 1 \quad (3.8)$$

unde I_0 (curent de saturație inversă), V (tensiune aplicată), n (factor de idealitate), k (constanta lui Boltzmann) și T (temperatura de funcționare).

Factorul de idealitate (n) este determinat în condiții de întuneric prin construirea unui grafic $\log(I)$ - V . El este calculat prin identificarea regiunilor liniare în polarizarea directă și extrapolarea lor la ecuația q/nkT (unde q reprezintă sarcina electronică, $q = 1,6 \times 10^{-19}$ C, iar temperatura de funcționare este $T = 298$ K). Curentul de saturație inversă (I_0) este determinat prin interceptarea regiunii drepte în polarizarea directă a curentului logaritmic față de tensiune, ceea ce ne furnizează $\log(I_0)$ [180]. Acești parametri sunt prezentați în Tabelul 3.5.

Conform formulei Sah-Noyce-Shockley pentru o joncțiune p-n clasică, factorul de idealitate ar trebui să fie între 1 și 2[163]. Cu toate acestea, în cazul nostru, modelul teoretic nu poate explica valorile mai mari de 2 pentru factorul de idealitate[164]. Tabelul 3.5 prezintă valorile obținute pentru factorul de idealitate, care variază în funcție de timpul de coroziune. S-a observat o mică diferență în factorul de idealitate între senzorii de tip S1a și S2a, cu valori de 3,95 și, respectiv, 3,40, și o creștere semnificativă pentru senzorul de tip S3a, cu un factor de idealitate de 6,48. Aceasta indică faptul că un timp de coroziune mai mare poate duce la o joncțiune departe de a fi ideală. Valoarea mare a factorului de idealitate "n" sugerează că mecanismul de transport în heterojoncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ nu este determinat doar de emisia termoionică conform teoriei Sah-Noyce-Shockley, ci implică mai mulți factori, cum ar fi: (i) tunelarea asistată de defecte, (ii) recombinăția accelerată a electronilor și golurilor în regiunea de epuizare a joncțiunii și (iii) prezența stărilor de suprafață cu densitate mare sau combinații ale acestor mecanisme[166, 178].

3.3.6. Proprietățile de detecție a radiației UV a heterojoncțiunilor oxidice Ti-TiO₂-CuMnO₂

Figura 3.45 ilustrează proprietățile foto-detectoare ale dispozitivului heterojoncțional în timpul expunerii la lumină UV și vizibilă, la o polarizare de 2 V. Comutarea fotocurentului între starea "ON" și "OFF" se face în mod reproductibil prin întreruperea sau repornirea iluminării UV. Performanța senzorilor a fost evaluată sub iluminare UV (0,1 mW/cm²) în condiții atmosferice. Timpul de răspuns al senzorului heterostructurat la iluminarea cu UV variază în funcție de timpul de coroziune și a fost în jur de 6,29 s (S1a), 1,56 s (S2a) și 0,58 s (S3a), însă doar S1a a necesitat un timp de recuperare de aproximativ 4,89 s. Această îmbunătățire a vitezei de răspuns și recuperare depinde de parametrii procesului de producție, rezultând faptul că o creștere a suprafeței specifice, favorizează captarea luminii.

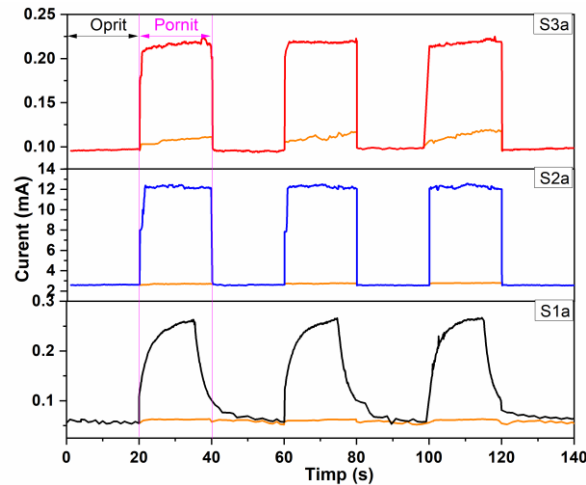


Figura 3.45. Proprietăți fotodetective UV și Vis dependente de timp ale senzorilor la expunerea la lumină (ON/OFF = 20 s).

Măsurătorile fotocurentului în întuneric au înregistrat aproximativ 0,057 mA (S1a), 2,52 mA (S2a) și 0,095 mA (S3a). Sub iluminare UV timp de 20 s, curentul a crescut la 0,262 mA (S1a), 12,58 mA (S2a) și 0,22 mA (S3a). Sensibilitatea senzorului a fost calculată ca raport între fotocurentul generat de iluminarea UV și curentul în întuneric (I_{UV}/I_{DARK}), obținându-se valori de aproximativ 4,89 pentru S1a, 4,99 pentru S2a și 2,31 pentru S3a. Valorile de răspuns au fost calculate folosind ecuația 3.9. [174]:

$$R = \frac{I_{UV} - I_{DARK}}{P_{opt} S} \quad (3.9)$$

unde I_{UV} este fotocurentul generat la iluminarea UV, I_{DARK} este curentul în întuneric, S este aria efectivă (1 cm²), iar P_{opt} este puterea optică a sursei UV. Cu aceste informații și având în vedere că puterea luminii este de 0,1 mW/cm², valorile de răspuns ale senzorilor bazate pe heterojuncțiuni oxidice n-TiO₂/p-CuMnO₂ sunt 2,05 A W⁻¹ cm² (S1a), 100,6 A W⁻¹ cm² (S2a) și 1,25 A W⁻¹ cm² (S3a).

Raportul de respingere (rejection ratio) între lumina UV și lumina vizibilă este calculat prin împărțirea răspunsului maxim în domeniul UV la răspunsul în domeniul luminii vizibile[186]. Astfel, raportul de respingere UV (R_{UV}/R_{vis}) al fotodectoarelor heterojuncționale este de aproximativ 41 (S1a), 91,45 (S2a) și 41,66 (S3a). Acest lucru indică faptul că heterojuncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ poate funcționa corect ca un sensor solar care măsoară doar domeniul de iluminare UV.

Reacția la lumina vizibilă a fost calculată folosind ecuația (2), înlocuind I_{UV} cu I_{vis} (fotocurentul generat de lumina vizibilă). Deoarece puterea luminii vizibile este de 0,2 mW/cm², valorile rezultate sunt aproximativ 0,05 A W⁻¹ cm² (S1a), 1,1 A W⁻¹ cm² (S2a) și 0,03 A W⁻¹ cm² (S3a). Creșterea vitezei de răspuns și de recuperare pentru S2a și S3a se datorează, probabil, perechii de electroni-goluri de la interfața joncțiunii. Astfel, în timpul iluminării UV, creșterea saturației vitezei duce la scăderea rezistenței pentru electronii generați de lumina UV, permițându-le să circule liber în joncțiune[187].

În plus, analiza Mott-Schottky a evidențiat creșterea densităților de purtători de sarcină pentru S2a și S3a. Această creștere conduce la o viteză mai mare de

recombinație în joncțiune, explicând astfel și creșterea vitezei de răspuns și de recuperare. Prin compararea parametrilor fizici ai joncțiunilor, se observă o corelație strânsă între factorul de idealitate (n) și sensibilitatea fotodetectorilor UV. În plus, sensibilitatea S3a scade aproape proporțional cu diferența factorului de idealitate " n " al lui S2a. Acest lucru indică faptul că apropierea factorului " n " de o joncțiune ideală poate îmbunătăți sensibilitatea[188].

Performanța îmbunătățită a senzorului S2a (sensibilitate, viteză de răspuns și viteză de recuperare) în comparație cu S1a și S3a este demonstrată de mai mulți parametri: dimensiunea cristalitelor, porozitatea, grosimea stratului, valorile energiei de banda „band-gap” și potențialul de bandă. Grosimea stratului este un parametru care are un efect direct asupra intervalului de bandă. Din măsurătorile optice UV-Vis (a se vedea Figura 3.45), s-a observat că energia de bandă optică (band-gap) a heterostructurilor Ti-TiO₂-CuMnO₂ (Figurile 3.45 b,d) scade proporțional cu grosimea stratului. Creșterea grosimii straturilor de TiO₂ adaugă noi niveluri de energie, creând astfel noi "cross-bridges" pentru electroni care sunt transmiși între banda de valență și banda de conducție, ceea ce mărește durata de viață a electronilor și scade rata de recombinare a electronilor[189].

În plus, rugozitatea poate îmbunătăți viteza de răspuns și de recuperare datorită creșterii suprafeței de contact dintre TiO₂ și CuMnO₂, ceea ce duce la generarea mai multor perechi electron-gol. De asemenea, sensibilitatea sporită și sensibilitatea senzorului S2a se pot datora atât creșterii suprafeței specifice[190], cât și echilibrului atins între dimensiunea cristalitelor și concentrația purtătorului de sarcină în interfața heterojuncțiunii[191, 192].

3.3.7. Concluzii

Fotodetectorii de UV pe bază de heterojoncțiune oxidică n-TiO₂/p-CuMnO₂ au fost obținuți cu succes parcurgând două etape simple și ieftine. În prima etapă, straturile de TiO₂ au fost crescute pe o folie de Ti prin oxidare termică (Ti-TiO₂), iar apoi straturile de CuMnO₂ au fost depuse pe suprafața straturilor de TiO₂ utilizând metoda "Doctor Blade". Analizele structurale au confirmat puritatea și stabilitatea materialelor, iar analizele morfologice au arătat creșterea și orientarea straturilor de TiO₂. Parametrii electrici au evidențiat dependența tensiunii de structura stratului de Ti-TiO₂, iar sensibilitatea la iluminarea UV a fost corelată cu evoluția benzii "flat band". Senzorii au demonstrat potențialul lor ca fotodetectori UV selectivi cu o bună rată de respingere a luminii vizibile. Această nouă abordare oferă o metodă simplă și promițătoare pentru dezvoltarea senzorilor UV eficienți.

Cercetările efectuate au deschis noi direcții viitoare în domeniul utilizării suporturilor metalice pentru depunerea de oxizi metalici în combinație cu un alt oxid, în vederea dezvoltării de senzori heterojoncționali pentru detectarea gazelor țintă

3.4. Dezvoltarea de senzori pe bază de heterojuncțiuni n-ZnO și p-CuMnO₂ pe substrat de Zn

3.4.1. Experimentări privind obținerea heterostructurilor Zn/n-ZnO și Zn-ZnO@p-CuMnO₂

3.4.1.1. Realizarea heterostructurilor de Zn/ZnO(NW)

Pentru sinteza heterostructurilor Zn/ZnO(NW) -unde notația NW semnifică nanofire-, s-a utilizat un substrat de folie de zinc cu o puritate de 99,99%. Nanofirele de ZnO au fost crescute direct pe suprafața foliei de zinc prin oxidare termică într-o atmosferă controlată compusă din 95% Ar și 5% O₂, cu un debit de 100 mL/min controlat. Înainte de a fi supuse procesului de oxidare termică, folia de Zn (cu o suprafață efectivă de 1 × 1 cm) a fost curățată cu acetonă, etanol și apă deionizată într-o baie cu ultrasunete, apoi a fost uscată în vacuum la 40 °. Procesul de sinteză este ilustrat în figura 3.46.

Heterostructurile Zn/ZnO (NW) au fost obținute prin oxidare termică la o temperatură mai mică decât temperatura de oxidare obișnuită. Pentru a permite creșterea nanofirelor oxidice pe suprafața foilor de zinc fără a topi suprafața, s-a utilizat o atmosferă controlată compusă din 95% Ar și 5% O₂, cu un debit controlat de 100 mL/min, variind temperatura și timpul de menținere. Parametrii de lucru, temperatura și timpul, împreună cu codurile eșantioanelor, sunt prezentate în Tabelul 3.6. Structurile Zn-ZnO (NW) obținute au fost folosite pentru fabricarea senzorilor, cu excepția suportului obținut la 300 °C timp de 6 ore (Zn-ZnO_{Nw1}), deoarece s-a observat că stratul de ZnO nu a crescut suficient pentru a permite realizarea testelor propuse în acest subcapitol.

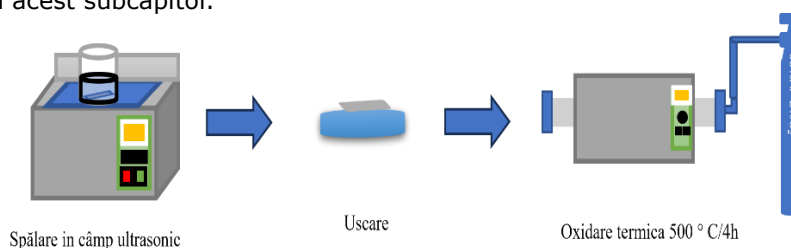


Figura 3.46. Reprezentarea schematică a procesului de realizare a heterostructurii Zn-ZnO

Tabelul 3.6 Parametrii de lucru pentru oxidarea termică a foliei de Zn, dimensiunile cristalitelor de ZnO și codul senzorilor.

| Proba Zn/ZnO | Dimensiunea medie a cristalitelor a ZnO (nm) | Temperatură (°C) | Timp (h) | Denumire senzor Zn/ZnO/CuMnO ₂ |
|-----------------------|--|------------------|----------|---|
| Zn-ZnO _{Nw1} | 15.40 | 300 | 6 | ZnO _{Nw1} @CMO |
| Zn-ZnO _{Nw2} | 15.40 | 350 | 2 | ZnO _{Nw2} @CMO |
| Zn-ZnO _{Nw3} | 16.20 | | 4 | ZnO _{Nw3} @CMO |
| Zn-ZnO _{Nw4} | 17.70 | | 6 | ZnO _{Nw4} @CMO |
| Zn-ZnO _{Nw5} | 22.06 | 400 | 2 | ZnO _{Nw5} @CMO |
| Zn-ZnO _{Nw6} | 23.28 | | 4 | ZnO _{Nw6} @CMO |
| Zn-ZnO _{Nw7} | 22.34 | | 6 | ZnO _{Nw7} @CMO |

3.3.1.2. Depunerea stratului de CuMnO_2

Depunerea stratului de CuMnO_2 pe structurile Zn-ZnO(NW) a fost realizată prin metoda spin-coating folosind un dispozitiv de depunere prin rotație (WS-400-6NPPB Spin Coater - Laurell Technology Corporation), la o viteză de rotație de 2000 rpm timp de 10 secunde. Soluția de depunere a fost pregătită prin amestecarea pulberii de CuMnO_2 [121] (metoda de sinteză este descrisă în subcapitolul 3.2) cu soluție de etil celuloză și α -terpinol într-o moară cu bile planetară verticală (Lab Mills lx QM) la o frecvență de 40 kHz timp de 12 ore, urmată de diluarea acesteia în alcool, pentru obținerea consistenței dorite. Rețeta de obținere a pulberii de CuMnO_2 este descrisă amănunțit în subcapitolul 3.2. Ulterior, heterostructurilor Zn-ZnO(Nw)@ CuMnO_2 li s-a aplicat un tratament termic la 250°C timp de 1 oră.

Pentru a colecta parametrii de măsurare, s-au fixat fire metalice cu pastă de argint, în conformitate cu designul prezentat în subcapitolul anterior (subcapitolul 3.3). În acest caz, un fir a fost lipit pe stratul de ZnO (componenta "n") și celălalt pe pelicula de CuMnO_2 (componenta "p"). Procesul de fabricare al heterostructurilor Zn-ZnO(Nw)@ CuMnO_2 pentru senzorul de gaz este ilustrat schematic în Figura 3.47.

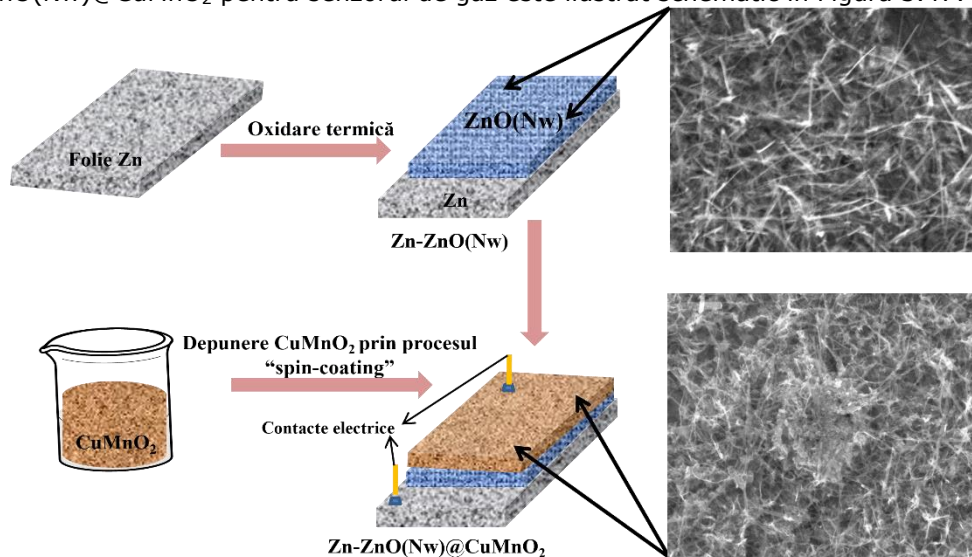


Figura 3.47. Procesul de fabricare a senzorilor pe bază de heterostructuri Zn-ZnO(Nw)@ CuMnO_2

3.4.2. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterojuncțiuni Zn-ZnO(NW)@ CuMnO_2

Utilizând difracția razelor X la temperatura camerei, au fost efectuate caracterizări ale structurilor heterostructurilor Zn-ZnO construite pe substrat de Zn. Figura 3.48 prezintă spectrele de difracție XRD pentru heterostructurile sintetizate. În Figura 3.48a și 3.48b sunt reprezentate spectrele XRD pentru diferite structuri Zn-ZnO(NW) obținute în diverse condiții de sinteză, conform programului experimental descris în Tabelul 3.6. Toate vârfurile de difracție observate la diferitele suporturi Zn-ZnO(NW) la un unghi de 2θ de $31,6^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$ și respectiv $47,5^\circ$ (JCPDS 01-079-0205) confirmă structura cristalină hexagonală a ZnO. De asemenea, s-au identificat vârfuri specifice de Zn provenind de la substratul metalic la unghiuri de 2θ de $36,2^\circ$, $38,9^\circ$ și $43,2^\circ$ (JCPDS 00-001-1238). Se poate observa că în toate

spectrele XRD, transformarea de la Zn la ZnO(NW) are loc la suprafață, la o temperatură relativ scăzută (sub punctul de topire al Zn de 419°C)[193]. Pe măsură ce temperatura de oxidare crește, vârfurile specifice ZnO devin mai pronunțate, iar conform datelor din literatură, transformarea completă a zincului metalic în ZnO are loc prin oxidarea completă a topiturii la o temperatură de 550°C[194]. În plus, dimensiunile medii ale cristalitelor ZnO(NW) prezentate în Tabelul 1 au fost calculate folosind formula Debye-Scherrer[177].

Spectrele XRD (obținute prin difracția razelor X) ale heterostructurilor Zn-ZnO(NW)@CuMnO₂ care stau la baza senzorilor cu codurile din tabelul 3.6, prezentate în Figura 3.48c și 3.48d, arată că vârfurile specifice pentru CuMnO₂ (faza crednerit) la un unghi de 2theta sunt identificate la 33,0°, 35,30°, 39,36° și 79,36° (JCPDS 01-071-1143), în timp ce vârfurile specifice pentru Zn și ZnO indică depunerea straturilor de CuMnO₂ pe straturile de Zn-ZnO(NW).

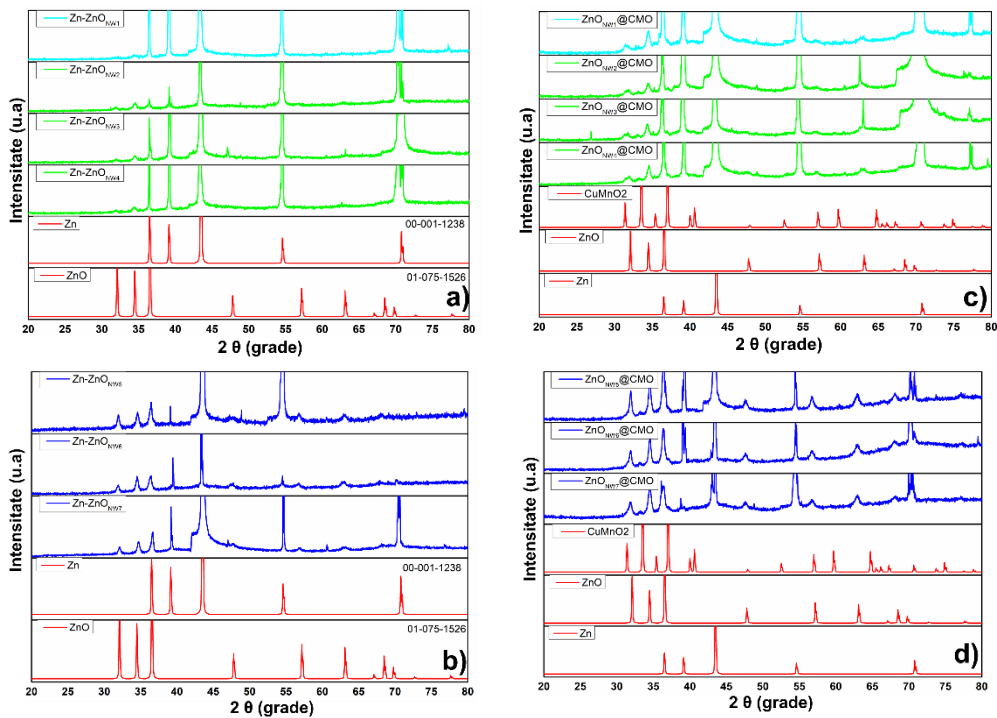


Figura 3.48. Spectrele de raze X pentru straturile Zn-ZnO(NW) (a, b) și senzorii ZnO Nw@CMO obținuți (c,d).

Pentru a studia morfologia și uniformitatea straturilor depuse, s-a utilizat microscopia electronică prin baleaj (SEM). În Figura 3.49 sunt prezentate imagini SEM ale straturilor de ZnO (NW) obținute la diferite temperaturi și timpi, conform programului experimental detaliat în Tabelul 3.6. Grosimea medie a nanofirelor de ZnO a fost măsurată din imaginile SEM utilizând software-ul ImageJ și valorile sunt prezentate în Tabelul 3.6.

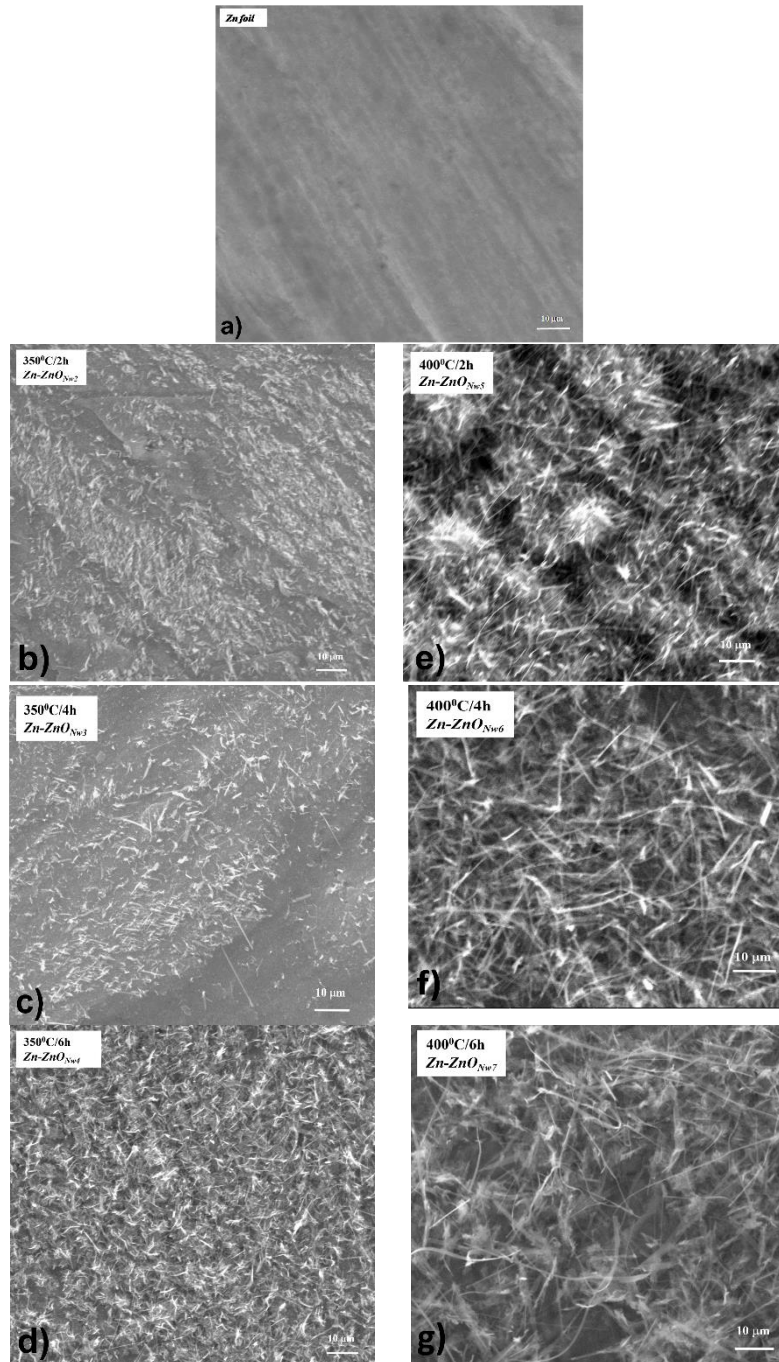


Figura 3.49. Imaginile SEM ale probelor din cadrul programului experimental: a) foliei de Zn netratată; b) 300-6h-Zn-ZnO_{NW1}; c) 350-2h-Zn-ZnO_{NW2}; d) 350-4h-Zn-ZnO_{NW3}; e) 350-6h-Zn-ZnO_{NW4}; f) 400-2h-Zn-ZnO_{NW5}; g) 400-4h-Zn-ZnO_{NW6}; h) 400-6h-Zn-ZnO_{NW7}.

Analizând imaginile SEM, se poate observa că la o temperatură de oxidare de 300 °C timp de 6 ore, are loc o tranziție ușoară de la nanoparticule la nanofire de ZnO pe suprafața foliei de Zn. Odată cu creșterea temperaturii de oxidare la 350 °C, nanofirele de ZnO acoperă aproape complet suprafața foliei de Zn, iar la un timp de 6 ore, nanofirele prezintă o formă bine definită. La o temperatură de oxidare de 400 °C, suprafața foliei de Zn este acoperită de un strat dens de nanofire de ZnO cu direcții de creștere orientate aleatoriu. Astfel, se poate concluziona că lungimea nanofirelor de ZnO este direct proporțională cu timpul de tratament la o temperatură de oxidare de 400 °C.

Morfologiile heterostructurilor Zn-ZnO(NW)@CuMnO₂ care stau la baza senzorilor cu codurile din tabelul 3.6 obținuți sunt prezentate în Figura 3.50.

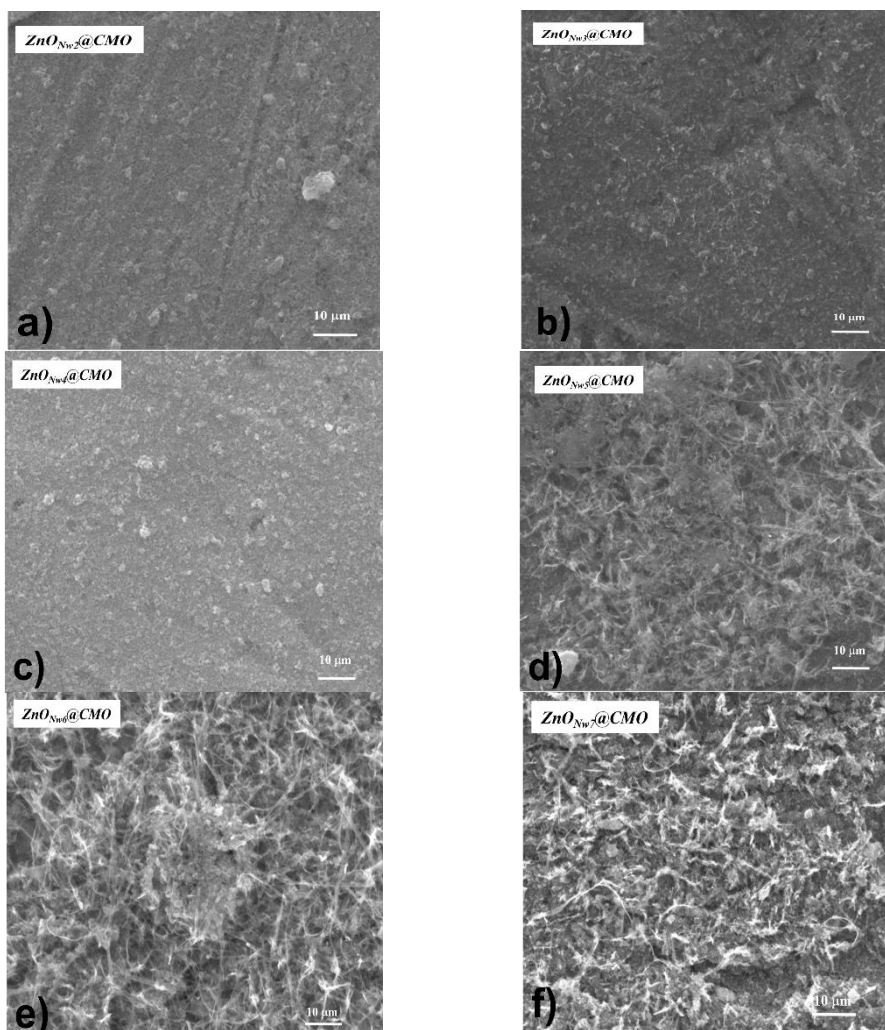


Figura 3.50. Morfologiile SEM ale probelor din cadrul programului experimental de obținere a senzorilor heterojuncționali după depunerea stratului de CuMnO₂ : a) 350-2h-ZnO_{Nw2}@CMO; b) 350-4h-ZnO_{Nw3}@CMO; c) 350-6h-ZnO_{Nw4}@CMO; d) 400-2h-ZnO_{Nw5}@CMO; e) 400-4h-ZnO_{Nw6}@CMO; f) 400-6h-ZnO_{Nw7}@CMO;

Din imaginile respective, se poate observa că straturile de CuMnO_2 acoperă complet straturile de ZnO (NW) în cazul $\text{ZnO}_{\text{NW}2}@\text{CMO}$, $\text{ZnO}_{\text{NW}3}@\text{CMO}$ și $\text{ZnO}_{\text{NW}4}@\text{CMO}$, asigurând o acoperire uniformă.

În schimb, senzorii $\text{ZnO}_{\text{NW}5}@\text{CMO}$, $\text{ZnO}_{\text{NW}6}@\text{CMO}$ și $\text{ZnO}_{\text{NW}7}@\text{CMO}$ nu prezintă o acoperire completă și uniformă a nanofirelor de ZnO cu stratul semiconductor de CuMnO_2 . Aceasta se datorează faptului că lungimea nanofirelor oxidice a crescut după tratarea la 400°C . Totuși, acest aspect poate îmbunătăți performanțele senzorilor, deoarece, conform rapoartelor altor cercetători, în acest caz joncțiunea poate funcționa în două moduri simultan: p-n și n-p. În plus, prezența unei suprafețe de contact mărită cu gazul poate contribui la îmbunătățirea performanțelor senzorului.

3.4.3. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Zn-ZnO(NW)@CuMnO₂

În figura 3.51 se prezintă rezultatele obținute din analiza de absorbție UV-VIS a benzilor interzise optice pentru structurile sintetizate de Zn-ZnO (NW) utilizând graficul Tauc și ecuațiile (3.10) și (3.11). În aceste ecuații, α , $h\nu$, A și n reprezintă coeficientul de absorbție, energia fotonului, o constantă și un exponent, respectiv. Energia benzii interzise (E_g) a fost determinată prin identificarea punctului de intersecție între linia dreaptă și axa $h\nu$ în diagramele Tauc [195](Figura 51 a,b).

$$E_g = \frac{1240}{\gamma} \quad (3.10)$$

$$\alpha h\nu = A \frac{h\nu}{E_g} n \quad (3.11)$$

Intervalele minime și maxime ale benzilor de ZnO (NWs) obținute pentru probele sintetizate la 300°C și 400°C sunt în intervalul de 3,17-3,28 eV. Aceste valori sunt puțin mai mici decât energia de bandă de 3,37 eV a unui cristal perfect de ZnO [196]. În plus, în urma încălzirii probei, energia termică generează o ușoară creștere a intervalului de energie[197]. Semiconductorul de tip p, CuMnO_2 , prezintă o bandă interzisă puțin mai largă de 3,5 eV[121]. Figura 3.51c prezintă diagrama energetică a heterojoncțiunii $\text{ZnO}(\text{NW})@\text{CuMnO}_2$. Senzorii bazați pe heterojoncțiuni oxidice prezintă performanțe îmbunătățite în detectarea gazelor țintă, în comparație cu senzorii pe bază de oxid metalic. Atunci când semiconductorul de tip n- ZnO intră în contact cu semiconductorul de tip p- CuMnO_2 , nivelurile Fermi diferite ale oxidilor semiconductori metalici din joncțiuni conduc la formarea unui strat de epuizare și a unui strat de acumulare la interfață (figura 3.51c). Datorită discrepanței nivelurilor Fermi ale oxidului metalic, electronii se vor transfera de la nivelurile Fermi superioare la cele inferioare până când joncțiunea atinge o stare de echilibru, rezultând în formarea unei bariere de potențial la interfață.

Inflexibilitatea grosimii stratului de acumulare afectează conductivitatea senzorilor și, prin urmare, îmbunătățește sensibilitatea la gaze. În plus, heterojoncțiunea oxidică prezintă o suprafață specifică mai mare în comparație cu oxidii metalici individuali. Această suprafață specifică mai mare permite moleculelor de gaz să difuzeze mai ușor la suprafață și să aibă o probabilitate mai mare de a interacționa cu joncțiunea, asigurând în același timp o suprafață activă îmbunătățită [198].

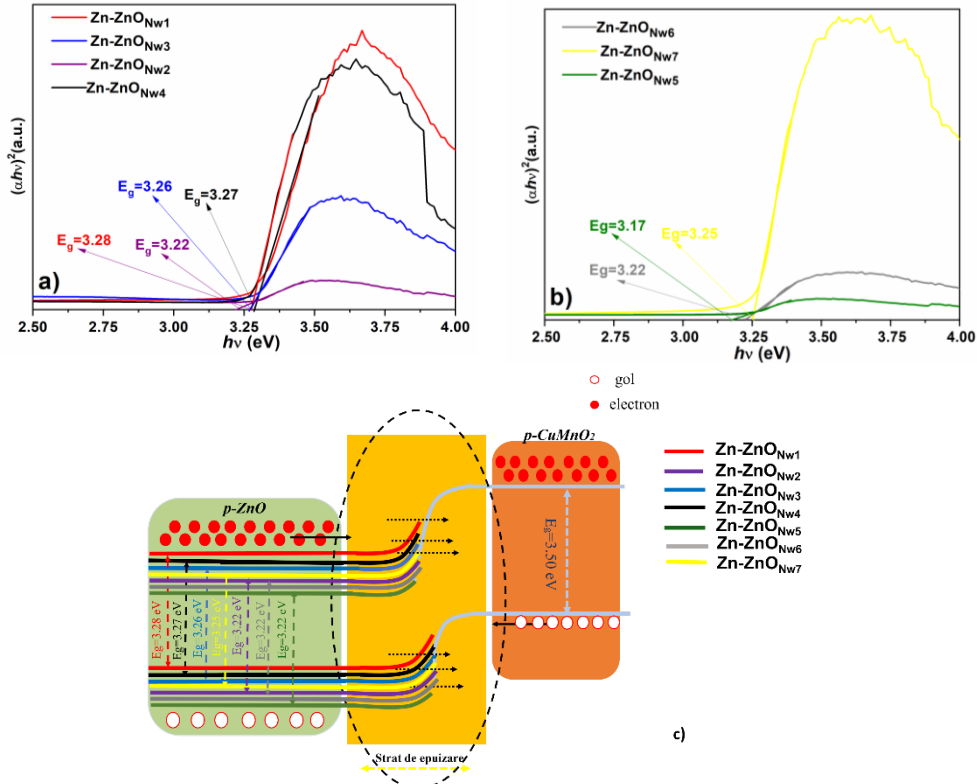


Figura 3.51. Calculul benzii energetice „band gap” pentru suporturile Zn-ZnO(Nw) (a și b); diagrama reprezentativă a benzilor de valență și conducție corespunzătoare c)

3.3.4. Caracterizarea electrică a heterostructurilor Zn-ZnO(NW)@CuMnO₂

Figura 3.52a-f prezintă curbele caracteristice curent-tensiune (I-V) ale senzorilor obținuți în programul experimental pe baza heterojuncțiuni ZnONw@CuMnO₂. Aceste curbe evidențiază un comportament de redresare bun, ceea ce înseamnă că senzorii prezintă o conductivitate asimetrică între polarizarea directă și polarizarea inversă. Această asimetrie indică formarea unei joncțiuni de tip diodă la interfața dintre ZnONw și CuMnO₂, cu o conductivitate specifică în funcție de fiecare material.

Observăm că parametrii de lucru în procesul de fabricație al senzorilor au un impact direct asupra parametrilor electrici. În special, observăm o creștere semnificativă a curentului de polarizare directă pe măsură ce numărul nanofirelor de ZnO crește pe suprafața Zn. De exemplu, curentul de polarizare directă crește de la 0,0082 mA pentru proba ZnO_{Nw2}@CMO la 0,12 mA pentru proba ZnO_{Nw4}@CMO. Această creștere de peste 100 de ori a curentului este rezultatul generării unui număr mare de purtători de sarcină la interfața joncțiuni.

În schimb, se remarcă o scădere a curentului pentru proba ZnONw₅@CMO, care poate fi atribuită micșorării interfeței a joncțiunii ZnONw-CuMnO₂, ceea ce afectează transportul purtătorilor de sarcină prin joncțiune.

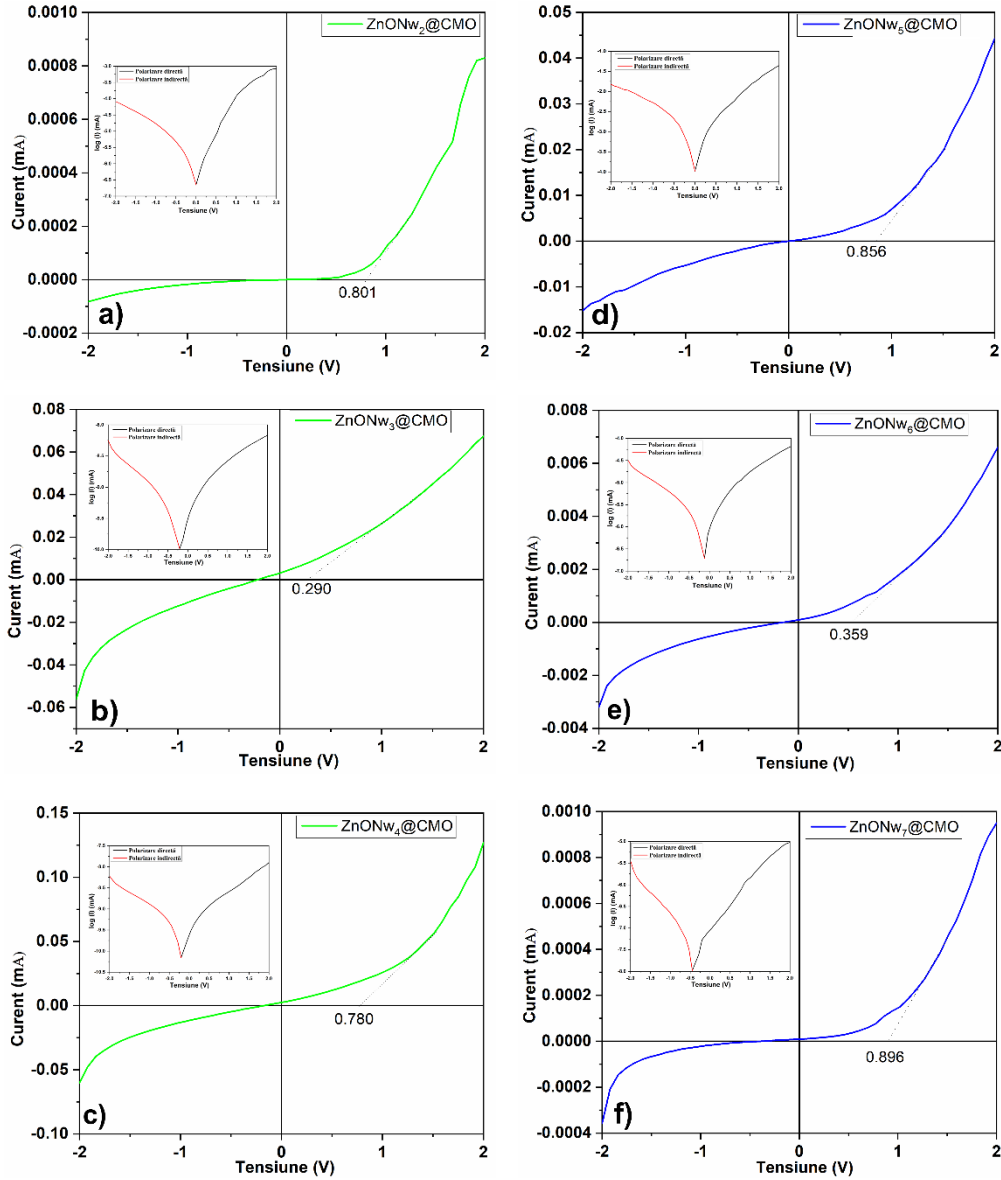


Figura 3.52. Caracteristicile curent-tensiune ale heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ pentru: a) ZnONw₂@CMO; b) ZnONw₃@CMO; c) ZnONw₄@CMO; d) ZnONw₅@CMO; e) ZnONw₆@CMO; f) ZnONw₇@CMO; (Inserare: Logaritmare spectre în polarizarea directă și inversă)

De asemenea, se observă că tensiunile de pornire variază neliniar în funcție de timpul de oxidare termică a foliei de Zn. Proba oxidată la 400 °C prezintă o ușoară creștere a tensiunii de pornire comparativ cu probele oxidate la temperaturi mai scăzute. Acest fenomen poate fi asociat cu creșterea suprafeței specifice a heterojuncțiunii ZnONw@CuMnO₂, care facilitează absorbția gazelor și crește concentrația purtătorilor de sarcină în regiunea de epuizare.

În concluzie, comportamentul de redresare și asimetria între polarizarea directă și inversă în curbele I-V ale senzorilor sunt rezultatul formării heterojuncțiunii n-ZnO/p-CuMnO₂ și a realizării contactelor ohmice. Aceste caracteristici sunt influențate de parametrii de fabricație și de interacțiunea dintre nanofirele de ZnO și stratul de CuMnO₂, precum și de modificările interfeței heterojuncțiunii în urma tratamentului termic [199, 200].

Ecuatia de emisie termoionică a fost utilizată pentru a analiza relația curent-tensiune a joncțiunilor obținute și pentru a determina caracteristicile acestora. Utilizând regiunea liniară a polarizării directe din diagrama Log (I)-V, prezentată în insertul din Figura 3.52, am calculat curentul de saturație inversă (I_0) și factorul de idealitate (n), conform metodologiei descrise în subcapitolele anterioare [4]. Acești parametri, împreună cu parametrii electrici menționați anterior, cum ar fi tensiunea de pornire (V_T), curentul sub polarizare directă (I_F) și curentul sub polarizare inversă (I_R), pentru toți senzorii obținuți, sunt prezentate în Tabelul 3.7.

Tabelul 3.7 Parametrii electrici ai heterojuncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂.

| Proba testată | $V_T(V)$ | $I_F(mA)$ | $I_R(mA)$ | n | $I_0(A)$ |
|----------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| ZnONw2@CMO | 0.801 | 8.2×10^{-4} | 8.9×10^{-5} | 4.17 | 8.41×10^{-7} |
| ZnONw3@CMO | 0.290 | 6.7×10^{-2} | 5.6×10^{-2} | 23.03 | 130×10^{-7} |
| ZnONw4@CMO | 0.780 | 12×10^{-2} | 6.0×10^{-2} | 27.81 | 134×10^{-7} |
| ZnONw5@CMO | 0.856 | $4,3 \times 10^{-2}$ | 1.5×10^{-2} | 11.45 | 0.52×10^{-7} |
| ZnONw6@CMO | 0.359 | 6.6×10^{-3} | 3.1×10^{-3} | 21.16 | 3.72×10^{-7} |
| ZnONw7@CMO | 0.896 | 9.5×10^{-4} | 3.5×10^{-4} | 32.71 | 11.69×10^{-7} |

Rezultatele obținute indică faptul că senzorii ZnONw3@CMO, ZnONw4@CMO, ZnONw6@CMO și ZnONw7@CMO prezintă un factor mare de idealitate ($1 < n < 2$), sugerând că joncțiunea este departe de a fi ideală [185, 201]. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că straturile de zinc și oxigen din ZnO NW sunt paralele cu planul bazal, generând un moment de dipol care duce la un gradient de potențial și influențează asimetria fluxului de curent de-a lungul axei c [201, 202]. Deoarece orientarea dipolului nu variază statistic între nanofire, o altă teorie [184, 203] poate explica valorile parametrilor heterojuncționali obținuți și anume că se formează bariere de potențial diferite la ambele capete ale nanofirului.

Breitenstein și colaboratorii au propus un mecanism pentru a descrie factorii de idealitate, care se bazează pe defectele din zona cvasi-neutră și recombinarea perechilor de purtători de sarcină ai joncțiunii. În concordanță cu rezultatele obținute, factorii de idealitate cresc proporțional cu parametrii de lucru pentru senzorii obținuți în cadrul programului experimental, confirmând modelul propus de Breitenstein și colaboratorii, deoarece, odată cu oxidarea zincului, apar un număr mai mare de defecte [184, 204]. Astfel, cel mai mic factor de idealitate ($n = 4,17$) pentru heterojuncțiunea n-ZnO/p-CuMnO₂ este obținut pentru senzorul ZnONw2@CMO (folie de Zn la 350 °C/2 h), în timp ce cel mai mare factor de idealitate ($n = 32,71$) este înregistrat pentru senzorul ZnONw7@CMO (folie de Zn la 400 °C/6 h). De asemenea, curentul de saturație inversă este direct proporțional cu timpul de menținere și scade la temperaturi mai ridicate de oxidare. Această modificare a curentului de saturație

inversă este atribuită difuziei purtătorilor de sarcină minoritari din regiunea neutră în zona de epuizare, ceea ce duce la îngustarea sau lărgirea interfeței heterojuncțiunii.

Pentru toți senzorii obținuți se observă o creștere semnificativă a asimetriei între polarizarea directă și cea inversă, indicând faptul că toate heterojuncțiunile prezintă o valoare mai mare de rectificare.

3.4.5. Proprietățile de detecție de CO₂ a heterojuncțiunilor oxidice

În figura 3.53 se prezintă caracteristicile de detectare ale senzorilor ZnO_{Nws}@CMO la o concentrație de 400 PPM de CO₂ într-un flux purtător de N₂, la diferite temperaturi de testare. Răspunsul (R) al senzorilor a fost calculat utilizând ecuația (3)[102], unde I_{CO₂} și I_{N₂} reprezintă curentul generat în timpul fluxului de CO₂ și, respectiv, N₂. Acest grafic furnizează detalii referitoare la performanța senzorilor în condiții specifice de măsurare și evidențiază modul în care aceștia răspund în funcție de timp la detecția de CO₂.

$$R = \frac{I_{CO_2} - I_{N_2}}{I_{N_2}} 100 \quad (3.12)$$

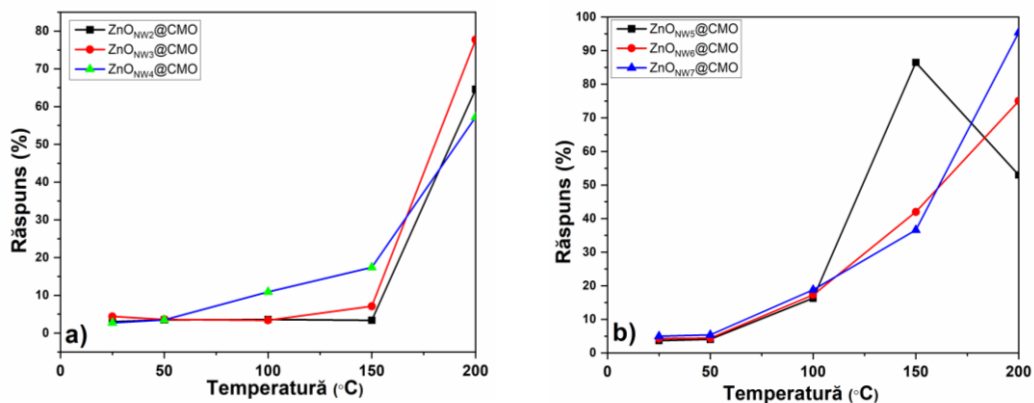


Figura 3.53. Răspunsul senzorilor ZnONws@CMO în funcție de temperatura de testare; a) senzori unde straturile unidimensionale au fost obținute la 350 °C; b) senzori unde straturile unidimensionale au fost obținute la 400 °C .

În figura 3.53a se reprezintă corelația dintre temperatura de testare și răspunsul senzorilor ZnONws@CMO, în care nanofirele ZnO au fost crescute la 350°C. Graficul relevă că la temperaturi sub 100°C, răspunsul senzorilor este foarte scăzut, semnificativ mai mic decât la temperaturi mai ridicate. Pe măsură ce temperatura de testare crește, răspunsul senzorilor crește rapid. Valorile maxime ale răspunsului sunt atinse la 200°C pentru toți senzorii testați. În special, senzorul ZnO_{Nw4}@CMO prezintă un răspuns ridicat la temperatura mai scăzută de 150°C, însă cel mai înalt răspuns este înregistrat de senzorul ZnO_{Nw3}@CMO, cu un răspuns de aproximativ 77,5%. Aceasta indică o dependență între parametrii de lucru și temperatura de testare în cazul unei concentrații de 400 PPM CO₂.

În figura 3.53b se prezintă răspunsul senzorului în funcție de temperatura de testare pe baza de heterojuncțiune unde firele au fost crescute la 400°C. Se poate observa că răspunsul este redus la temperaturi sub 100°C, toți senzorii testați prezentând valori de răspuns de aproximativ 17%. Pentru senzorul ZnO_{Nw5}@CMO,

valoarea maximă a răspunsului este atinsă la 150°C, iar apoi răspunsul scade. În schimb, pentru senzorii ZnO_{Nw6}@CMO și ZnO_{Nw7}@CMO, valorile maxime ale răspunsului sunt înregistrate la 200°C, iar aceste valori cresc liniar proporțional cu temperatura de testare. Răspunsul maxim este obținut pentru senzorul ZnO_{Nw7}@CMO, cu o valoare de aproximativ 95,4%, ceea ce sugerează că un raport mare suprafață/volum al nanofirelor ZnO(NW) îmbunătățește valorile de răspuns ale senzorului.

Prin oxidarea termică a plăcilor de zinc, s-a obținut o dimensiune redusă a cristalitelor pentru nanofirele de ZnO, cu valori cuprinse între 15 și 23 nm (conform Tabelului 3.6). Conform cercetărilor lui Hung și colaboratorii săi [205], o creștere exponențială a sensibilității este observată atunci când dimensiunea cristalitelor și lungimea „space-charge” se află în același interval. Astfel, în cazul senzorului SnO₂, intervalul de mărime a cristalitelor/lungimea „space-charge” a fost de aproximativ 6 nm, ceea ce permite senzorilor să funcționeze în modul „grain-controlled mode”. De asemenea, Chen și colaboratorii au demonstrat o îmbunătățire semnificativă a sensibilității la gaze prin reducerea dimensiunii cristalitelor (aproximativ 15 nm) la nanofirele de ZnO[206].

În cadrul experimentărilor efectuate, deoarece oxidarea la temperaturi scăzute generează o creștere redusă a dimensiunii cristalitelor, nu s-a identificat o relație directă între dimensiunea cristalitelor și răspunsul senzorului.

Astfel, pentru senzorii sintetizați, se apreciază că răspunsul ridicat la CO₂ poate fi atribuit dimensiunii reduse a cristalitelor și raportului mare suprafață-volum asociat cu nanofirele policristaline. Mai mult, raportul suprafață-volum al nanofirelor, generat prin creșterea temperaturii de oxidare, este parametrul principal care îmbunătățește răspunsul în cazul nostru. Pentru senzorii descriși, se consideră că sensibilitatea ridicată și reversibilitatea în condiții ambientale pot fi atribuite dimensiunii reduse intrinseci a cristalitelor și raportului mare suprafață-volum asociat cu nanofirele policristaline.

Deoarece mecanismul de funcționare al joncțiunii nu este similar cu o joncțiune p-n clasică, iar joncțiunea funcționează mai mult pe baza defectelor din zona cvasineutră și recombinării perechii de purtători la interfață, parametrul joncțiunii nu influențează direct răspunsul senzorului de gaz. Senzorul bazat pe heterojoncțiuni oxidice funcționează pe baza conductivității straturilor și a diferențelor de potențial a semiconductorilor oxidici n-p.

Gazul oxidant este adsorbit pe suprafața CuMnO₂ și introduce o barieră de potențial. Astfel, se formează o zonă de înaltă conductivitate care facilitează transportul mecanic către interfața joncțiunii și generează o mărire a interfeței heterojoncțiuni, rezultând un senzor cu răspuns îmbunătățit.

3.4.6. Concluzii

Experimentările efectuate au condus la obținerea cu succes a senzorilor (ZnONw@CMO) pentru detectarea CO₂ sub formă de gaz. S-au investigat proprietățile structurale, morfologice, optice și electrice ale structurilor Zn-ZnO(NW) și ZnONw@CMO.

Prin analiza raze X s-a identificat structura hexagonală a oxidului de zinc și picuri specifice pentru CuMnO₂. Morfologia SEM a dezvăluit tranziția graduală de la nanoparticule de ZnO la nanofirele de ZnO pe suprafața foliei de Zn, în funcție de timp și temperatură. De asemenea, s-a observat o acoperire diferită a stratului de CuMnO₂ pe structurile Zn-ZnO(NW) datorită densității și creșterii aleatoare a nanofirelor de

ZnO. Măsurătorile optice au evidențiat o valoare a benzii interzise puțin mai mare pentru nanofirele de ZnO sintetizate la temperaturi scăzute. Măsurătorile I-V ale heterojuncțiunilor au indicat o corelație între factorii de idealitate, curentul de saturație inversă și parametrii procesului de oxidare termică ai foliei de Zn. Senzorii testați în experimente au prezentat un răspuns maxim de 95,4% la o concentrație de 400 ppm CO₂, la o temperatură de 200 °C pentru senzorul ZnO_{Nw7}@CMO. Cu toate acestea, senzorul ZnO_{Nw5}@CMO a obținut o valoare maximă de 85,5% la o temperatură de funcționare de 150 °C. Cercetările viitoare vor se concentra pe optimizarea senzorilor ZnONw@CMO și testarea lor la diferite concentrații de gaze.

Experimentările efectuate și rezultatele obținute au deschis noi posibilități în dezvoltarea senzorilor de gaz bazați pe structuri heterostructurale. De asemenea, a evidențiat noi caracteristici ale senzorilor construiți pe substrat metalic, cum ar fi flexibilitatea. Această flexibilitate va fi explorată într-un subcapitol viitor prin realizarea de senzori flexibili.

3.5. Dezvoltarea de senzori flexibili pe bază de heterojuncțiuni n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂ pe substrat de aliaj amorf pe bază de Fe

3.5.1. Experimentări privind obținerea heterostructurilor Fe/n-Fe₂O₃ și Fe/n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂

3.5.1.1. Realizarea benzilor metalice cu structură amorfă utilizate ca și substrat flexibil

Descoperirea și apoi obținerea structurilor amorfe metalice de date relativ recente sub formă de benzi, fire, bulk-uri a constituit un pas important în dezvoltarea unor noi „generații” de materiale avansate. Datorită unor combinații de proprietăți nemaiîntâlnite la alte clase de materiale ele prezintă un potențial aplicativ excepțional.

În cadrul experimentalilor de față s-a urmărit utilizarea unui aliaj metalic amorf pe bază de fier ca substrat flexibil în construcția unor heterojuncțiuni oxidice.

Aliajele cuaternare cu compoziția nominală Fe₇₅Si₁₂B₁₀Nb₃ au fost sintetizate prin topirea cu arc electric. Pentru a asigura precizie și omogenitate în compoziție, procesul de topire a fost repetat de patru ori, utilizând un amestec omogen de feroaliaje Fe-B și Fe-Si cu puritate înaltă și Nb, într-o atmosferă de argon. Materiile prime au fost pregătite astfel încât să atingă compoziția nominală dorită a aliajului (Fe₇₅Si₁₂B₁₀Nb₃).

Pentru obținerea structurii amorfe a aliajelor, s-a utilizat procesul denumit „melt spinning” [207], care permite obținerea de benzi metalice cu grosimea de 25 μm și lățimea de 15 mm. Procedura este prezentată schematic în Figura 3.54.

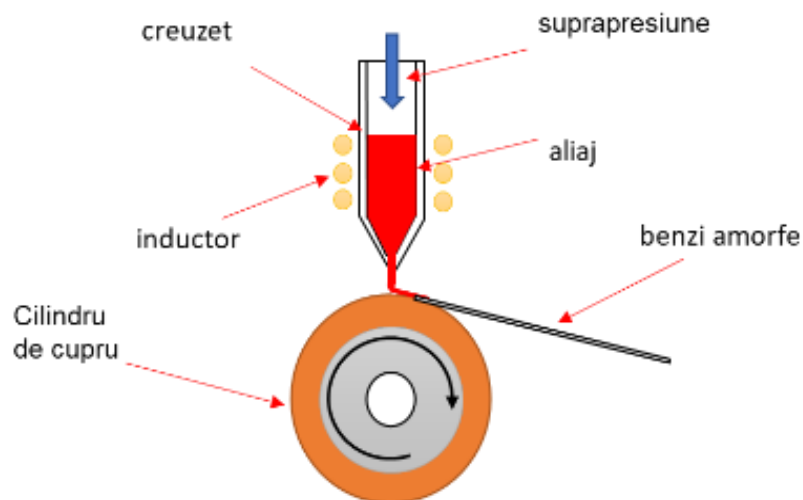


Figura 3.54. Schema de principiu de obținere a benzilor amorfe pe bază de fier

3.5.1.2. Realizarea heterostructurilor flexibile de Fe/Fe₂O₃

Pentru a obține un strat uniform de Fe₂O₃ nano cristalin pe suprafața aliajului amorf și morfologie sub formă de bile oxidice "hollow", s-a aplicat următorul proces tehnologic:

- Benzile amorfe din aliajul Fe₇₅Si₁₂B₁₀Nb₃ au fost supuse unei proceduri de spălare prin ultrasonore timp de 15 minute în alcool etilic absolut și apoi 15 minute în apă distilată.
- Benzile au fost apoi tăiate la dimensiunile de 15x20mm.
- Pentru coroziunea benzilor, s-au utilizat recipiente cu un volum de 10 mL soluție.
- Soluția apoasă de NaOH folosită cu o concentrație molară de 0.2M.
- Temperatura de menținere a fost de 22°C.
- Timpul de menținere a fost de 7 zile.
- După îndepărtarea benzilor din soluție, acestea au fost spălate cu apă distilată pentru a elimina impuritățile.

Acești pași sunt prezentați schematic în figura 3.55.

Utilizarea unei soluții de NaOH facilitează transformarea Fe în FeOOH și Fe₂O₃ prin crearea unui mediu alcalin care poate favoriza formarea oxidului de fier deshidratat[208, 209].

Concentrația, volumul recipientului, cantitatea de soluție și temperatura soluției de NaOH poate afecta direct cinetica și termodinamica acestor reacții. Aceste reacții necesită o perioadă lungă de timp și un mediu stabil pentru a facilita obținerea structurii și morfologiei dorite a oxidului de fier.

Reacțiile chimice care apar între banda amorfă pe bază de fier și soluția de NaOH sunt următoarele[210]:

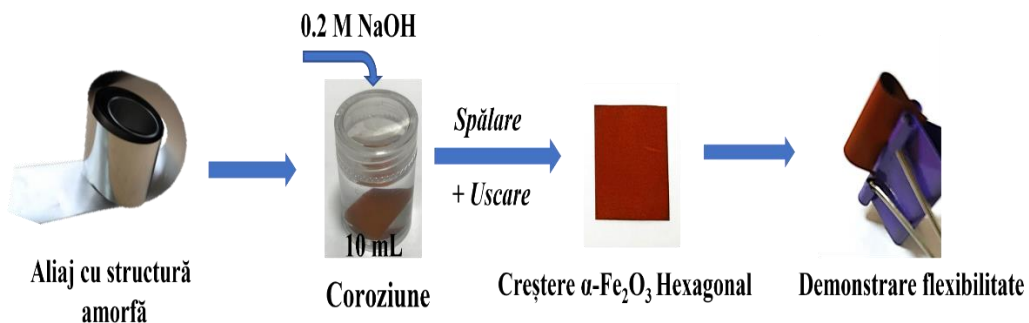
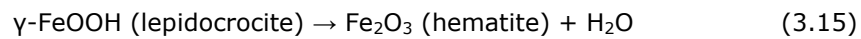
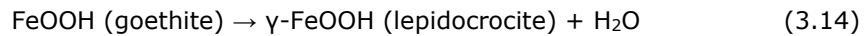
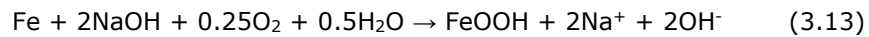


Figura 3.55. Ilustrație proces de realizare heterostructuri flexibile de Fe/Fe₂O₃

3.5.1.3. Depunerea stratului de CuMnO₂

Procedura de depunere a peliculei de CuMnO₂ pe suportul flexibil decorat cu Fe₂O₃ a fost realizată în următorii pași:

- Prepararea soluției de depunere: se amestecă pulbera de CuMnO₂ cu soluție de etil celuloză și α-terpinol într-o moară cu bile planetară verticală la o frecvență de 40 kHz timp de 12 ore.
- Se aplica tratamentul termic: heterostructurile Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂ sunt supuse încălzirii la 250°C timp de 1 oră pentru a obține configurația dorită.
- Colectarea datelor electrice: pentru a obține datele electrice ale heterostructurilor și senzorilor, firele metalice sunt lipite pe stratul de Fe₂O₃ (componenta "n") și pe pelicula de CuMnO₂ (componenta "p") folosind pastă de argint. Acest proces este realizat conform designului prezentat în subcapitolele anterioare. Metoda de obținere a pulberii de CuMnO₂ prin procedeul hidrotermal asistat de microunde, precum și rețeta precisă pentru realizarea pastei, sunt prezentate în subcapitolul 3.1.

Procedura de fabricare a heterostructurilor Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂ pentru senzorii de gaze este prezentată schematic în Figura 3.56.

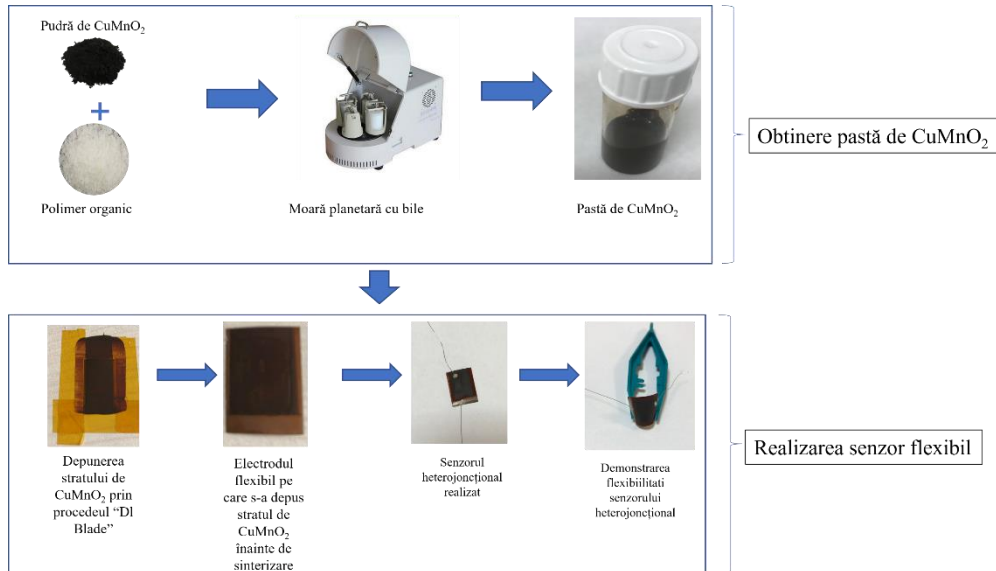


Figura 3.56. Procesul de realizare al pastei de CuMnO₂ și fabricare a senzorilor

3.5.2. Analiza proprietăților morfologice și structurale ale heterojuncțiuni Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂

Prin utilizarea difracției de raze X la temperatura camerei, au fost caracterizate structurile heterostructurilor Fe₂O₃/CuMnO₂ construite pe suport flexibili din aliaj pe bază de fier amorf. Figura 3.57 prezintă spectrele de raze X pentru heterostructurile sintetizate.

În figura 3.57, se poate observa spectrul XRD al benzilor metalice amorfe obținute prin procesul menționat mai sus. Un vârf de difracție lărgit la un unghi 2θ în intervalul de la 37 la 50° indică starea amorfă a aliajului pe bază de fier. Acest vârf este prezent și în spectrul de difracție al benzilor decorate cu oxid de fier, evidențiind prezența unui miez metalic amorf care permite flexibilitatea senzorului heterojuncțional[211, 212].

De asemenea, în Figura 3.57, se pot observa și picuri cristaline la valori de 2θ de 7.8° (002), 25.2° (004), 30° (106) și 47.3° (027), care corespund fazei hexagonale a Fe₂O₃ (JCPDS No 01-076-1821), cristalizată în urma oxidării chimice a benzilor amorfe.

Pentru a determina dimensiunea medie a cristalitelor oxidului de fier, am utilizat formula Debye-Scherrer [177]. Datorită dimensiuni mici a cristalitelor am reușit să calculăm dimensiunea doar la picul cel mai intens al spectrului de difracție. Astfel că dimensiunea cristalitelor pentru picul 002 este de 7,6 nm.

În figura 3.57, este prezentat spectrul de difracție obținut în urma depunerii stratului de CuMnO₂ pe suportul flexibil decorat cu particule oxidice de fier. Datorită acoperirii dense cu particule de CuMnO₂, vârfurile corespunzătoare oxidului de fier nu pot fi identificate din cauza intensității ridicate a stratului de CuMnO₂.

În figura 3.57, se pot observa vârfurile cristaline cele mai intense la valorile de 2θ de 31.362° (002), 33.027° (200), 35.308° (110) și 37.121° (-111), care

sunt asociate cu faza monoclinică a oxidului de CuMnO_2 (JCPDS No 00-018-0448), denumit Crednerit[121].

Aceste observații confirmă formarea stratului de CuMnO_2 pe suportul flexibil, astfel confirmând heterostructura acestuia.

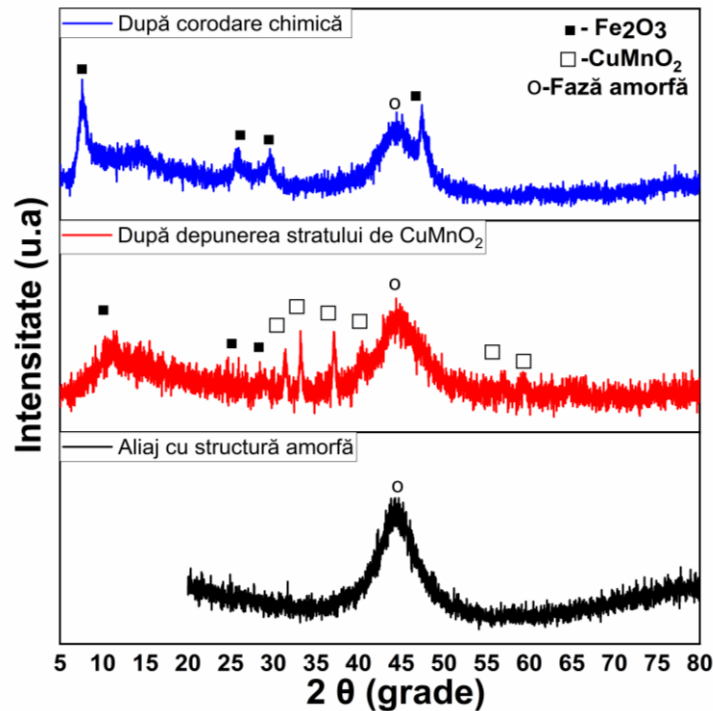


Figura 3.57. Spectrele de raze X pentru straturile de $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$ și senzorii $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuMnO}_2$

Pentru a studia morfologia și uniformitatea straturilor depuse, s-a utilizat microscopia electronică prin baleiaj (SEM).

În figura 3.58a, este prezentată morfologia de suprafață a benzii flexibile decorată cu nanoparticule oxidice, după un timp de menținere de 7 zile și o concentrație a soluției de NaOH de 0.2M. Se poate observa formarea unor structuri oxidice sub formă de bile oxidice "hollow", asemănătoare cu un ghem de ață[213]. Această structură crește suprafața specifică datorită amplasării mezoporoase a particulelor oxidice.

Morfologiile senzorilor $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuMnO}_2$ obținuți sunt prezentate în Figura 3.58 b. Din imagini, se poate observa că filmele de CuMnO_2 acoperă straturile de oxid de fier, păstrând morfologia substratului. Particulele semiconductorului de tip "p" înconjoară particulele de tip "n", formând astfel o structură heterostructurală.

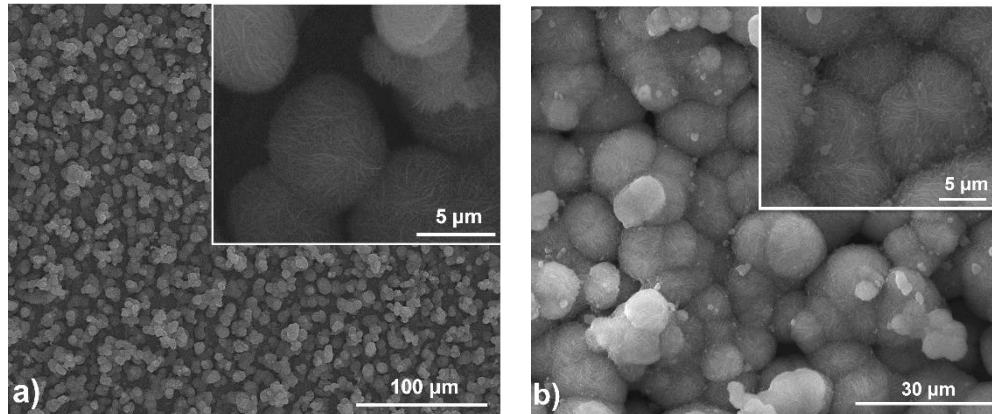


Figura 3.58. Morfologiile SEM ale plăcutelor flexibile decorate cu nanoparticule oxidice; a) Oxid hexagonal de Fe₂O₃; b) Strat de CuMnO₂ depus peste stratul crescut de Fe₂O₃.

3.5.3. Analiza proprietăților optice ale heterostructurilor Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂

Figura 3.59. prezintă energia intercalată a benzii optice a structurilor sintetizate de Zn-ZnO (NW) calculată de graficul Tauc folosind ecuațiile (3.16) și (3.17), unde α , A reprezintă coeficientul de absorbție, $h\nu$ este energia fotonului și n este o constantă. Energia benzi interzise E_g este derivată din intersecția liniei drepte cu axa $h\nu$ a diagramei Tauc [195] (Figura 3.59 a,b).

$$E_g = \frac{1240}{\gamma} \quad (3.16)$$

$$\alpha h\nu = A \frac{h\nu}{E_g} n \quad (3.17)$$

Banda interzisă ("band gap") a heterostructurilor flexibil Fe/Fe₂O₃ este de 2,19 eV, în concordanță cu energia particulelor de oxid de fier în faza de hematit[214]. Semiconductorul CuMnO₂ de tip p are o bandă interzisă ușor mai largă, de 3,5 eV, dar aceasta nu poate fi evidențiată în măsurătorile UV-Vis datorită grosimi reduse a stratului său. Banda energetică a semiconductorului de CuMnO₂ este prezentată în subcapitolul 3.2.

Diagrama energetică a heterojuncțiunii Fe₂O₃-CuMnO₂ este prezentată în Figura 3.59c. Senzorii bazați pe heterojuncțiuni oxidice, în comparație cu cei pe baza de oxid metalic, prezintă o performanță îmbunătățită în detectarea gazelor țintă. Când un semiconductor diferit este în contact, diferențele de nivel Fermi ale oxidului metalic din joncțiuni duc la formarea unui strat de epuizare și a unui strat de acumulare la interfață. Din cauza discrepanțelor nivelurilor Fermi ale oxidului metalic, electronii vor fi transferați de la niveluri Fermi superioare la cele inferioare până când joncțiunea atinge o stare de echilibru, rezultând formarea unei bariere de potențial la interfață.

Influența grosimii stratului de acumulare asupra conductivității senzorilor contribuie la îmbunătățirea sensibilității la gaze. În plus, heterojuncțiunea oxidică prezintă o suprafață specifică mai mare în comparație cu oxizii metalici individuali. Această suprafață specifică mai mare facilitează difuzia moleculelor de gaz la

suprafață și crește probabilitatea de interacțiune cu joncțiunea, asigurând o suprafață activă îmbunătățită [130].

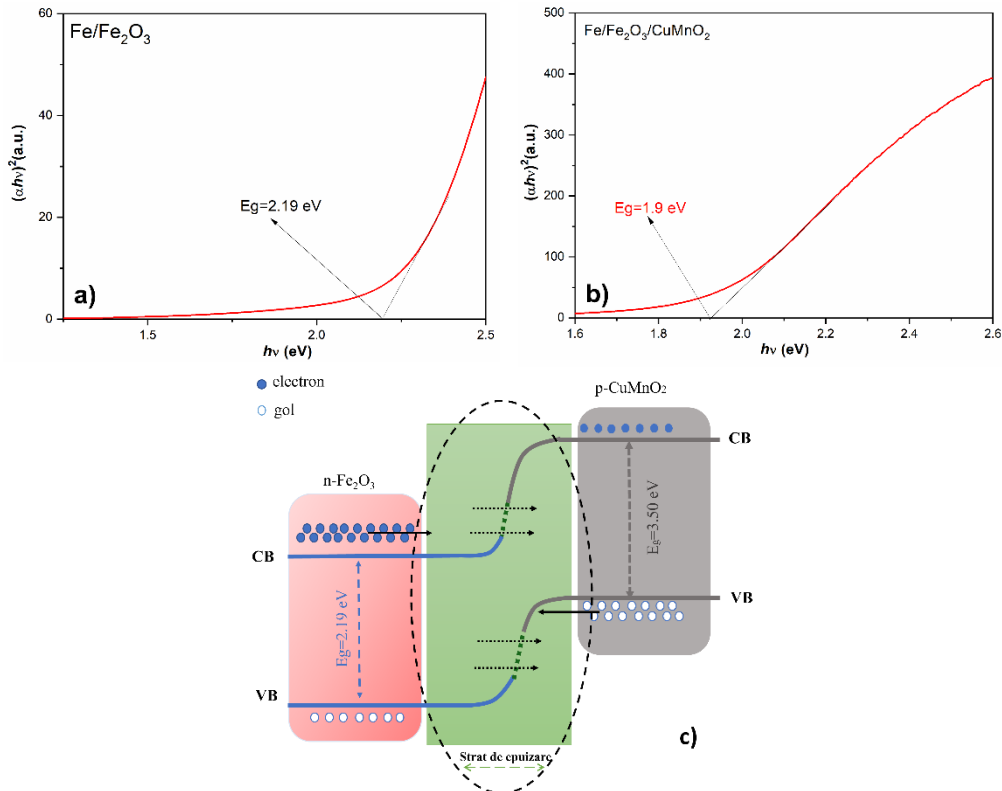


Figura 3.59. Calculul benzii energetice „band gap” pentru: a) Fe-Fe₂O₃; b) Fe-Fe₂O₃-CuMnO₂; c) diagrama pentru benzile de valență și conducție;

3.5.4. Caracterizarea electrochimică a heterostructurilor Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂

Măsurătorile electrochimice au fost realizate cu un potențiostat Voltalab model PGZ 402 utilizând o celulă cu trei electrozi, folosind un contraelectrod de platină, Ag/AgCl/ KCl sat. ca electrod de referință, și ca și electrod de lucru fiind utilizați pe rând atât banda decorată cu particule oxidice cât și un strat de CuMnO₂ depus pe un substrat conductor de sticla FTO, ambele având dimensiunea activă de 0.28 cm². Capacitanța la interfață a fost determinată în domeniul de potențial 0.2 ÷ 1.4 V, cu pasul de 50 mV, la 1000 Hz și o amplitudine de 20 mV AC. Potențialul de electrod a fost raportat la NHE (normal hidrogen electrod). Potențialul semiconductorului, tipul de conducere și concentrația purtătorilor de sarcină pot fi determinate utilizând ecuația Mott-Schottky [146]:

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_C(V)} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.18)$$

Unde C reprezintă capacitanța, ϵ_0 -permitivitatea vidului, ϵ -constanta dielectrică a semiconductorului, e -sarcina electronului, A -aria suprafeței de contact dintre electrolit și semiconductor, V -potențialul aplicat, k_B - constanta Boltzmann, T - temperatura absolută, N_C -numărul purtătorilor de sarcină și V_{FB} - flat-band potențial a semiconductorului.

Panta dreptei oferă informații cu privire la tipul conducerii semiconductorului. În acest caz pentru electrodul decorat cu particule de fier, panta pozitivă a dreptei sugerează conducția de tip-n a materialului (Fig. 3.60a). Prin extrapolarea părții liniare a dreptei la $1/C^2 = 0$, valoarea V_{FB} a fost determinată ca fiind 0.59 V vs. NHE. Numărul purtătorilor de sarcină a fost determinat ca fiind de $4.16 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Analiza Mott-Schottky a semiconductorului de CuMnO₂ (Fig. 3.60b) prezintă un comportament de tip p dat de panta negativă a dreptei, V_{FB} fiind determinat ca 0,98 V față de NHE. Numărul purtătorilor de sarcină fiind determinat ca $1.74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pentru stratul de CuMnO₂.

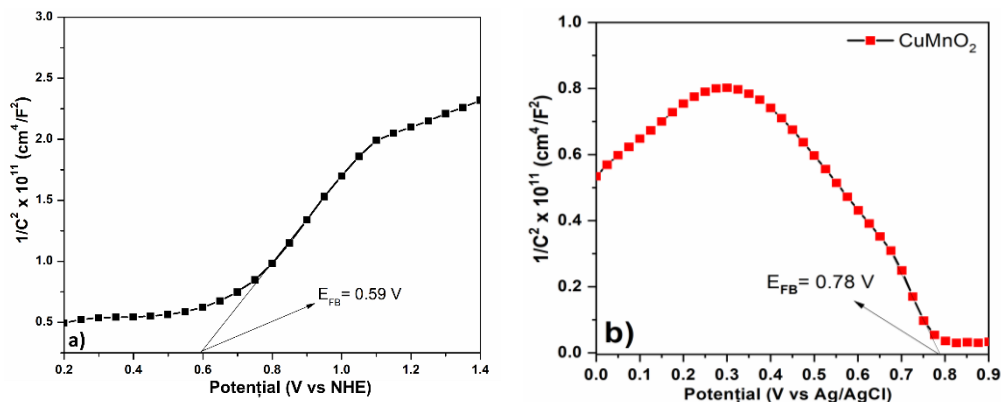


Figura 3.60. Analiza Mott-Schottky pentru: substratul de Fe/Fe₂O₃; b) stratul de CuMnO₂;

3.5.5. Caracterizarea electrică a heterostructurilor Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂

Pentru a analiza relația dintre curent și tensiunea a joncțiunii și pentru a determina caracteristicile acestora s-a utilizat ecuația de emisie termoionică. S-a calculat curentul de saturație inversă (I_0) și factorul de idealitate (n) folosind regiunea liniară a polarizării directe din diagrama Log(I)-V, prezentată în figura 3.61a. (ecuațiile și metodologia fiind descrise mai amănunțit în subcapitolul 3.2). În Tabelul 3.8 sunt prezentate acești parametri, împreună cu parametrii electrici menționați anterior, cum ar fi tensiunea de pornire (V_T), curentul sub polarizare directă (I_F) și curentul sub polarizare inversă (I_R), pentru senzorul heterojuncțional n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂.

Tabelul 3.8 Parametrii electrici ai heterojuncțiunii.

| Probă testată | V_T (V) | I_F (mA) | I_R (mA) | n | I_0 (A) |
|--|-----------|------------|------------|------|---------------------|
| Fe ₂ O ₃ /CuMnO ₂ | 0.81 | 0.134 | 0.295 | 44.7 | 16.72×10^6 |

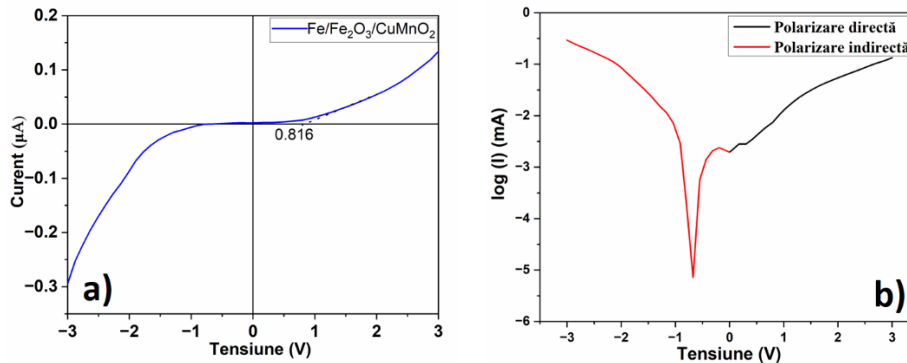


Figura 3.61. Caracteristicile electrice ale heterojuncțiunii: a) Caracteristicile curent-tensiune ale heterojuncțiunii n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂; b) Logaritizarea curbelor în polarizare directă și indirectă

Rezultatele obținute arată că senzorul n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂ construit pe substrat flexibil amorf prezintă un factor de idealitate mare ($1 < n < 2$), ceea ce sugerează că joncțiunea este departe de a fi ideală [185, 215]. În studiile precedente, am prezentat că factorul de idealitate n este direct proporțional cu substratul și condițiile de sintetizare ale senzorilor heterojuncționali, rezultând factori de idealitate între 2.41 și 42.71 [6, 216].

Breitenstein și colaboratorii [185] au propus un mecanism pentru a explica factorii de idealitate, care se bazează pe defectele din zona cvasi-neutră și recombinarea perechilor de purtători de sarcină ai joncțiunii. Acest model este în concordanță cu rezultatele noastre, sugerând că factorul de idealitate mare (44.7) este generat de defectele generate în urma oxidării chimice. Experimentele de oxidare au fost realizate la timpi de menținere mari, ceea ce a condus la un număr mare de defecte [217].

Se înregistrează o scădere a curentului de saturație inversă față de studiile precedente, iar acest fapt este strâns legat de parametrii de proces ai joncțiunii și este atribuit difuziei purtătorilor de sarcină minoritari din regiunea neutră în zona de epuizare, ceea ce duce la îngustarea sau lărgirea interfeței heterojuncțiunii.

În plus, pentru heterostructurile testate, se observă o creștere semnificativă a asimetriei între polarizarea directă și cea inversă, indicând o bună rectificare a joncțiunii.

3.5.6. Proprietățile de detectare a senzorului Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂

Figura 3.62 prezintă caracteristicile de detectare ale senzorului heterojuncțional Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂ la o concentrație de 400 PPM de CO₂ într-un flux purtător de N₂, la diferite temperaturi de testare. Răspunsul (R) al senzorilor a fost calculat utilizând ecuația (3.19) [102], unde I_{CO_2} și I_{N_2} reprezintă curentul generat în timpul fluxului de CO₂ și, respectiv, N₂. Acest grafic furnizează detalii referitoare la performanța senzorilor în condiții specifice de măsurare și evidențiază modul în care aceștia răspund în funcție de temperatură la detectarea de CO₂.

$$R = \frac{I_{CO_2} - I_{N_2}}{I_{N_2}} 100 \quad (3.19)$$

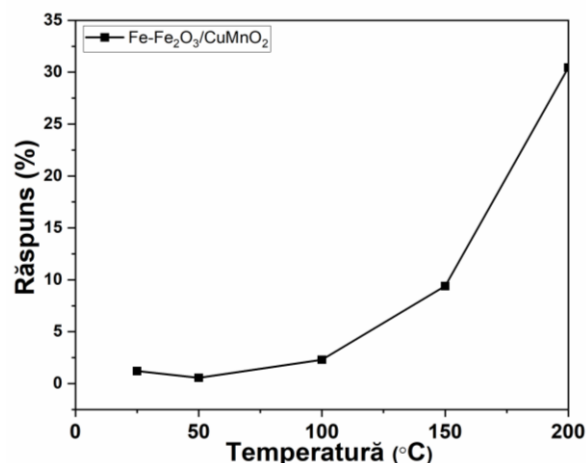


Figura 3.62. Diagrama de răspuns al senzorului heterojuncțional Fe₂O₃/CuMnO₂ în funcție de temperatura de testare

Figura 3.62 prezintă o ilustrație grafică dintre temperatura de testare și răspunsul senzorului flexibil heterojuncțional testat. Graficul prezintă o corelație dintre creșterea sensibilității în funcție de temperatura de testare. Senzori construiți folosind semiconductori oxidici de Fe₂O₃ prezintă sensibilitate crescută la temperaturi mari în jur de 400 °C [111]. Folosind heterojuncțiunea oxidică de tipul n/p s-a reușit obținerea de senzori care să dea răspuns la temperaturi mai scăzute de până la 200°C. Se poate observa în figura 3.63 că răspunsul senzorului crește exponențial de la 100 °C maximul de detecție fiind înregistrat la temperatura de 200°C de aprox. 30%. Datorită limitărilor tehnologice cât și a posibilității ca compusul de CuMnO₂ să își schimbe structura din crednerit în spinel testele nu s-au realizat la temperaturi mai mari de 200 °C.

Prin oxidarea chimică a benzilor amorfe pe bază de fier, s-a obținut o dimensiune redusă a cristalitelor pentru formațiunile de tipul "hollow", de aprox. 7.6nm. Potrivit cercetărilor lui Hung și colaboratorii săi [205], s-a observat o creștere exponențială a sensibilității atunci când dimensiunea cristalitelor și lungimea "space-charge" se încadrează în același interval. Astfel, în cazul senzorului SnO₂, intervalul de dimensiune a cristalitelor și lungimea "space-charge" a fost de aproximativ 6 nm, permițând senzorilor să funcționeze în modul "grain-controlled mode". De asemenea Miller și echipa [16] au realizat un studiu amănunțit asupra parametrilor care duc la îmbunătățirea senzorilor și a prezentat că un factor important în realizarea senzorilor sensibil este lungimea Debye. Efectul acestei lungimi Debye este observat atunci când dimensiunile cristalitelor sunt reduse sub aproximativ 20 nm. Acest fenomen este atribuit micșorării canalului de conducție și permite funcționarea mai eficientă a senzorilor.

În cadrul cercetărilor efectuate s-a identificat atât lungimea Debye, cât și lungimea "space-charge" ca având un rol important în funcționarea senzorului la o temperatură relativ scăzută de operare. De asemenea, s-a observat că raportul suprafață-volum al senzorilor heterojuncționali, generat de formarea structurilor

"hollow" în cadrul Fe_2O_3 , precum și dimensiunea redusă a particulelor de CuMnO_2 , sunt parametri care îmbunătățesc răspunsul senzorului.

În mod particular, formarea structurilor "hollow" în Fe_2O_3 [32] duce la o creștere semnificativă a suprafeței active a materialului, ceea ce poate îmbunătăți eficiența captării gazului și sensibilitatea senzorului. Totodată, dimensiunea redusă a particulelor de CuMnO_2 poate contribui la creșterea suprafeței active și la creșterea interacțiunii cu gazele, cât și realizarea efectelor sinergice de heterojoncțiune[6].

În cercetărilor anterioare, am demonstrat că mecanismul de funcționare al joncțiunii utilizate în acest senzor nu este similar cu o joncțiune p-n clasică. În schimb, joncțiunea funcționează pe baza defectelor din zona cvasineutră și a procesului de recombinare a perechii de purtători de sarcină la interfață[6, 25]. În acest context, parametrii specifici ai joncțiunii ca și factorul de idealitate "n" nu influențează direct răspunsul senzorului de gaz.

Senzorul heterojoncțional realizat funcționează prin exploatarea conductivității straturilor și a diferențelor de potențial dintre semiconductorii oxidici n-p. Gazul oxidant este adsorbit pe suprafața CuMnO_2 , ceea ce introduce o barieră de potențial. Acest lucru duce la formarea unei zone de conductivitate ridicată, care facilitează transportul mecanic către interfața joncțiunii și generează o creștere a interfeței heterojoncțiunii [6]. Astfel, se obține un senzor cu un răspuns îmbunătățit la detecția gazelor.

3.5.7. Concluzii

În acest subcapitol, s-a prezentat utilizarea benzilor metalice cu structură amorfa ca substrat flexibil pentru aplicații în senzori de gaz heterostructurați. S-a descris o metodă ușoară și ieftină de obținere a particulelor poroase de oxid de fier (Fe_2O_3) pe suprafața acestor benzi.

Prin intermediul acestor experimentări, s-au investigat proprietățile senzitive ale heterostructurilor flexibile decorate cu particule de oxid de fier în utilizarea ca și element heterostructurat în contact cu oxidul semiconductor de CuMnO_2 , înregistrându-se un maxim de detecție la temperatura de 200°C de aprox. 30%.

Aceste rezultate promițătoare oferă o bază solidă pentru continuarea cercetărilor în vederea îmbunătățirii performanțelor senzorilor de gaz heterostructurați și a utilizării lor în aplicații practice. Aceste dispozitive pot contribui la dezvoltarea sistemelor avansate de monitorizare a gazelor, având potențialul de a aduce beneficii semnificative în domenii precum securitatea, mediul și sănătatea.

3.6. Dezvoltarea de materiale oxidice și/sau nanoporoase obținute din dealierea și oxidarea termică a benzilor din aliajul amorf pe bază de CuZrAl

3.6.1. Producerea de pulberi oxidice de Cu-Zr-Al prin oxidarea termică a benzilor amorfe și caracterizarea lor

3.6.1.1. Obținerea benzilor amorfe Cu-Zr-Al ca precursori și sinteza pulberilor oxidice mixte de Cu/Zr prin oxidare termică

Pentru a produce aliaje amorfe cu o compoziție nominală de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, s-a utilizat procesul de topire cu arc electric pentru materialele pure de cupru (Cu) cu o puritate de 99,99%, zirconiu (Zr) cu o puritate de 99,9% și aluminiu (Al) cu o puritate de 99,9%. Procesul s-a desfășurat într-o atmosferă de argon (Ar). Metoda "melt spinning" a fost folosită pentru a obține benzi amorfe de CuZrAl cu o grosime de 20 μm și o lățime de 2 mm.

Benzile metalice amorfe obținute au fost supuse apoi procesului de oxidare termică la temperaturi de 300°C timp de 12 până la 24 de ore și la 500°C timp de 6 până la 12 ore, folosind un cuptor SNOL 8.2/1100. Viteza de încălzire a fost menținută la 10°C/min până la atingerea temperaturilor de oxidare.

După procesul de oxidare termică, produsele rezultate au fost măcinate într-un mojar de agat timp de 30 de minute. O schemă generală a procesului de obținere a oxizilor mixați este prezentată în figura 3.63.

Oxizii micști obținuți prin oxidarea benzilor Cu-Zr-Al pot prezenta proprietăți speciale, cum ar fi stabilitatea termică, rezistența la coroziune și comportamentul electrochimic, ceea ce îi face atractivi pentru aplicații în domeniul energiei, catalizei, senzoricității și altele.

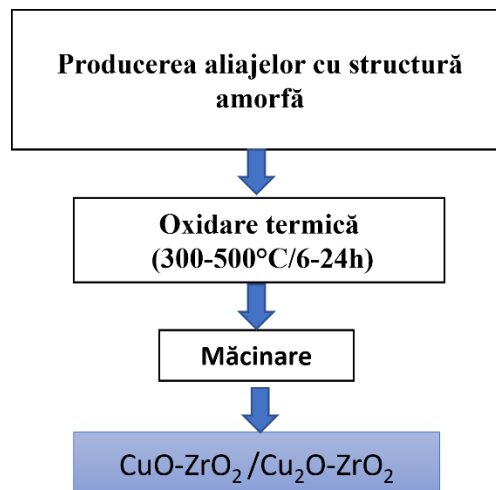


Figura 3.63. Schema generală de lucru pentru sinteza oxizilor micști de Cu/Zr

3.6.1.2. Analiza proprietăților morfologice și structurale

Fazele și structura cristalină ale materialelor rezultate au fost investigate prin intermediul tehnicii de difracție cu raze X (XRD). Modelele XRD ale benzilor de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ obținute sunt prezentate în figura 3.64. În spectrul XRD, se observă un pic de difracție alungit în intervalul 2θ de 35° - 53° , indicând prezența fazei amorfă în benzile din aliajul Cu-Zr-Al. Acest spectru de difracție confirmă absența unui ordini specifice structurii cristaline în structura materialului și evidențiază caracterul lor amorf.

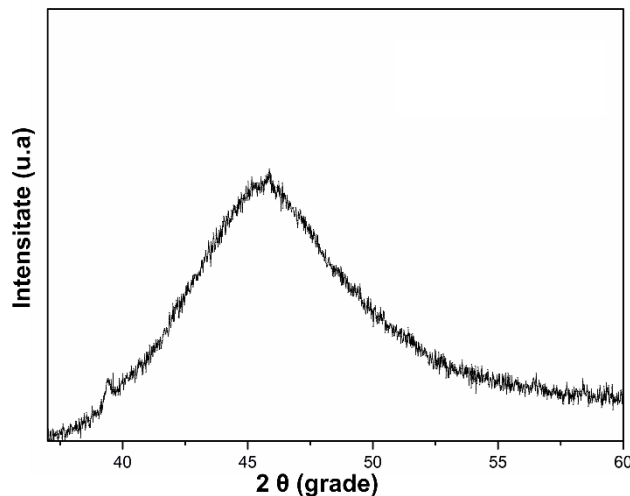


Figura 3.64. Spectru de raze X pentru banda amorfă înainte de procesul de oxidare

În figura 3.65 se reprezintă spectrele de difracție ale amestecurilor oxidice de Cu-Zr obținute prin oxidarea termică a benzilor amorfă la o temperatură de 300°C , pentru perioade de 12 și 24 de ore. Analiza difracției la temperatura camerei pentru oxidul mixt de Cu-Zr relevă cristalizarea oxidului de zirconiu în structurile tetragonală și monoclinică, precum și prezența oxidului cupros Cu_2O cu structură cubică.

În spectrele de difracție din figura 3.65a și figura 3.65b certifică prezența ZrO_2 tetragonal (T-ZrO_2). Aceste date indică o bună cristalizare a probei în grupul spațial P42/nmc , cu parametrii celulei unitare obținuți utilizând programul X'pert highscore plus: $a=3,5916 \text{ \AA}$, $b=3,5916 \text{ \AA}$, $c=5,1790 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Compusul monoclinic ZrO_2 (M-ZrO_2) se găsește în Figura 3.66a și Figura 3.66b. Aceste date indică o bună cristalizare a probei în grupul spațial P21/c , cu parametrii celulei unitare: $a=5,1430 \text{ \AA}$, $b=5,2040 \text{ \AA}$, $c=5,3110 \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=80,75^\circ$.

Prezența Cu_2O cu structură cubică poate fi observată și în probele tratate la 300°C (Figura 3.68) în grupul spațial $\text{Pn}3\text{m}$, cu parametrii celulei unitare: $a=b=c=4,2696 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Din analiza cantitativă a fazelor cristaline prezentată în Figura 3.65, se remarcă o modificare a proporțiilor fazelor în funcție de timpul de menținere. În Figura 3.65a, se evidențiază o proporție de 72% T-ZrO_2 , 23% M-ZrO_2 și doar 4% Cu_2O . În proba menținută timp de 24 de ore (Figura 3.65b), se observă o creștere a M-ZrO_2 la 46% și o scădere a T-ZrO_2 la 47%, împreună cu o mică creștere a fazei de Cu_2O la 7%.

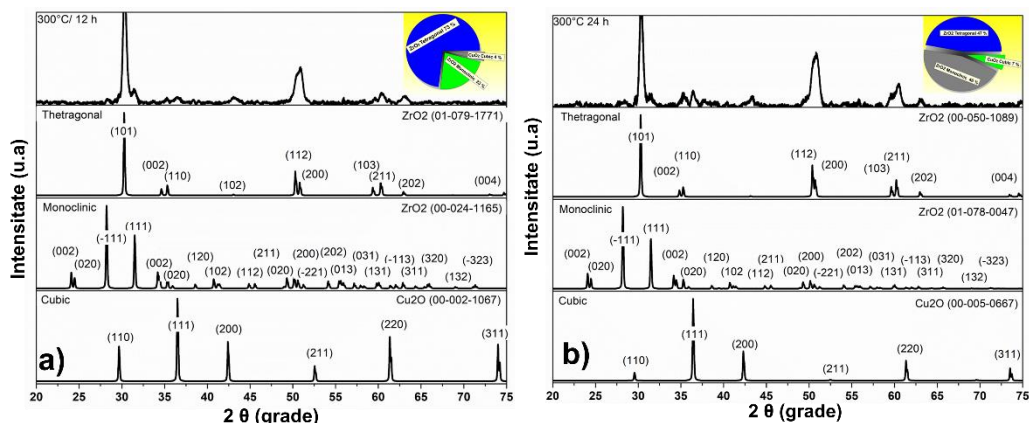


Figura 3.65. Spectrele de raze X și cuantificarea oxizilor metalici identificați, tratați termic la $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru: a) $t=12$ ore; b) $t=24$ ore

În figura 3.66 se reprezintă spectrele de difracție ale oxizilor obținuți prin oxidarea termică a benzilor amorphe la o temperatură de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, variind durata de menținere. Difracția dezvăluie cristalizarea oxidului de zirconiu în structurile tetragonale și monoclinice la o menținere de 6 ore, iar în structurile monoclinică și cubică la 12 ore. Pe măsură ce temperatura de oxidare crește, Cu_2O se transformă în CuO cu structură monoclinică. Structura cristalină și grupul spațial al ZrO_2 tetragonal monoclinic sunt explicate mai sus. Prezența M-ZrO_2 , T-ZrO_2 , $\text{C-Cu}_2\text{O}$ și M-CuO în oxidarea aliajelor amorphe de CuZr este în concordanță cu alte studii de specialitate[229-231].

Faza monoclinică CuO (M-CuO) apare odată cu creșterea temperaturii, așa cum se poate observa în Figura 3.67a și Figura 3.67b. Aceasta cristalizează în grupul spațial C2/c , cu parametrii celei unitare: $a=4,6850\text{ \AA}$, $b=3,4230\text{ \AA}$, $c=5,1320\text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^{\circ}$. Procentul de cristalizare este de aproximativ 99,52%.

Faza cubică de ZrO_2 (C-ZrO_2) apare odată cu creșterea duratei de menținere, conform spectrului de difracție din Figura 3.66b. Aceasta cristalizează în grupul spațial Fm3m , cu parametrii celei unitare: $a=b=c=5,09\text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=\beta=90^{\circ}$.

Din Figura 3.66a, se observă că procentele de ZrO_2 în faza monoclinică și tetragonală sunt de aproximativ 58% și 35%, respectiv, iar faza monoclinică de CuO reprezintă aproximativ 7%.

Este interesant de observat că, după mărirea timpului de menținere o proporție de 43% M-CuO este calculată, iar procentul de volum al fazei M-ZrO_2 scade la 43% și faza tetragonală trece la o fază cubică cu un procent de faza de 14%. De asemenea, este posibil ca unele faze metalice de CuZr să apară la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, dar identificarea este dificilă din cauza numeroaselor faze cristaline ale oxizilor, dar și datorită posibilității de a fi într-o fază nanocristalină.

Faza de oxid de aluminiu a lipsit cu desăvârșire din experimentele noastre, acest fapt fiind confirmat de un alt grup de cercetători care a studiat procesul de oxidare a ZrCuAl BMGg, ei au arătat că faza Al_2O_3 apare doar la un timp de menținere ridicat de 36 de ore și la o temperatură de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [229].

Dominanța ZrO_2 în amestecul de oxizi ar putea fi explicată prin energia de activare pentru difuzie în oxizii metalici.

Pentru oxidarea sticlei metalice de CuZr , studiile arată că energia de activare este de aproximativ 78 kJ/mol . Aceasta valoare fiind aproape de valoarea difuziei

oxigenului în ZrO_2 (86,9 kJ/mol), ceea ce sugerează că oxidarea materialelor metalice cu structura amorfă din familia Cu-Zr-Al în prima etapă ar putea fi controlată de difuzia oxigenului în ZrO_2 [231].

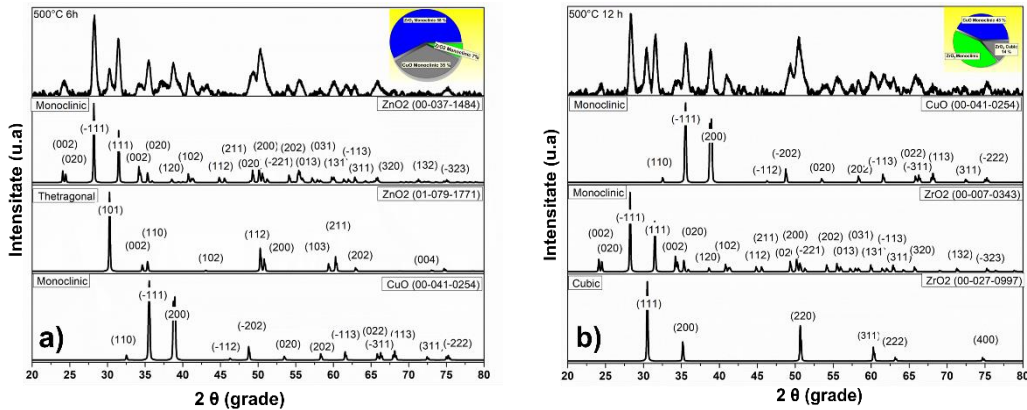


Figura 3.66. Spectrele de raze X și cuantificarea oxidilor metalici identificați, tratați termic la $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru: a) $t=6$ ore; b) $t=12$ ore

Pentru a determina dimensiunea medie a cristalitelor în probele de oxid mixt de Cu-Zr, am utilizat formula Debye-Scherrer [177]: $d = 0,89\lambda/\beta \cos \theta$. În această formulă, "d" reprezintă dimensiunea cristalitului, 0,89 este constanta lui Scherrer, λ este lungimea de undă a razelor X, θ este unghiul de difracție Bragg, iar β este lățimea completă la jumătatea maximă (FWHM) a vârfului de difracție (conform Tabelului 3.9).

Dimensiunea medie calculată a cristalitelor pentru probele tratate la $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 12 ore și 24 de ore este de 12,67 nm, respectiv 20,9 nm. Pentru probele tratate la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, dimensiunea medie a cristalitelor este de 14,7 nm și 16,48 nm pentru un timp de menținere de 6 ore și 12 ore. Această dimensiune mică a cristalitelor poate fi atribuită structurii amorphe a benzilor de CuZrAl.

Tabelul 3.9. Dimensiunea medie a cristalitelor.

| Probă | Dimensiunea medie a cristalitelor (nm) |
|-------------------|--|
| 300 °C 12h | 12.67 |
| 300 °C 24h | 20.9 |
| 500 °C 6h | 14.7 |
| 500 °C 12h | 16.48 |

Analiza morfologică a fost utilizată pentru a studia forma și structura suprafeței pulberii produse. Pentru a obține informații despre morfologia suprafeței, s-a utilizat microscopia electronică cu baleaj (SEM). Morfologiile rezultate în urma oxidării termice a benzilor amorphe pentru toate probele de oxid mixt la diferite temperaturi și timpi de menținere sunt prezentate în Figura 3.67 și Figura 3.68.

Morfologia suprafeței ZrO_2 prezintă o mulțime de structuri neuniforme, cu un număr semnificativ de pori și goluri. De asemenea, morfologia CuO și Cu_2O constă în aglomerări neuniforme. Figura 3.67 (a-b) reprezintă structura ZrO_2 - Cu_2O în diferite

proportii și morfologii. Odată cu creșterea temperaturii, apar structuri de ZrO_2-CuO , iar particulele se aglomerează în jurul unui substrat amorf (Figura 3.67a și 3.67b).

În Figura 3.67a, particulele de oxid sunt observate sub forma unor structuri de tip insulă pe suprafața substratului amorf, iar odată cu creșterea timpului de oxidare, aceste formațiuni de oxid apar pe întreaga suprafață a benzilor amorfe (Figura 3.67b). Pe măsură ce temperatura de oxidare termică crește (Figura 3.68a), particulele de oxid devin mai aglomerate, iar geometria cristalelor se modifică. De asemenea, odată cu creșterea timpului de oxidare, se observă apariția unei structuri asemănătoare solzilor de pește pe întreaga suprafață a substratului amorf, formând o structură de tip "core-shell" formată dintr-un înveliș oxidic exterior și un miez amorf[97].

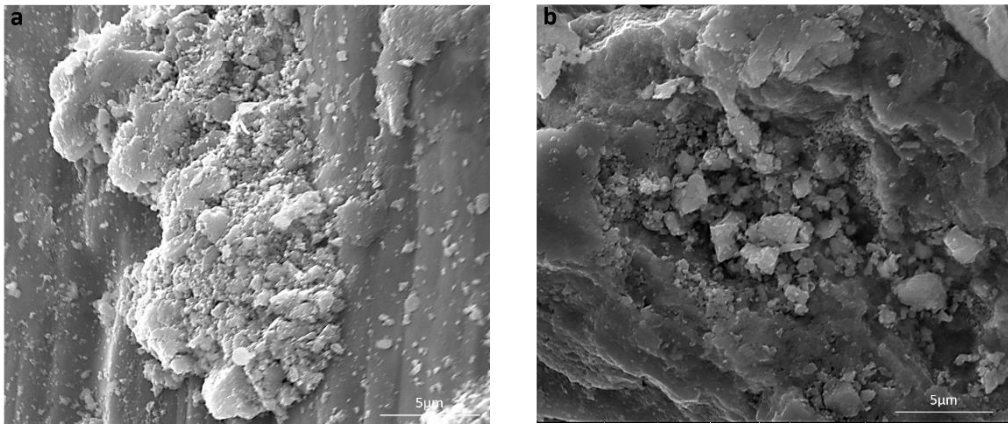


Figura 3.67. Morfologia oxidului mixt de Cu-Zr: a) abordare experimentală la 300 °C și timp de menținere de 12 ore; b) abordare experimentală la 300 °C și timp de menținere de 24 de ore.

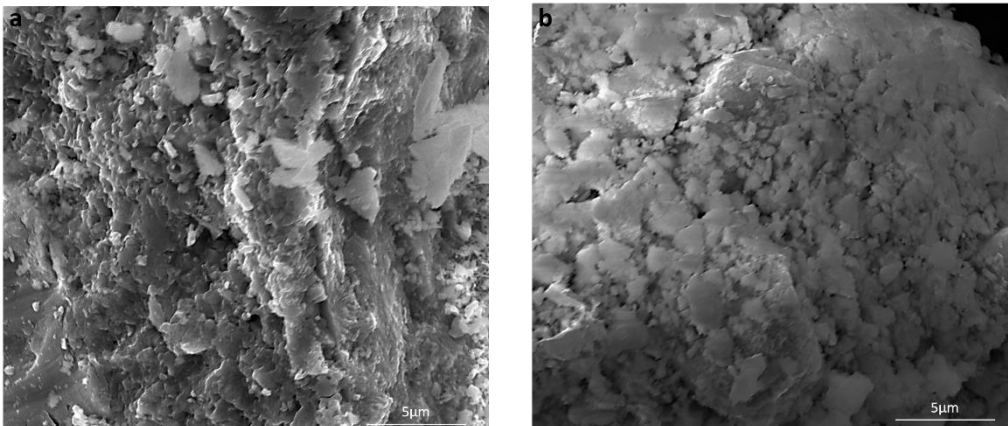


Figura 3.68. Morfologia oxidului de mixt de Cu-Zr: a) abordare experimentală la 500 °C și timp de menținere de 6 ore; b) abordare experimentală la 500 °C și timp de menținere de 12 de ore.

3.6.1.3. Studiul proprietăților optice ale materialelor sintetizate

Utilizând spectroscopia UV-vis cu reflectanță difuză prin măsurarea tranzițiilor d-d și benzilor de transfer de sarcină oxigen-metal s-au determinat spectrele de absorbție ale tuturor probelor de oxid mixt de Cu-Zr tratate la diferite temperaturi (Figura 3.69) prezintă o bandă de absorbție la 217 nm, care poate fi atribuită tranzițiilor inter-bande și slab coordonate ale $O_2^- \rightarrow Zr^{4+}$ la suprafață în ZrO_2 tetragonal și monoclinic. Această observație este în concordanță cu rezultatele obținute din difracția cu raze X.

De asemenea, caracteristica intensă de absorbție în intervalul 320-500 nm se datorează în principal transferului de sarcină $O_2^- \rightarrow Cu^{2+}$ și tranzițiilor d-d la speciile Cu-O-Cu și, respectiv, la CuO cristalin [232].

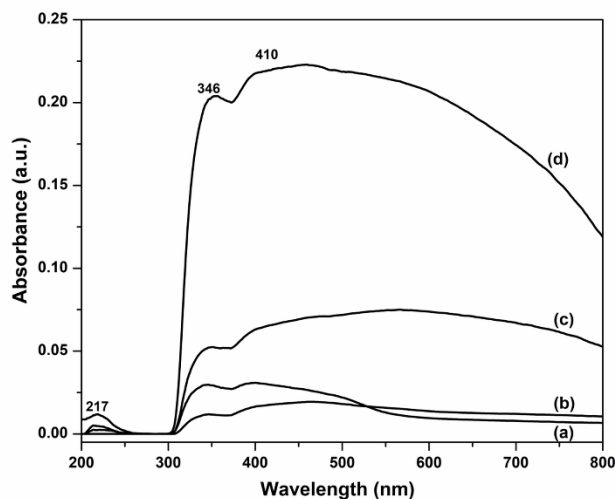


Figura 3.69. Spectrele de reflexie difuză UV-Vizibile ale probelor tratate la: a) 300°C/12h; b) 300°C/24h; c) 500°C/6h; d) 500°C/12h

Benzile interzise ale heterostructurilor ZrO_2/Cu_2O și ZrO_2/CuO au fost determinate, prin utilizarea ecuației $(ahm)^2 = A(hm E_g)$, unde hm reprezintă energia fotonului, a este coeficientul de absorbție, A este o constantă de proporționalitate, iar E_g reprezintă banda interzisă optică [233]. Prin extrapolare și ajustare liniară a datelor experimentale reprezentate grafic de $(ahm)^2$ în funcție de energia fotonului incident (hm) în apropierea marginii de absorbție, s-a obținut valoarea benzii optice interzise în intervalul 1,93–2,2 eV pentru probele tratate la 300°C și 1,39–1,42 eV pentru probele tratate la 500°C (Figura 3.70). Aceste valori corespund formării CuO și Cu_2O împreună cu ZrO_2 și sunt apropiate de cele raportate în studiile anterioare [234]. Valorile energetice scăzute ale probelor, în comparație cu cele ale ZrO_2 pur, s-ar putea datora formării unei stări localizate prin amestecarea orbitalilor Cu 2p și Zr 3p [235].

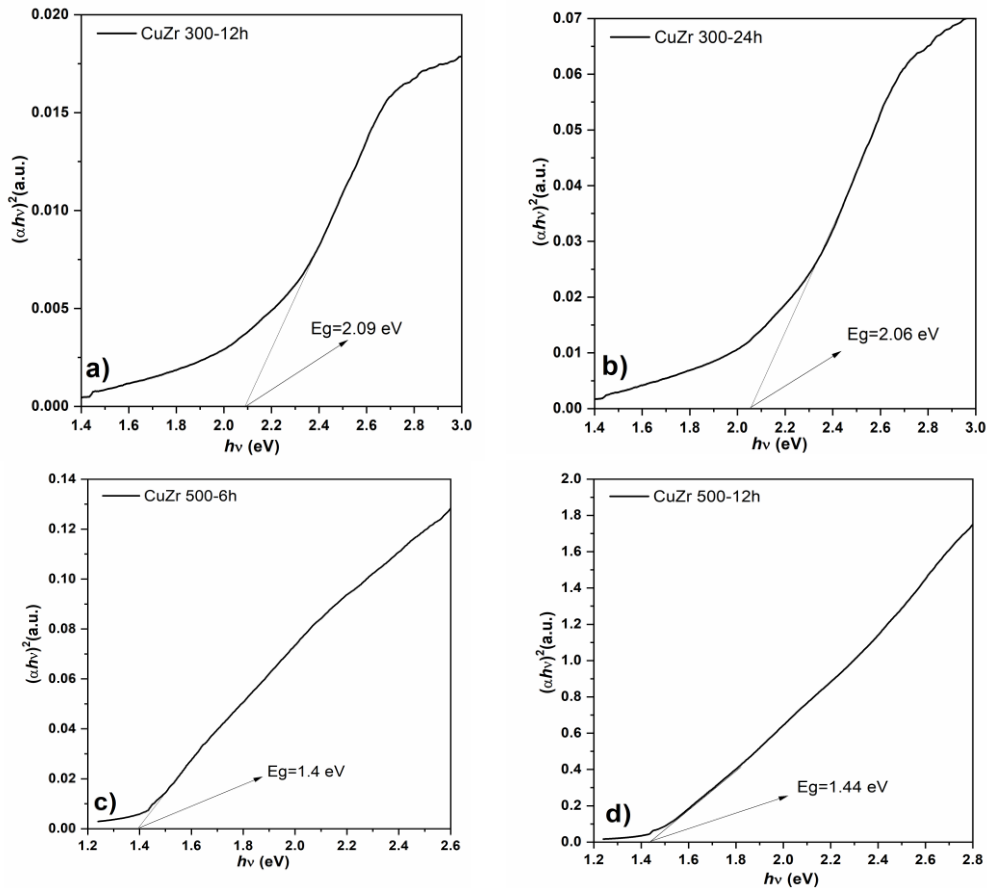


Figura 3.70. Valoarea benzilor energetice a probelor din programul experimental

3.6.2. Producerea de cupru nanoporos decorat cu nanostructuri oxidice sau de argint prin dealierea benzilor amorse

3.6.2.1. Sinteza materialelor nanoporoase decorate cu nanoparticule oxidice sau de argint

Aliajele ternare și cuaternare cu compozițiile nominale de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ și $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ elaborate sub formă unui aliaj primar apelând la procesul de topire cu arc. Elementele chimice utilizate Cu, Zr, Al și Ag, au fost de înaltă puritate (99,99%). Pentru a obține benzile amorse de Cu-Zr-Al și Cu-Zr-Al-Ag, cu compoziția chimică menționată, s-a apelat la procedeul "melt spinning", prin care aliajul primar a fost topit și solidificat rapid sub forma de benzi subțiri, cu o grosime de 25 μm și o lățime de 1,5 mm [236].

Procesul de dealiere a constat într-o primă etapă din introducerea benzilor într-o soluție apoasă de HF 0,5 M la temperatura camerei, timp de 24 de ore. După

tratamentul cu HF, benzile tratate au fost spălate cu apă distilată pentru a îndepărta orice urmă de soluție reziduală de HF și apoi au fost uscate la o temperatură de 50 °C, timp de 1 oră. O reprezentare schematică a procesului de dealiere este prezentată în Figura 3.71.

Pentru formarea NPC (structură poroasă controlată) în timpul procesului de dealiere a benzilor amorfe de CuZrAl, au fost urmate următoarele etape:

- Formarea unui strat de oxid de cupru.
- Dizolvarea selectivă a atomilor de Zr și Al.
- Difuzia atomilor de Cu.
- Rearanjarea atomilor de Cu și formarea porilor.
- Formarea de Cu_2O ca rezultat al absorbției de oxigen.

În cazul benzilor amorfe de CuZrAlAg, procesul de dealiere diferă prin difuzia și rearanjarea atomilor de Cu și Ag. În plus, conținutul de Ag poate scădea, iar absorbția de oxigen poate fi redusă la suprafață[86].

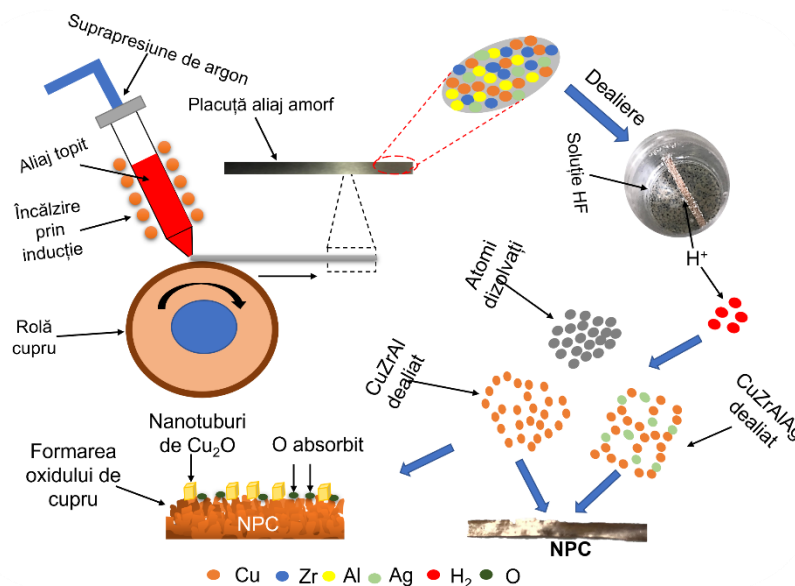


Figura 3.71. Ilustrarea procesului de sinteză a NPC/Ag și NPC/ Cu_2O prin procesul de dealiere

Pentru a evalua comportamentul termic al aliajelor metalice cu structură amorfă pe bază de Cu, s-a efectuat analiza calorimetrică diferențială (DSC). Figura 3.72 prezintă curbele DSC obținute pentru aliajele amorfă utilizate în programul experimental de dealiere, cu aceeași viteză de încălzire (20 K/min). Parametrii curbelor sunt prezentate în Tabelul 3.10, iar valorile pentru aliajele de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ și $\text{Cu}_{58.7}\text{Zr}_{36.3}\text{Al}_5$ raportate în literatură sunt incluse în comparație[237, 238]. Prin comparație, se poate observa că aliajele cu Ag în compoziție au valori mai mari, dar nu într-o măsură semnificativă.

Valorile mai mari ale temperaturilor caracteristice obținute pentru benzile amorfă pe bază de Cu indică o bună capacitate de formare a structurilor amorfe (GFA). Regiunea lichidă suprarăcită (DT_x) este calculată utilizând ecuația (1), temperatura

redusă de tranziție sticloasă (T_g) este determinată prin ecuația (2), iar parametrul γ este obținut prin ecuația (3). Astfel, adăugarea Ag în aliaj are avantajul de a crește temperatura de tranziție într-o măsură mai mare și de a slăbi energia de interacțiune între elementele chimice din compoziție. Temperatura de tranziție sticloasă (T_g) a fost determinată utilizând software-ul de analiză termică NETZSCH Proteus, în care a fost selectată caracteristica de tranziție amorfă pentru a determina temperatura T_g . În cadrul acestei caracteristici, T_g este reprezentată ca o linie intermediară între tangenta stângă și tangenta dreaptă ale liniei de bază.

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (3.23)$$

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_1} \quad (3.24)$$

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g - T_1} \quad (3.25)$$

Datorită temperaturii ridicate de tranziție sticloasă (T_g) a aliajelor amorge pe bază de Cu, situată în jurul valorii de 400 °C, probele pot menține structura lor amorfă la temperatura camerei. Acest aspect este confirmat de spectrele XRD prezentate în Figura 3.73 pentru benzile produse, care evidențiază prezența unei structuri amorge în aliajele respective.

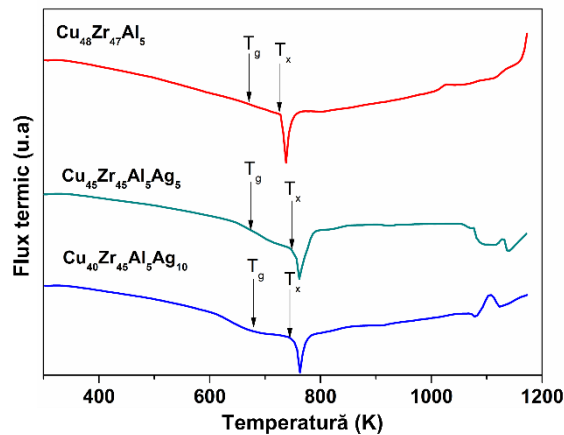


Figura 3.72. Curbele DSC pentru benzile amorge pe bază de cupru

Tabelul 3.10. Parametrii DSC ale benzilor amorge.

| Aliaj | T _g K | T _x K | T ₁ K | ΔT _x K | T _{rg} | γ | Ref. |
|--|------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|-------|-------------------------|
| Cu₅₀Zr₅₀ | 676 | 721 | 1226 | 45 | 0.55 | 0.379 | [237] |
| Cu_{58.7}Zr_{36.3}Al₅ | 748 | 803 | 1179 | 55 | 0.634 | 0.416 | [238] |
| Cu₄₈Zr₄₇Al₅ | 670 | 727 | 1143 | 56 | 0.602 | 0.406 | Experimentările proprii |
| Cu₄₅Zr₄₅Al₅Ag₅ | 676 | 747 | 1188 | 85 | 0.5792 | 0.412 | Experimentările proprii |
| Cu₄₀Zr₄₅Al₅Ag₁₀ | 682 | 749 | 1131 | 70 | 0.484 | 0.381 | Experimentările proprii |

Fiecare curbă DSC prezintă multiple vârfuri exoterme de cristalizare, indicând că benzile amorse trec prin două sau mai multe fenomene exoterme distincte. Cu toate acestea, se observă că aliajele care conțin Ag în compoziția lor chimică prezintă vârfuri de cristalizare deplasate către valori mai mari ale temperaturii. În plus, se poate observa o transformare vitroasă evidentă înainte de apariția vârfului de cristalizare.

3.6.2.2. Caracterizarea structurală și morfologică

Spectrele XRD ale benzilor produse și dealiate sunt reprezentate în Figura 3.73. Apariția unui vârf lățit de difracție în spectrele XRD ale benzilor produse, în intervalul unghiului 2θ cuprins între 35° și 45° , indică prezența unei structuri amorse în aliajele pe bază de cupru. Pentru toate probele de benzi dealiate în soluție de acid fluorhidric 0,5 M, apar vârfuri de difracție specifice cuprului metalic (111), (200) și (220), cu structură cubică (card JCPDS Nr. 00-001-1241).

Datorită perioadei lungi de timp în care benzile au fost menținute în soluția de HF folosită în procesul de dealiere, s-a favorizat reacția între NPC și oxigen. În probele $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ și $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ s-au identificat faze cristaline de Cu_2O . Vârful la $2\theta = 36,67^\circ$ a fost atribuit formării oxidului de cupru (I) (Cu_2O), cu structură cubică și orientare preferențială pe planul cristalografic (111) (card JCPDS Nr. 00-005-0667). În probele $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ și $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ apar vârfuri de difracție cubice pentru argint în probele dealiate, pe planurile (111), (200) și (220) pentru primul aliaj și cu un plan suplimentar (311) (card JCPDS nr.01-087) în al doilea aliaj.

În probele dealiate care conțin argint, nu s-a identificat o soluție solidă suprasaturată de $\text{Ag}(\text{Cu})$, însă s-a format un precipitat de argint pe suprafața ligamentului în timpul procesului de dealiere. Acest fenomen este probabil rezultatul distribuției neuniforme a cuprului și argintului în aliaj. În timpul procesului de dealiere, atomii de aluminiu și zirconiu consumă o cantitate semnificativă de ioni de hidrogen din soluția de HF, generând bule de hidrogen gazos, ceea ce poate crește pH-ul soluției. Formarea de Cu_2O poate fi considerată o dovadă directă a creșterii pH-ului soluției de HF[239].

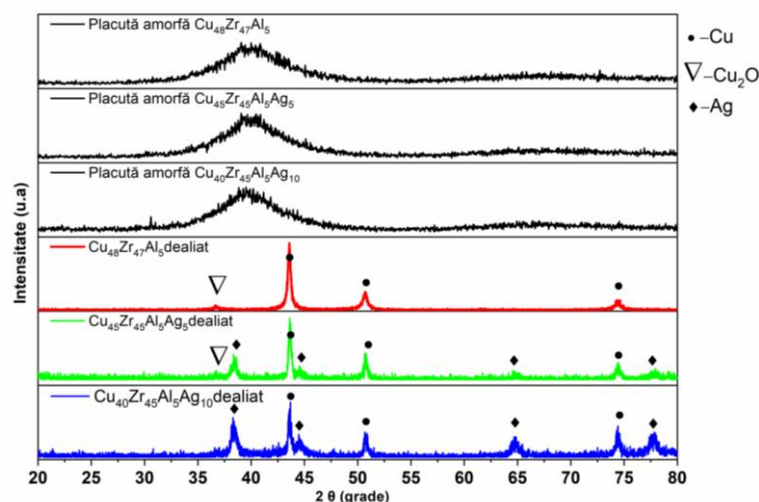


Figura 3.73. Spectrele de difracție ale aliajelor amorse de bază de Cu și probelor tratate în soluție HF 0,5M

Dimensiunea medie a cristalitelor pentru probele de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ și $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ dealiat a fost calculată folosind formula Debye-Scherrer[177]:

$$d = \frac{0,8\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.27)$$

unde „d” este dimensiunea cristalitelor, 0,89 este constanta lui Scherrer, λ lungimea de undă a razelor X, θ unghiul de difracție Bragg și β lățimea completă la jumătatea maximului (FWHM) a vârfului de difracție. Poziția și valoarea FWHM au fost extrase prin tehnica de fitare a profilului fiecărui vârf individual în spectrul de difracție folosind software-ul X'Pert HighScore Plus.

Analizând rezultatele prezentate în Tabelul 3.11, se remarcă că există o evoluție liniară a mărimii cristalitelor de cupru odată cu creșterea conținutului de argint în aliaj. S-a constatat că o creștere a mărimii cristalitelor de cupru este însoțită de o scădere a dimensiunii cristalitelor de argint. Dimensiunea mică a cristalitelor poate fi atribuită structurii amorfe inițiale a benzilor pe bază de cupru înainte de procesul de dealiere. În plus, scăderea dimensiunii porilor în aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ poate fi explicată prin creșterea dimensiunii cristalitelor de cupru, ceea ce duce la o reducere a spațiului dintre structurile porilor deschiși.

Tabelul 3.11. Dimensiunea medie a cristalitelor

| Probă | Dimensiunea medie a cristalitelor (nm) | | |
|---|--|-----------------------|------|
| | Cu | Cu_2O | Ag |
| $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ | 27.8 | 33.4 | |
| $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ | 32.9 | | 17.4 |
| $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ | 38.3 | | 13.7 |

Figura 3.74 prezintă morfologia benzilor amorfe înainte de procesul de dealiere. Se apreciază că există o oarecare uniformitate în morfologie odată cu adăugarea de argint în aliaj. Această adiție de argint poate contribui la reducerea suprafeței de contact dintre benzile amorfe și acid, ceea ce poate duce la diferențe în morfologia porilor, în special în cazul probelor care conțin argint în compoziție.

În figurile 3.75, 3.76 și 3.77 se prezintă morfologia suprafeței benzilor amorfe pe bază de cupru dealiate în soluție de acid fluorhidric (HF) 0,5 M, menținute la temperatura camerei pentru o perioadă lungă de 24 de ore. Mărimea porilor a fost determinată din imaginile SEM utilizând software-ul ImageJ și a fost definită ca distanța dintre particule. Din morfologia suprafeței benzilor amorfe dealiate ale aliajului $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ (Figura 3.75), se observă că acestea prezintă o structură cu pori deschiși, cu o scală de lungime cuprinsă între 50 și 500 nm.

În plus, nanoparticulele de oxid de cupru II (Cu_2O) decorate pe suprafața cuprului nanoporos (NPC) au fost obținute utilizând o metodă de dealiere într-o soluție corozivă bogată în oxigen[240]. Procesul de dealiere a condus la formarea de cupru nanoporos tridimensional (3D), iar o parte din cuprul de pe suprafața NPC a reacționat cu oxigenul dizolvat, rezultând formarea nanoparticulelor de Cu_2O [241]. Reacția între cuprul nanoporos și oxigen, împreună cu timpul lung de menținere în procesul de dealiere, au permis formarea Cu_2O pe suprafața NPC.

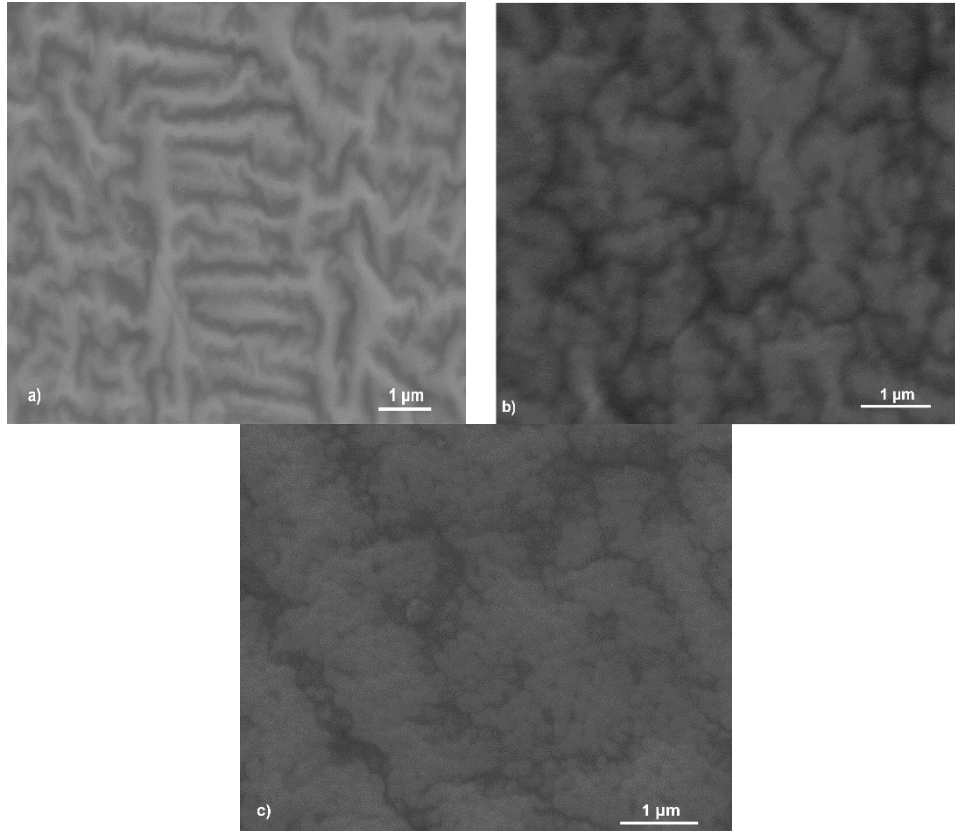


Figura 3.74. Imagini SEM ale benzilor amorfe înainte de procesul de dealiere; a) pentru aliajul de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, b) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$, c) $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$

NPC cu nanocuburi de Cu_2O prezintă proprietăți electrochimice îmbunătățite datorită suprafeței specifice crescute a oxidului de cupru de pe suprafață. Această configurație poate oferi o performanță superioară în aplicații electrochimice.

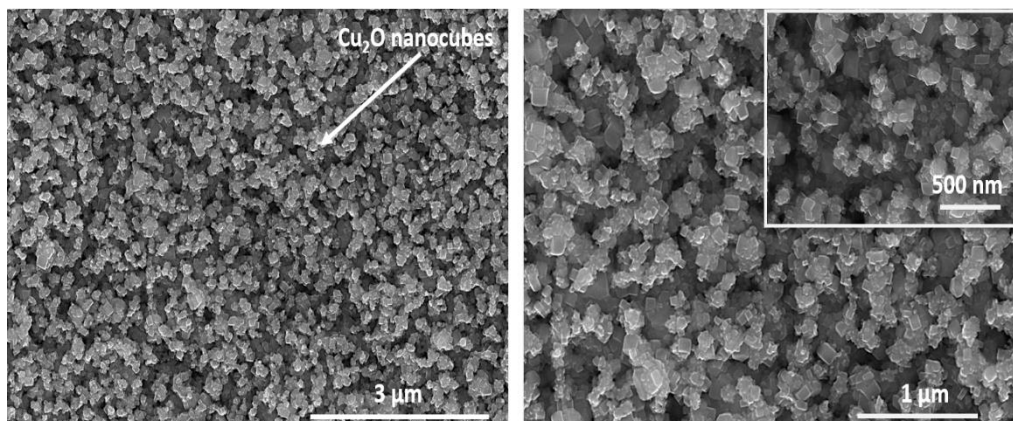


Figura 3.75. Imaginile SEM ale probei dealiate din aliajul $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$

Figura 3.76 ilustrează morfologia suprafeței benzilor amorfe din aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ dealiate într-o soluție de acid fluorhidric (HF) cu o concentrație de 0,5M, evidențiind formarea continuă și uniformă a unei structuri nanoporoase. De asemenea, este important de menționat că dimensiunea porilor scade odată cu adăugarea de Ag în aliajul amorf, deoarece prezența de cantități mari de elemente nobile determină o diminuare a difuzivității totale a atomilor [242]. Astfel, se obține o structură cu pori deschiși în benzile dealiate, cu o gamă extinsă de dimensiuni cuprinse între 10 și 500 nm.

În plus particulele de Ag (marcate cu săgeți) precipită pe suprafața ligamentului în timpul procesului de dealiere, indicând faptul că atomii de Cu și Ag nu formează o soluție solidă omogenă în acest context. Acest fenomen poate fi atribuit proporțiilor neuniforme și omogenității chimice diferite dintre Cu și Ag în aliajul amorf [86].

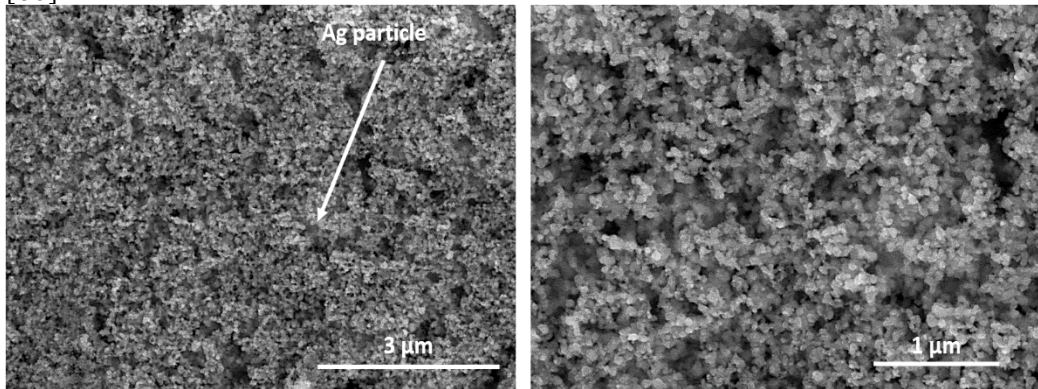


Figura 3.76. Imaginile SEM ale probei dealiate din aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$

În timpul procesului de dealiere, formarea compozitului NPC/Ag aduce îmbunătățiri atât proprietăților electrice, cât și celor catalitice. Prezența Ag în componența acestuia are un efect inhibitor asupra formării de oxizi la suprafață.

Figura 3.77 prezintă morfologia suprafeței benzilor amorfe dealiate din aliajul $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ într-o soluție de acid fluorhidric (HF) cu o concentrație de 0,5M. Conținutul crescut de Ag în aliaj și prezența unui număr mai mare de elemente nobile determină o difuzivitate scăzută a atomilor, ceea ce duce la o inhibare semnificativă a formării porilor interconectați. Se observă că nu se formează pori interconectați, ci apar cratere cu dimensiuni cuprinse între 50 nm și 3 μm. Acest lucru demonstrează că concentrația de Ag facilitează creșterea proprietăților generale de rezistență la coroziune ale aliajelor amorfe, acționând ca o barieră împotriva procesului de coroziune și opunându-se extinderii procesului de dealiere.

În figura 3.78 se prezintă spectrele tipice EDX care confirmă prezența atomilor de Cu și Ag în probele analizate. Semnalele corespunzătoare elementului de carbon sunt datorate benzii de carbon utilizată pentru fixarea probei, în timp ce elementul oxigen este prezent ca rezultat al difuziei oxigenului în timpul procesului de dealiere și oxidarea naturală a benzilor poroase [243].

În Figura 3.78a, se observă că aliajul $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ după procesul de dealiere conține doar atomi de cupru, confirmând astfel sinteza benzilor nanoporoase de cupru. În plus, în Figura 3.78b apare un compozit NPC/Ag, unde se evidențiază dizolvarea completă a atomilor de Zr și Al. În Figura 3.78c se deduce că, odată cu creșterea conținutului de Ag în aliajele amorfe sub formă de benzi, se previne

dizolvarea completă a elementelor mai puțin nobile. Această observație este confirmată de identificarea atomilor de Zr în stare amorfă în spectrul EDX.

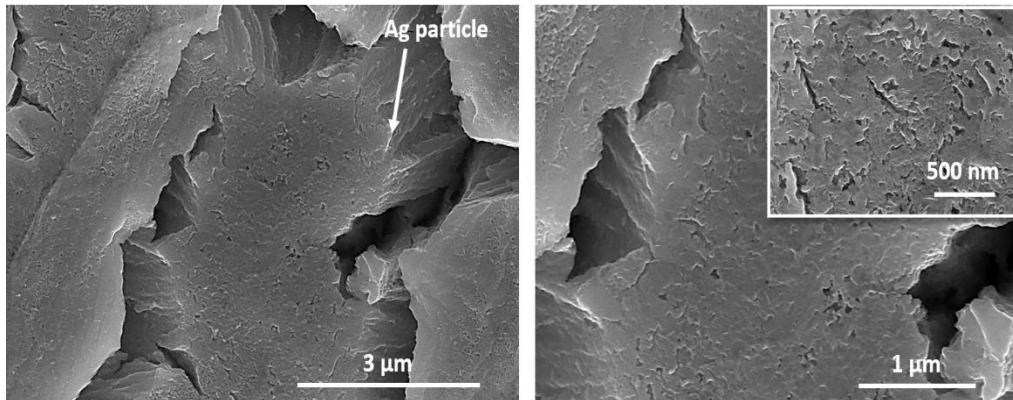


Figura 3.77. Imaginile SEM ale probei dealiate din aliajul $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$

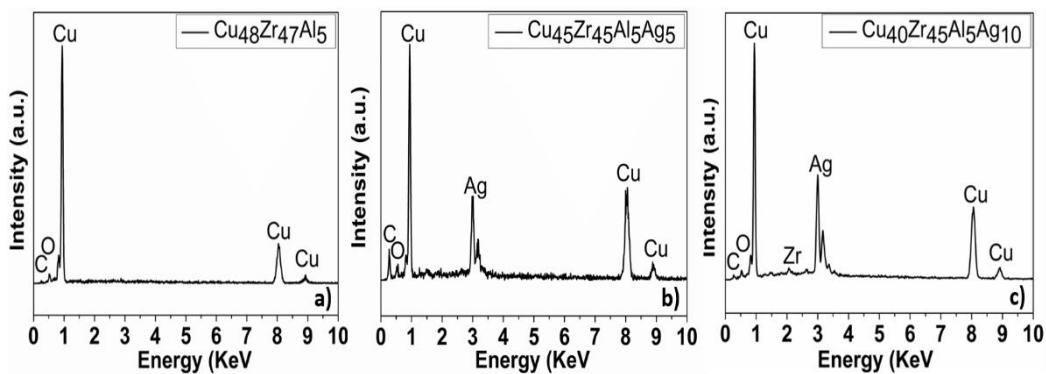


Figura 3.78. Spectrele EDX ale benzilor dealiate: a) aliaj $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, b) aliaj $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ și c) aliaj $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$

3.6.3. Producerea de oxizi de cupru nanoporosi prin dealiere și oxidare termică a benzilor amorse de Cu-Zr-Al

3.6.3.1. Sinteza materialelor nanoporoase decorate cu nanoparticule oxidice

Pentru a obține un aliaj amorfizabil cu compoziția nominală de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$, s-a folosit procesul de topire cu arc pentru a obține o amestecătură omogenă de Cu pur (99,99%), Zr pur (99,9%) și Al (99,9%) într-o atmosferă de argon. Metoda "melt spinning" a fost utilizată pentru a produce benzile amorse de Cu-Zr-Al. Aceste benzi au o grosime de 20 μm și o lățime de 2 mm.

Procesul de dealiere a fost realizat într-o soluție de acid fluorhidric (HF) cu concentrație de 0,5 M, sub imersie liberă, la temperatura camerei, pentru o perioadă de reacție de 2 ore. După coroziune, benzile au fost clătite cu apă distilată pentru a îndepărta orice reziduuri de soluție de HF.

Oxidarea termică a benzilor nanoporoase pregătite a fost efectuată la 500 °C, timp de 6, 12 și 24 de ore, într-o atmosferă de aer. Viteza de încălzire de 10°C/min a

fost menținută până la atingerea temperaturilor de oxidare. Procesul de obținere a nanostructurilor oxidice pe suprafața cuprului nanoporos este prezentat în figura 3.79.

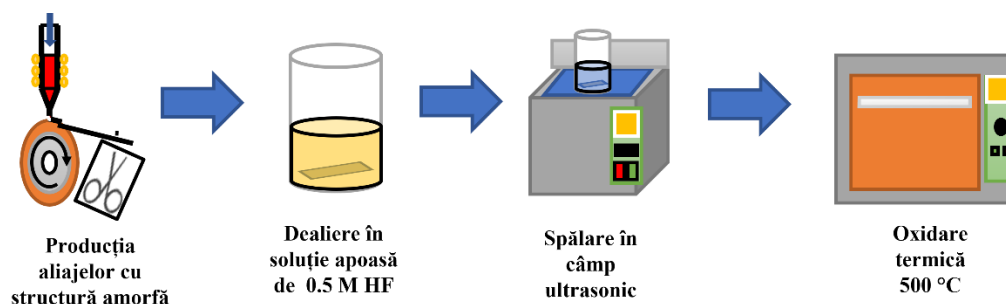


Figura 3.79. Ilustrație a procesului de obținere a NPC și nanoparticule de oxid nanoporos

3.6.3.2. Caracterizare structurală și morfologică

Spectrele XRD (difracția razelor X) ale benzilor amorfe dealiate sunt prezentate în Figura 3.80a. După procesul de dealiere, elementele electrochimice cele mai active (Zr și Al) au fost îndepărtate selectiv. Materialul solid este compus în principal din Cu având o structură cubică cu fețe centrate (fcc) (card JCPDS nr. 00-004-0836) și Cu_2O cu o structură cubică (card JCPDS nr. 01-078-2076). Prezența nanoparticulelor de Cu_2O pe substratul NPC probabil rezultă din faptul că metoda de dealiere a fost efectuată într-o soluție corozivă bogată în oxigen, ceea ce determină reacția atomilor de cupru din NPC cu oxigenul dizolvat și formarea nanoparticulelor de Cu_2O [241].

În Figura 3.80b sunt prezentate modelele XRD ale materialului 3D-NP-CuO sintetizat după oxidarea termică. Datorită suprafeței specifice mari a benzilor de cupru nanoporos după oxidarea termică, atomii de cupru reacționează cu oxigenul din atmosferă, iar proba devine predominant compusă din CuO monoclinic (card JCPDS Nr. 00-005-0661) pentru toate parametrii de oxidare termică.

Pe baza rezultatelor XRD și conform datelor din literatură, se poate concluziona că procesul de formare a nanoparticulelor și nanofirelor de CuO produse include două etape de reacție[244]:



Figura 3.81 ilustrează morfologia suprafeței benzilor amorfe de Cu-Zr-Al dealiate într-o soluție de HF cu concentrație de 0,5 M la temperatura camerei și un timp de menținere de 2 ore. Mărimea porilor a fost determinată din imagini SEM utilizând software-ul ImageJ și a fost definită ca distanța dintre ligamentele/particulele vizibile. Panglica amorfă $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ dealiată prezintă o structură nanoporoasă bicontinuuă 3D, cu ligamente având o lungime medie de aproximativ 26,75 nm. Această structură rezultă din rearanjarea atomilor de cupru după îndepărtarea zirconului și aluminului. Cu toate acestea, structura Cu_2O prezentată în spectrul XRD (Figura 3.80a) nu este evidentă în mod clar în imaginea SEM (Figura 3.81), posibil din cauza dimensiunii nanometrice a particulelor de Cu_2O .

În Figurile 3.81b, c și d sunt prezentate probele cu diferite morfologii de suprafață, obținute prin procesul de oxidare termică.

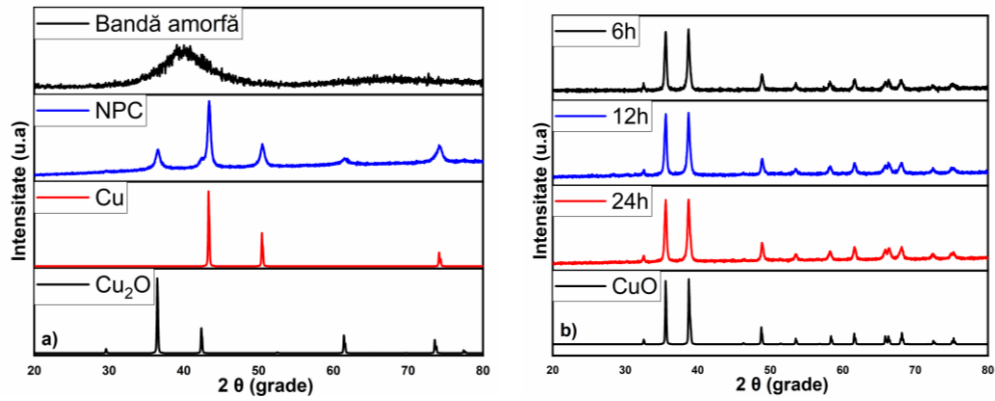


Figura 3.80. Spectrele XRD al benzilor amorfe pe bază de cupru (a) cupru nanoporos și (b) material 3D-NP-CuO

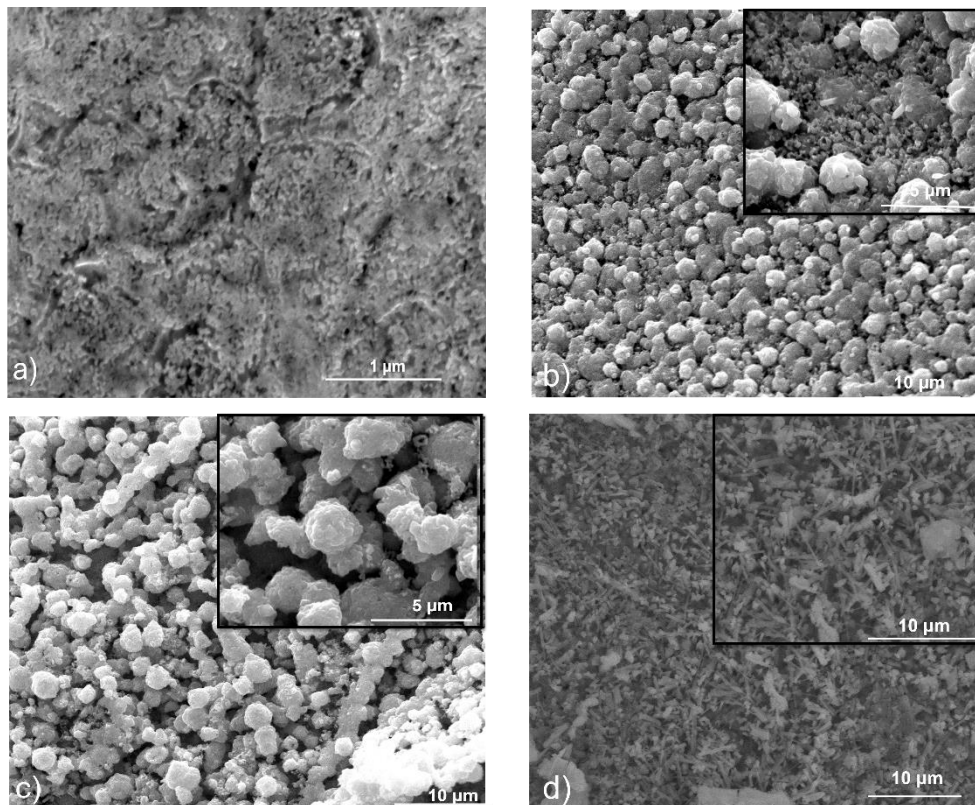


Figura 3.81. Morfologiile SEM ale probelor NPC și NP-CuO pentru (a) NPC; (b) NP-CuO obținut la 500 ° C pentru un timp de menținere de 6 ore; (c) NP-CuO obținut la 500 ° C pentru un timp de menținere de 12 ore; (d) NP-CuO obținut la 500 ° C pentru un timp de menținere de 24 ore.

Figura 3.81b prezintă imagini SEM ale probelor obținute prin oxidare termică la 500 °C pentru un timp de menținere de 6 ore. Se poate observa că materialul sintetizat CuO, cu structură monoclinică, prezintă o rețea tridimensională interconectată de sfere distribuite uniform, compusă din nanoroduri aglomerate. Aceste nanoparticule de oxid de cupru 3D prezintă o structură poroasă care imită șablonul NPC[245].

În interiorul imaginii 3.81b, se poate observa că sferile mai mari sunt formate pe un substrat tridimensional compus din nanoroduri mai mici interconectate și nanosfere mult mai mici. Lungimea medie a sferelor de suprafață este de 1,63 μm, iar distanța medie dintre ele este de aproximativ 505 nm. Distanța dintre substraturile tridimensionale este de aproximativ 152 nm. Figura 3.81c prezintă imaginea SEM a probei obținute la un timp de menținere de 12 ore. Sferile 3D interconectate ale materialului CuO prezintă o creștere a oxidării suprafeței și a porozității, iar sferile mai mari au în medie 160 μm, iar distanța medie dintre particule este de 936 nm. În Figura 3.81d, datorită creșterii timpului de menținere la 24 de ore pe suprafața materialului 3D CuO, creșterea in situ a nanofirelor de CuO continuă, având o lungime medie de 196 nm. Aceste nanofire sunt distribuite aleatoriu pe suprafața 3D a CuO, crescând și mai mult raportul suprafață-volum.

Spectrele tipice EDX prezentate în Figura 3.82 confirmă dealierea completă a atomilor de Zr și Al din benzile amorfe. În Figura 3.82a, prezența oxigenului în spectrul EDX este rezultatul difuziei oxigenului din procesul de dealiere și oxidarea naturală a benzilor nanoporoase. Figurile 3.82 b, c și d prezintă creșterea conținutului de oxigen după oxidarea termică, iar prezența unică a elementului metalic (Cu). În special, în Figura 3.82d, se observă o creștere a intensității atomului de O datorată nanofirelor de oxid de cupru (NP-CuO) de pe suprafața. Analiza EDX confirmă rezultatele XRD prezentate în Figura 3.81, unde se arată că după procesul de dealiere, doar elementul de Cu este prezent, demonstrând că fazele de Zr în stare amorfă nu sunt identificate.

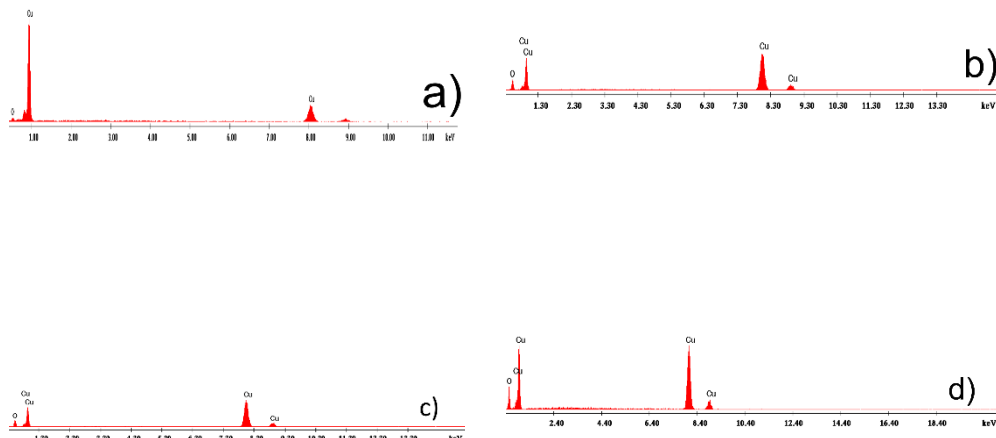


Figura 3.82. Spectrul EDX al probelor NPC și NP-CuO pentru (a) NPC; (b) NP-CuO obținut la 500 °C timp de 6 ore de menținere; (c) NP-CuO obținut la 500 °C timp de 12 ore de menținere; (d) NP-CuO obținut la 500 °C timp de 24 de ore.

3.6.3.3. Studiul proprietăților optice ale NP-CuO

Spectrele de absorbție UV-vis ale NP-CuO sintetizat sunt prezentate în Figura 3.83a. Aceste spectre de absorbție indică o absorbție puternică atât în regiunea vizibilă, cât și în regiunea UV, ceea ce poate fi atribuit structurii nanoporoase a oxidului[246]. Intervalul benzilor optice al materialului NP-CuO a fost determinat folosind metoda grafică Tauc, care se bazează pe următoarea ecuație[195]:

$$ahm = A (h\nu - E_g) n \quad (3.30)$$

unde a este coeficientul de absorbție, $h\nu$ este energia fotonului, A este o constantă de proporționalitate, iar E_g este intervalul de bandă optică.

Studiile anterioare asupra semiconductorilor de tip p CuO au raportat intervale de bandă optică cuprinse între 1,3 și 2,1 eV[247]. În cadrul cercetării noastre (figura 3.83b), s-a obținut rezultate care indică existența unei energii de bandă interzisă largă (bandgap) la 3,68 eV pentru proba NP-CuO cu nanofire pe suprafață. Pentru probele oxidate timp de 6 și, respectiv, 12 ore, s-au observat valorile benzii interzise de 3,58 și, respectiv, 3,30 eV. În cazul probei sintetizate timp de 24 de ore, s-a constatat o ușoară creștere a valorii benzii interzise, ceea ce poate fi atribuit prezenței unei structuri unidimensionale pe suprafața NP-CuO. Rezultatele obținute indică o schimbare absorbției materialului către culoarea albastru din spectru de absorbție. Aceasta schimbare poate fi atribuită reducerii dimensiunii particulelor cat și a nanoporilor din material, fiind raportată în literatura de specialitate pentru punctele cuantice de CuO, datorită efectelor de izolare cuantică[248, 249].

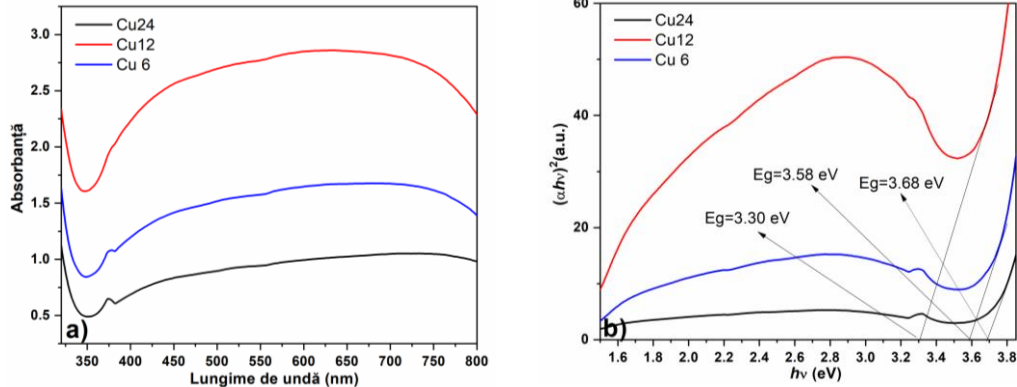


Figura 3.83. (a) Spectrele de absorbție (b) Valorile „band-gap” ale probelor sintetizate la diferite temperaturi

3.6.4. Concluzii

Oxidarea termică a benzilor amorse permite obținerea de oxizi metalici heterostructurați cu un cost de producție scăzut, evitând utilizarea de compuși chimici periculoși și producția de produse secundare poluante, cum ar fi gazele de eșapament și poluanții chimici. Această abordare poate fi extinsă la alte aliaje metalice amorse pentru a sintetiza oxizi micști nanostructurați. Spectrele de absorbție ale probelor de oxid mixt de Cu-Zr tratate la diferite temperaturi prezintă o bandă de absorbție la 217 nm și o caracteristică de absorbție intensă în regiunea 320-500 nm, sugerând o

posibilă activitate fotocatalitică îmbunătățită și o extindere a lungimii de undă de absorbție de la UV la regiunea luminii vizibile.

Prin utilizarea unei metode relativ simple, procesul de dealiere chimică într-o soluție apoasă de 0,5 M HF a permis obținerea cu succes a cuprului nanoporos decorat cu nanocuburi de Cu_2O și nanoparticule de Ag. În studiul realizat, au fost sintetizate structuri nanoporoase cu pori de dimensiuni variabile între 50 și 500 nm pentru aliajul $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ și între 10 și 500 nm pentru aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$. Cu un conținut ridicat de Ag, aliajul $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ nu formează o rețea interconectată de pori, ci rezultă cratere cu dimensiuni între 50 nm și 3 μm . Formarea nanocuburilor de oxid de cupru în timpul procesului de dealiere are un impact pozitiv în aplicațiile electrochimice datorită proprietăților lor semiconductoare. Adăugarea de Ag în aliaj conduce la o evoluție liniară a mărimii cristalitelor de Cu, iar creșterea dimensiunii cristalitelor de Cu în aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ poate duce la o reducere a spațiului dintre pori și implicit la o scădere a dimensiunii totale a porilor.

Dealiera și oxidarea termică a benzilor amorfe sunt abordări interesante pentru obținerea rețelelor 3D de nanoparticule de CuO (NP-CuO) cu morfologii variate și cost de producție redus. Spectrele de absorbție ale probelor de NP-CuO prezintă o bandă largă de absorbție în regiunea 350-800 nm și un raport suprafață-volum ridicat, ceea ce poate conduce la o activitate fotocatalitică îmbunătățită pentru remedierea mediului. NP-CuO ar putea fi utilizat ca un recoltor ideal al radiației solare datorită spectrelor sale de absorbție extinse. În plus, prin prelungirea timpului de menținere la 24 de ore, nanofirele unidimensionale sunt sintetizate cu succes pe suprafața NP-CuO. Un aspect semnificativ al acestei lucrări este raportarea unei valori mari a benzii de energie în intervalul de 3,30 eV și 3,68 eV pentru nanoparticulele de CuO obținute prin dealiera și oxidarea termică a benzilor amorfe, ceea ce reprezintă o premieră.

CAPITOLUL 4. CONCLUZII GENERALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

4.1. Concluzii generale

Cercetarea propusă se concentrează pe identificarea și dezvoltarea proceselor nanotehnologice necesare pentru a depune, crește și procesa în mod eficient, din punct de vedere economic, materialele nanostructurate pe bază de TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CuMnO_2 și NPC, NPC/oxid, scopul principal fiind de obținere de materiale cu proprietăți morfo-structurale, optice și electrice care să poată fi integrate în dispozitive de detecție bazate pe heterojuncțiuni oxidice de tip n/p.

În acest context s-a urmărit realizarea unei analize fizico-chimice avansate și caracterizarea proprietăților straturilor semiconductoare oxidice, atât înainte, cât și după procesare precum și identificarea și înțelegerea mecanismelor la interfețe care permit funcționarea acestor dispozitive heterojuncționale în detectarea CO_2 și a radiației UV. În baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii:

Dezvoltarea de heterojuncțiuni Au/n-TiO₂/p-CuMnO₂

- S-a reușit obținerea și caracterizarea, pentru prima dată de heterojuncțiuni de tip n-TiO₂/p-CuMnO₂ folosind un substrat conductor de aur, evidențiind astfel potențialul și oportunitățile oferite de această heterojuncțiune pentru cercetările viitoare.
- Materialele de tip n-TiO₂ și p-CuMnO₂ au fost sintetizate prin metode sol-gel și, respectiv, prin co-precipitare asistată cu ultrasunete. Aceste materiale au fost caracterizate din punct de vedere morfostructural, atât în forma de pulberi, cât și sub forma de filme subțiri.
- Pentru a determina tipul de conducție și potențialul de bandă, am utilizat analiza Mott-Schottky, care a evidențiat un potențial de bandă "flat band" pentru TiO₂ de -0,28 V și pentru CuMnO₂ de 0,98 V. De asemenea, s-a demonstrat electrochimic formarea heterojuncțiunii "n-p" TiO₂-CuMnO₂.
- Prin măsurarea curent-tensiune, s-a confirmat formarea joncțiunii între n-TiO₂/p-CuMnO₂, observând o tensiune de pornire scăzută de 0,2 V.

Dezvoltarea de senzori de UV cu autoalimentare pe bază de heterojuncțiuni FTO/n-TiO₂/p-CuMnO₂

- Pentru prima dată, s-a obținut un fotodetector auto-alimentat și transparent utilizând heterojuncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe un substrat FTO.
- Materialele de tip n-TiO₂ și p-CuMnO₂ au fost sintetizate prin metode hidrotermale în câmp de microunde și au fost caracterizate morfostructural, atât în forma de pulberi, cât și sub forma de filme subțiri.

- Prin analiza UV-VIS, s-a cuantificat transparența dispozitivului la peste 40% în domeniul vizibil, evidențiind astfel viabilitatea de integrare în senzori de tip fereastră inteligentă.
- Prin analiza I-T, s-a caracterizat heterojoncțiunea în condiții de întuneric și sub iluminare UV, observând o modificare semnificativă a performanțelor electrice după iluminarea UV.
- Analiza I-T în condiții de întuneric și iluminare UV a demonstrat că dispozitivul bazat pe joncțiunea n-p funcționează fără a fi necesară o tensiune externă.
- Dispozitivul prezintă un raport excelent ON/OFF la o polarizare de 0 V, de aproximativ 48,3, mult mai mare decât cel obținut la o polarizare de 1 V, care este de aproximativ 1,4.
- S-a constatat că, la o polarizare de 0 V, viteza de răspuns și de recuperare sunt îmbunătățite, cu un timp de răspuns de 7,3 s și un timp de recuperare de 0,4 s, în timp ce, în modul de polarizare de 1 V, timpul de răspuns este de 15,16 s, iar timpul de recuperare este de 2,18 s.

Dezvoltarea de senzori de UV pe bază de heterojoncțiune Ti/n-TiO₂/p-CuMnO₂

- Pentru prima dată, s-a obținut un fotodetector pentru detecția de UV utilizând heterojoncțiunea n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe un substrat de titan.
- Materialul de tip n-TiO₂ a fost crescut pe plăcută de titan prin oxidare termică, în timp ce p-CuMnO₂ a fost sintetizat prin metode de co-precipitare asistată cu ultrasunete și depus prin procedeul „Doctor Blade” pe substratul Ti/TiO₂. S-a efectuat caracterizarea morfostructurală a materialelor, în etapele de sinteză și depunere.
- Prin pre-tratarea cu soluție de HF, s-au obținut structuri poliedrice pe care s-a crescut și nanoparticule de TiO₂ cu orientare după o direcție clar definită.
- Am observat că timpii de tratare a foliilor de titan în soluție de HF influențează dimensiunea particulelor și grosimea stratului de TiO₂. Pe măsură ce timpul de coroziune crește, dimensiunea particulelor scade, iar grosimea stratului crește.
- Grosimea și rugozitatea stratului de TiO₂ au un impact direct asupra caracteristicilor opto-electrice ale senzorilor. Analizele Mott-Schottky au arătat o creștere liniară a potențialului de bandă VFB și a densităților purtătorilor de sarcină pentru straturile de TiO₂ în funcție de timpul de menținere în soluție. De asemenea, s-a observat o corelație între evoluția benzii "flat band" și sensibilitatea senzorilor.
- Parametrii electrici ai heterojoncțiunii n-TiO₂/p-CuMnO₂ în condiții de întuneric și iluminare UV au indicat că tensiunea minimă a joncțiunii crește în funcție de structura straturilor de Ti-TiO₂. De exemplu, senzorul S3a a înregistrat cele mai mari valori ale tensiunii, de aproximativ 1,310 V în stare întunecată și de aproximativ 0,812 V în condiții UV.
- De asemenea, am observat o strânsă corelație între factorul de idealitate și sensibilitatea la iluminarea UV. Senzorul S2a a înregistrat o sensibilitate de 4,99, o capacitate de răspuns de 100,6 mA mW⁻¹ cm² și un timp de răspuns de mare viteză de aproximativ 1,56 s.
- Ratările de respingere (rejection ratios) UV-Viz au fost determinate prin iluminarea în spectrul vizibil, iar rezultatele obținute au arătat că senzorul acționează ca un fotodetector UV selectiv adecvat.

- Utilizarea plăcuțelor metalice pentru obținerea componentei "n" (Ti-TiO₂) prin oxidare termică reprezintă o metodă cost-eficientă și energetică eficientă, care permite obținerea senzorilor la un preț de fabricație scăzut.

Dezvoltarea de senzori de CO₂ pe bază heterojoncțiuni Zn/n-ZnO/p-CuMnO₂

- S-a obținut pentru prima dată un senzor pentru detecția de CO₂ utilizând heterojoncțiunea n-ZnO/p-CuMnO₂ pe substrat de Zn.
- Pentru prima dată, s-a reușit creșterea nanofirelor de ZnO prin oxidare termică într-un flux de gaz mixt de 95% Ar și 5% O₂ la temperatură joasă (300 °C și 400 °C) sub punctul de topire al Zn.
- Materialele de tip n-Zn au fost crescute pe plăcuța de Zn prin oxidare termică, iar p-CuMnO₂ a fost sintetizat prin metode hidrotermale în câmp de microunde și depus prin procedeul spin coating pe substratul Zn/ZnO, fiind caracterizate morfostructural după fiecare pas de sinteză sau depunere.
- Din spectrele de raze X, au fost identificate structura hexagonală a oxidului de zinc și picurile specifice pentru CuMnO₂ (faza crednerit).
- Morfologia SEM evidențiază că tranziția de la nanoparticule de ZnO la ZnO NW pe suprafața foliei de Zn se face treptat, în funcție de timpul de tratament și temperaturile de oxidare. În plus, s-a observat că stratul de CuMnO₂ a fost acoperit diferit pe structurile Zn-ZnO (NW) datorită densității și creșterii aleatorii a ZnO NW pe suprafața foliei de Zn.
- Din măsurătorile optice ale ZnO NWs, se obține o valoare a benzii interzise puțin mai mare, de 3,28 eV, pentru proba sintetizată la temperatură scăzută, probabil datorită energiei termice a probei tratate.
- Din măsurarea I-V a heterojoncțiunilor, s-a constatat că există o corelație direcționată între factorii de idealitate, curentul de saturație inversă și parametrii procesului de oxidare termică ai foliei de Zn.
- Senzorii testați în instalația experimentală au evidențiat că la o concentrație de CO₂ de 400 ppm, răspunsul maxim a fost de 95,4%, obținut la o temperatură de testare de 200 °C pentru senzorul ZnONw7@CMO. Cu toate acestea, pentru senzorul ZnONw5@CMO, valoarea maximă a fost de 85,5% la o temperatură de funcționare de 150 °C.

Dezvoltarea de senzori de CO₂ pe bază de heterojoncțiune Fe/n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂.

- S-a obținut pentru prima dată un senzor flexibil pentru detecția de CO₂ utilizând heterojoncțiunea n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂ pe substrat de aliaj metalic cu structură amorfă.
- Pentru prima dată, s-a sintetizat printr-o metodă simplă și eficientă din punct de vedere energetic bile oxidice "hollow" de n-Fe₂O₃ pe suprafața acestor benzi.
- Materialul de tip n-Fe₂O₃ a fost crescut pe banda de aliaj cu structură amorfă printr-un proces de coroziune în soluție bazică de NaOH, iar p-CuMnO₂ a fost sintetizat prin metode hidrotermale în câmp de microunde și depus prin procedeul „Doctor Blade” pe substratul Fe/Fe₂O₃, fiind caracterizate morfostructural după fiecare pas de sinteză sau depunere.

- Din spectrele de raze X, au fost identificate structura hexagonală a Fe_2O_3 și picurile specifice pentru CuMnO_2 (faza crednerit).
- Morfologia SEM evidențiază morfologia de bile oxidice "hollow" de pe suprafața foliei de aliaj amorf, precum și acoperirea acestor structuri de nanoparticulele de CuMnO_2 .
- Din măsurătorile optice ale Fe_2O_3 , se obține o valoare a benzii interzise de 2,16 eV și o modificare semnificativă după depunerea stratului de CuMnO_2 , la 1,9 eV.
- S-au efectuat măsurători electrochimice pentru a evalua tipul de conducție a semiconductorului oxidic Fe_2O_3 , precum și caracteristicile supercapacitive ale acestora.
- Aceste rezultate promițătoare oferă o bază solidă pentru continuarea cercetărilor în vederea îmbunătățirii performanțelor senzorilor de gaz heterostructurați și a utilizării lor în aplicații practice. Aceste dispozitive pot contribui la dezvoltarea sistemelor avansate de monitorizare a gazelor, având potențialul de a aduce beneficii semnificative în domenii precum securitatea, mediul și sănătatea.

Dezvoltarea de materiale oxidice și/sau nanoporoase obținute din dealierea și/sau oxidarea termică a benzilor din aliajul amorf pe bază de CuZrAl

- Oxidarea termică a benzilor amorfe reprezintă o abordare inovatoare pentru obținerea oxizilor metalici heterostructurați cu un cost de producție scăzut, fără utilizarea compușilor chimici periculoși. Această metodă de fabricație evită produse secundare, cum ar fi gazele de eșapament și poluanții chimici.
- Din rezultatele de mai sus, se poate observa că procesul de oxidare începe cu formarea ZrO_2 , urmată de precipitarea fazei de oxid de cupru. Produsele de oxidare la 300 °C constau în principal în T- ZrO_2 și M- ZrO_2 , cu o cantitate mică de C- Cu_2O , în timp ce la temperaturi ridicate (500 °C), M- CuO devine faza dominantă în oxizii mixți.
- Dimensiunea redusă a cristalitelor poate fi atribuită structurii amorfe a benzilor de CuZrAl.
- Valorile benzii interzise au fost găsite în intervalul 1,93-2,2 eV pentru probele tratate la 300 °C și în intervalul 1,39-1,42 eV pentru probele tratate la 500 °C. Valorile reduse ale energiei față de ZrO_2 pur ar putea fi rezultatul formării unei stări localizate prin amestecarea nivelurilor de energie Cu 2p și Zr 3p.
- A fost obținut cu succes cupru nanoporos decorat cu nanocuburi de Cu_2O și nanoparticule de Ag prin utilizarea unei metode relativ simple, prin procesul de dealiere chimică într-o soluție apoasă de 0,5 M HF.
- În acest studiu, au fost sintetizate nanoparticule cu pori de cupru decorate cu nanoparticule de Cu_2O și Ag, cu dimensiuni ale porilor variind între 50 și 500 nm pentru proba din aliajul $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{47}\text{Al}_5$ și între 10 și 500 nm pentru proba din aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$. La un conținut ridicat de Ag, pentru proba din aliajul $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_{10}$ nu se formează o rețea interconectată de pori, în schimb se obțin niște cratere cu dimensiuni între 50 nm și 3 μm .
- Formarea nanocuburilor de oxid de cupru direct în timpul procesului de dealiere are un impact favorabil în aplicațiile electrochimice viitoare datorită proprietăților lor semiconductor. Structura bimetalică NPC/Ag este formată în proba din aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$. Datorită conținutului ridicat de Cu în aliaj, nu

se formează o soluție solidă, iar particulele de Ag se precipită pe suprafața nanoporilor interconectați și formează un compozit NPC/Ag.

- Se observă o creștere liniară a dimensiunii cristalitelor de Cu odată cu adăugarea de Ag în aliaj. În același timp, se constată o scădere a dimensiunii cristalitelor de Ag. În plus, creșterea dimensiunii cristalitelor de Cu din aliajul $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ poate determina o reducere a spațiului dintre pori, ceea ce duce la o scădere a dimensiunii totale a porilor.
- Dealieră și oxidarea termică a benzilor amorfe reprezintă o abordare inovatoare, combinând cercetările anterioare pentru realizarea rețelelor 3D de NP-CuO cu morfologii diferite și cu un cost de producție scăzut.
- Spectrele de absorbție ale probelor de NP-CuO prezintă o bandă largă de absorbție în regiunea 350-800 nm și un raport ridicat suprafață-volum, ceea ce poate duce la o activitate fotocatalitică îmbunătățită.
- Datorită spectrelor largi de absorbție, NP-CuO ar putea fi utilizat ca un recoltator ideal pentru iradierea solară. În plus, în acest studiu, nanofirele unidimensionale au fost sintetizate cu succes pe suprafața NP-CuO după un timp de menținere crescut de 24 de ore.
- Pentru prima dată în acest studiu, a fost raportată o valoare mare a benzii de energie în intervalul de 3,30 eV și 3,68 eV pentru nanoparticulele de CuO obținute prin dealieră și oxidarea termică a benzilor amorfe.

4.2. Direcții viitoare de cercetare

Concluziile temei de doctorat au demonstrat că acest domeniu este actual și de interes, senzorii pentru monitorizarea mediului pe baza de heterojuncțiuni oxidice n-p putând fi utilizați cu succes în diferite aplicații de detecție și monitorizare datorită costului de producere scăzut și eficiența energetică de producție ridicată.

În viitoarele cercetări se va urmări:

- Optimizarea senzorilor heterojuncționali construiți pe substrat metalic.
- Integrarea materialelor pe bază de NPC și NP/oxid obținute în subcapitolul 3.6 în senzorică.
- Exploatarea posibilităților îmbunătățiri ale sensibilității senzorilor dezvoltați în cadrul acestei teze prin utilizarea semiconductorilor oxidici pe bază de carbon (GO și rGO) ca și componentă de tip p.
- Diversificarea familiilor de aliaje cu structură amorfă utilizate ca și substrat și componentă în senzorică.
- Explorarea integrării materialelor dezvoltate în cadrul acestei teze în aplicații electrochimice ca și senzor electrochimic și supercapacitor.
- Explorarea integrării senzorilor dezvoltați în cadrul acestei teze în dispozitive care să funcționeze atât ca și senzor, cât și ca element de stocare a energiei. Acest lucru poate duce la dezvoltarea senzorilor de gaze cu auto-susținere și/sau auto-alimentare, deschizând noi posibilități în domeniul detectării gazelor.

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea a 7 lucrări științifice în reviste indexate în Web of science, Clarivate Analytics, 13 participării la manifestări științifice naționale și internaționale și 6 cereri de brevet dintre care 3 acordate. Pe baza acestora fiind câștigate în cadrul târgurilor de invenție un număr de 8 premii.

BIBLIOGRAFIE

1. Goniakowski, J. and C. Noguera, *Insulating oxide surfaces and nanostructures*. Comptes Rendus Physique, 2016. **17**(3-4): p. 471-480.
2. Dey, A., *Semiconductor metal oxide gas sensors: A review*. Materials Science and Engineering: B, 2018. **229**: p. 206-217.
3. Ott, H.-R., *High-Tc Superconductivity*. Superconductivity in New Materials, 2011. **4**.
4. Carmen Lazau, M.N., Corina Orha, Viorel Șerban and Cornelia Bandas *Self-Powered Photodetector Based on FTO/n-TiO₂/p-CuMnO₂ Transparent Thin Films*. Materials, 2022. **15**(5229).
5. Ursu, D., M. Vajda, and M. Miclau, *Investigation of the p-type dye-sensitized solar cell based on full Cu₂O electrodes*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **802**: p. 86-92.
6. Nicolaescu, M., et al., *Development of the Zn-ZnO(Nw)@CuMnO₂ Heterojunction by Low Temperature Zn Foil Oxidation for Gas Sensor Fabrication*. Coatings, 2022. **12**(11): p. 1630.
7. Baciu, A., et al., *Advanced Electrochemical Degradation of Organic Pollutants from Water Using Sb-Doped SnO₂/Ti Anode and Assisted by Granular Activated Carbon*. Coatings, 2023. **13**(6): p. 1127.
8. Mircea Nicolaescu, M.V., Carmen Lazau, Corina Orha, Cornelia Bandas, Viorel-Aurel Șerban and Cosmin Codrean *Fabrication of Flexible Supercapacitor Electrode Materials by Chemical Oxidation of Iron-Based Amorphous Ribbons*. Materials, 2023. **16**(2820).
9. Agnihotri, A.S., A. Varghese, and N. M, *Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review*. Applied Surface Science Advances, 2021. **4**: p. 100072.
10. Patil, A.S., et al., *Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review*. Chemical Physics Letters, 2022. **796**: p. 139555.
11. Martin, R.M., *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2020. **2nd Edition**
12. Fine, G.F., et al., *Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring*. Sensors (Basel), 2010. **10**(6): p. 5469-502.
13. HyperPhysics. *Band Theory of Solids*. Available from: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html#c5> (Accesat 14.04.2023).
14. Moumen, A., G.C.W. Kumarage, and E. Comini, *P-Type Metal Oxide Semiconductor Thin Films: Synthesis and Chemical Sensor Applications*. Sensors (Basel), 2022. **22**(4).
15. Mirzaei, A., et al., *Metal Oxide Semiconductor Nanostructure Gas Sensors with Different Morphologies*. Chemosensors, 2022. **10**(7): p. 289.

16. Miller, D.R., S.A. Akbar, and P.A. Morris, *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **204**: p. 250-272.
17. Kusior, A., et al., *Sensitization of Gas Sensing Properties in TiO₂/SnO₂ Nanocomposites*. Procedia Engineering, 2012. **47**: p. 1073-1076.
18. Yu, X., et al., *ZnO@ZnS hollow dumbbells-graphene composites as high-performance photocatalysts and alcohol sensors*. New Journal of Chemistry, 2012. **36**(12): p. 2593.
19. Choi, S.W., J.Y. Park, and S.S. Kim, *Synthesis of SnO₂-ZnO core-shell nanofibers via a novel two-step process and their gas sensing properties*. Nanotechnology, 2009. **20**(46): p. 465603.
20. Wang, W., et al., *Cr₂O₃-sensitized ZnO electrospun nanofibers based ethanol detectors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **143**(2): p. 754-758.
21. Gu, H., Z. Wang, and Y. Hu, *Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures*. Sensors (Basel), 2012. **12**(5): p. 5517-50.
22. de Lacy Costello, B.P.J., et al., *Thick film organic vapour sensors based on binary mixtures of metal oxides*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **92**(1): p. 159-166.
23. Chen, A., et al., *Preparation, characterization and gas-sensing properties of SnO₂-In₂O₃ nanocomposite oxides*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **115**(1): p. 316-321.
24. Zeng, Y., et al., *Self-assembly of hierarchical ZnSnO₃-SnO₂ nanoflakes and their gas sensing properties*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(10): p. 2451-2458.
25. Nicolaescu, M., et al., *Fabrication of a UV Photodetector Based on n-TiO₂/p-CuMnO₂ Heterostructures*. Coatings, 2021. **11**(11): p. 1380.
26. Lazau, C., et al., *Development of a new "n-p" heterojunction based on TiO₂ and CuMnO₂ synergy materials*. Materials Chemistry and Physics, 2021. **272**: p. 124999.
27. Zeng, W., T. Liu, and Z. Wang, *Sensitivity improvement of TiO₂-doped SnO₂ to volatile organic compounds*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2010. **43**(2): p. 633-638.
28. Jain, K., R.P. Pant, and S.T. Lakshmikummar, *Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **113**(2): p. 823-829.
29. Yamazoe, N., G. Sakai, and K. Shimano, *Oxide Semiconductor Gas Sensors*. Catalysis Surveys from Asia, 2003. **7**(1): p. 63-75.
30. Wagh, M.S., et al., *Surface cupricated SnO₂-ZnO thick films as a H₂S gas sensor*. Materials Chemistry and Physics, 2004. **84**(2): p. 228-233.
31. Patil, D.R. and L.A. Patil, *Cr₂O₃-modified ZnO thick film resistors as LPG sensors*. Talanta, 2009. **77**(4): p. 1409-14.
32. Hung, C.M., et al., *Synthesis and gas-sensing characteristics of α-Fe₂O₃ hollow balls*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2016. **1**(1): p. 45-50.
33. Kim, H.-J. and J.-H. Lee, *Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **192**: p. 607-627.
34. Zhu, H., et al., *Conductometric acetic anhydride gas sensors based on S-doped porous ZnO microspheres with enhanced Lewis base interaction*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022. **373**: p. 132726.

35. Liu, Y., et al., *An efficient low-temperature triethylamine gas sensor based on 2D ultrathin SnO₂ nanofilms*. *Semiconductor Science and Technology*, 2021. **36**(12): p. 125022.
36. Gopalakrishna, D., K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas, *Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012. **24**(3): p. 1004-1011.
37. Tang, B., et al., *Design, Simulation, and Fabrication of Multilayer Al(2)O(3) Ceramic Micro-Hotplates for High Temperature Gas Sensors*. *Sensors (Basel)*, 2022. **22**(18).
38. Wang, L., et al., *Ring-like PdO-decorated NiO with lamellar structures and their application in gas sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012. **171-172**: p. 1180-1185.
39. Wisitsoraat, A., et al., *Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO_x doped TiO₂ thin films*. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(8): p. 2775-2780.
40. Saruhan, B., R. Lontio Fomekong, and S. Nahirniak, *Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics*. *Frontiers in Sensors*, 2021. **2**.
41. Kang, Y., et al., *Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors*. *Solid State Ionics*, 2021. **360**: p. 115544.
42. Li, Z., et al., *Hydrogen gas sensor based on mesoporous IN₂O₃ with fast response/recovery and ppb level detection limit*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. **43**(50): p. 22746-22755.
43. Dong, C., et al., *A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. **820**: p. 153194.
44. Tian, X., et al., *Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review*. *Nano Materials Science*, 2021. **3**(4): p. 390-403.
45. Qin, Q., D. Olimov, and L. Yin, *Semiconductor-Type Gas Sensors Based on γ -Fe₂O₃ Nanoparticles and Its Derivatives in Conjunction with SnO₂ and Graphene*. *Chemosensors*, 2022. **10**(7): p. 267.
46. Ji, F., et al., *2D-MoO₃ nanosheets for superior gas sensors*. *Nanoscale*, 2016. **8**(16): p. 8696-8703.
47. Strelcov, E., Y. Lilach, and A. Kolmakov, *Gas Sensor Based on Metal-Insulator Transition in VO₂ Nanowire Thermistor*. *Nano Letters*, 2009. **9**(6): p. 2322-2326.
48. Oosthuizen, D.N., D.E. Motaung, and H.C. Swart, *Gas sensors based on CeO₂ nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards H₂S and NO₂ gases*. *Applied Surface Science*, 2020. **505**: p. 144356.
49. Mishra, S., et al., *Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004. **97**(2): p. 387-390.
50. Nunes, D., et al., *Metal oxide nanostructures for sensor applications*. *Semiconductor Science and Technology*, 2019. **34**(4): p. 043001.
51. Zou, Y., et al., *Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review*. *Sensors (Basel)*, 2018. **18**(7).

52. Sinha, M., S. Neogi, and R. Ghosh, *Temperature dependent selectivity switching from methanol to formaldehyde using ZnO nanorod based chemiresistive sensor*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023. **357**: p. 114405.
53. Zhang, L., et al., *Printed Flexible Sensors Functionalized with TiO₂ Nanowires for Room Temperature CO₂ Gas Sensing*. 2020: p. 1965-1976.
54. Pandey, S., A. Shukla, and A. Tripathi, *Highly sensitive and self powered ultraviolet photo detector based on ZnO nanorods coated with TiO₂*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023. **350**: p. 114112.
55. Gao, S., et al., *Au/CuO/Cu₂O heterostructures for conductometric triethylamine gas sensing*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022. **371**: p. 132515.
56. Zhou, T., et al., *P-type Co₃O₄ nanomaterials-based gas sensor: Preparation and acetone sensing performance*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. **242**: p. 369-377.
57. Galstyan, V., *"Quantum dots: Perspectives in next-generation chemical gas sensors" – A review*. *Anal Chim Acta*, 2021. **1152**: p. 238192.
58. Neikov, O.D. and N.A. Yefimov, *Chapter 9 - Nanopowders*, in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition)*, O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, and N.A. Yefimov, Editors. 2019, Elsevier: Oxford. p. 271-311.
59. Wang, Z., et al., *α -Fe₂O₃/NiO heterojunction nanorods with enhanced gas sensing performance for acetone*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020. **318**: p. 128191.
60. Moon, H.-S., S.-E. Kim, and W.-C. Choi, *Methane Gas Sensing Properties of the Zinc Oxide Nanowhisker-derived Gas Sensor*. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2012. **13**(2): p. 106-109.
61. Nicolaescu, M., et al., *Synthesis of nanoporous copper by dealloying CuZrAl and CuZrAlAg amorphous ribbons in acidic solution*. *Materials Today: Proceedings*, 2023. **72**: p. 565-571.
62. Dadkhah, M. and J.M. Tulliani, *Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications*. *Sensors (Basel)*, 2022. **22**(13).
63. Bokov, D., et al., *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021. **2021**: p. 1-21.
64. Li, J., Q. Wu, and J. Wu, *Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods*. 2016: p. 295-328.
65. Boris, I.K., V.K. Oxana, and M.n. Ubaldo Ortiz, *Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds*, in *The Development and Application of Microwave Heating*, C. Wenbin, Editor. 2012, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 5.
66. Patil, A.B. and B.M. Bhanage, *Sonochemistry: A Greener Protocol for Nanoparticles Synthesis*, in *Handbook of Nanoparticles*, M. Aliofkhaezrai, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 143-166.
67. Tonelli, D., E. Scavetta, and I. Gualandi, *Electrochemical Deposition of Nanomaterials for Electrochemical Sensing*. *Sensors (Basel)*, 2019. **19**(5).
68. Adachi, M., S. Tsukui, and K. Okuyama, *Nanoparticle Formation Mechanism in CVD Reactor with Ionization of Source Vapor*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003. **5**(1): p. 31-37.
69. Jimenez-Cadena, G., et al., *Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells*. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. **124**(1): p. 694-698.

70. Nicolaescu, M., et al., *Production of Cu-Zr mixed metal oxides by thermal oxidation of amorphous ribbons*. *Materials Today: Proceedings*, 2021. **45**: p. 4337-4343.
71. Mustafa, H.A.M. and D.A. Jameel, *Modeling and the main stages of spin coating process: A review*. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2021. **2**(03): p. 91-95.
72. Ge, C., C. Xie, and S. Cai, *Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating*. *Materials Science and Engineering: B*, 2007. **137**(1-3): p. 53-58.
73. Filipovic, L. and S. Selberherr. *Spray pyrolysis deposition for gas sensor integration in the backend of standard CMOS processes*. in *2014 12th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT)*. 2014.
74. Li, H., et al., *Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators*. *Nature Energy*, 2016. **1**(12): p. 16157.
75. An, Y., et al., *Dealloying: An effective method for scalable fabrication of 0D, 1D, 2D, 3D materials and its application in energy storage*. *Nano Today*, 2021. **37**: p. 101094.
76. Sang, Q., et al., *Dealloyed nanoporous materials for electrochemical energy conversion and storage*. *EnergyChem*, 2022. **4**(1): p. 100069.
77. McCue, I., et al., *Dealloying and Dealloyed Materials*. *Annual Review of Materials Research*, 2016. **46**(1): p. 263-286.
78. Calvert, C. and R. Johnson, *XLI.—Action of acids upon metals and alloys*. *Journal of the Chemical Society*, 1866.
79. Pickering, H.W., *Volume Diffusion During Anodic Dissolution of a Binary Alloy*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1968. **115**(2).
80. Forty, A.J., *Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding*. *Nature* 1979. **282**(597-598).
81. Erlebacher J, et al., *Evolution of nanoporosity in dealloying*. *Nature*, 2001. **410**: p. 450-53.
82. Xu, Y., et al., *Evolution of 3D nanoporosity and morphology in selectively dealloying ternary Au₅₅Cu₂₅Si₂₀ metallic glass ribbon with enhanced alcohol electro-oxidation performance*. *Nanoscale*, 2018. **10**(39): p. 18846-18856.
83. Jin, Y., R. Li, and T. Zhang, *Formation of nanoporous silver by dealloying Ca-Ag metallic glasses in water*. *Intermetallics*, 2015. **67**: p. 166-170.
84. Wang, S., et al., *Enhanced electro-catalytic performance of Pd-based hierarchical nanoporous structures fabricated by micropatterning and dealloying of Pd-Ni-P metallic glass*. *Nanotechnology*, 2020. **31**(15): p. 155301.
85. Yang, H., et al., *Nanoporous metal/metal-oxide composite prepared by one-step de-alloying AlNiCoYCu metallic glasses*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **703**: p. 461-465.
86. Hyun, J.I., et al., *Formation of nanoporous Cu-Ag by dealloying Mg-Cu-Y-Ag amorphous alloys and its electrocatalyst oxidation property*. *Intermetallics*, 2019. **110**: p. 106488.
87. Li, R., et al., *Sandwich nanoporous framework decorated with vertical CuO nanowire arrays for electrochemical glucose sensing*. *Electrochimica Acta*, 2019. **299**: p. 470-478.

88. Dan, Z., et al., *Dealloying behavior of amorphous binary Ti-Cu alloys in hydrofluoric acid solutions at various temperatures*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **581**: p. 567-572.
89. Aburada, T., J.M. Fitz-Gerald, and J.R. Scully, *Synthesis of nanoporous copper by dealloying of Al-Cu-Mg amorphous alloys in acidic solution: The effect of nickel*. Corrosion Science, 2011. **53**(5): p. 1627-1632.
90. Luo, X., et al., *Three-dimensional nanoporous copper with high surface area by dealloying Mg-Cu-Y metallic glasses*. Materials Letters, 2012. **76**: p. 96-99.
91. Wang, Z., et al., *Fabrication and new electrochemical properties of nanoporous Cu by dealloying amorphous Cu-Hf-Al alloys*. Intermetallics, 2015. **56**: p. 48-55.
92. Hiroya Abe, K.S., Hiroshi Nishikawa, Tadashi Takemoto, Mikio Fukuhara and Akihisa Inoue, *Dealloying of Cu-Zr-Ti Bulk Metallic Glass in Hydrofluoric Acid Solution*. Materials Transactions. Materials Transactions, 2009. **50**(6).
93. Dan, Z., et al., *Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti-Cu-Ag alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **586**: p. S134-S138.
94. Dan, Z., et al., *Nickel-stabilized nanoporous copper fabricated from ternary TiCuNi amorphous alloys*. Materials Letters, 2013. **94**: p. 128-131.
95. Luo, X., et al., *Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses*. Corrosion Science, 2013. **67**: p. 100-108.
96. Qian, H., et al., *Nanoporous copper sonocatalysts prepared by dealloying Cu-Al-Ti amorphous ribbons*. Materials Science and Technology, 2020. **36**(10): p. 1083-1091.
97. Wang, D., Y. An, and S. Gao, *Synthesis and characterization of urchin-like CuO nanorod/TiCu-based metallic glass core-shell powders with surface photovoltage performance*. Applied Surface Science, 2020. **506**: p. 144871.
98. Nunes, D., E. Fortunato, and R. Martins, *Flexible nanostructured TiO₂-based gas and UV sensors: a review*. Discover Materials, 2022. **2**(1).
99. Xie, Y.W., L.; Wei, G.; Li, Q.; Wang, D.; Chen, Y.; Yan, S.; Liu, G.; Mei, L.; Jiao, *A self-powered UV photodetector based on TiO₂ nanorod arrays*. Nanoscale Research Letters, 2003. **8**(188).
100. Xu, J., et al., *Self-powered ultraviolet photodetectors based on match like quasi one-dimensional n-TiO₂/p-NiO core-shell heterojunction arrays with NiO layer sputtered at different power*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **928**: p. 167126.
101. Nakate, U.T., et al., *Fabrication and enhanced carbon monoxide gas sensing performance of p-CuO/n-TiO₂ heterojunction device*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **612**: p. 125962.
102. Hsu, K.-C., et al., *Response and characteristics of TiO₂/perovskite heterojunctions for CO gas sensors*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **794**: p. 576-584.
103. Jeong, Y.J., C. Balamurugan, and D.W. Lee, *Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **229**: p. 288-296.
104. González-Garnica, M., et al., *One dimensional Au-ZnO hybrid nanostructures based CO₂ detection: Growth mechanism and role of the seed layer on sensing performance*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **337**: p. 129765.

105. Majhi, S.M., et al., *Construction of novel hybrid PdO–ZnO p–n heterojunction nanostructures as a high-response sensor for acetaldehyde gas*. CrystEngComm, 2019. **21**(34): p. 5084-5094.
106. Huang, B., et al., *Enhanced gas-sensing performance of ZnO@IN₂O₃ core@shell nanofibers prepared by coaxial electrospinning*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **255**: p. 2248-2257.
107. Han, C., et al., *Composition-controllable p-CuO/n-ZnO hollow nanofibers for high-performance H₂S detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **285**: p. 495-503.
108. Salunkhe, P., P. Bhat, and D. Kekuda, *Performance evaluation of transparent self-powered n-ZnO/p-NiO heterojunction ultraviolet photosensors*. Sensors and Actuators A: Physical, 2022. **345**: p. 113799.
109. Musa, A.M.M., et al., *Synthesis and characterization of dip-coated ZnO–CuO composite thin film for room-temperature CO₂ gas sensing*. Thin Solid Films, 2023. **773**: p. 139838.
110. Bagheri, F. and H. Haratizadeh, *UV-activated CO₂ sensor based on ZnO nanoparticles at low temperatures*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022. **141**: p. 106422.
111. Umar, A., et al., *Cubic shaped hematite (α -Fe₂O₃) micro-structures composed of stacked nanosheets for rapid ethanol sensor application*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **326**: p. 128851.
112. Hjiri, M., M.S. Aida, and G. Neri, *NO(2) Selective Sensor Based on alpha-Fe(2)O(3) Nanoparticles Synthesized via Hydrothermal Technique*. Sensors (Basel), 2019. **19**(1).
113. Xia, W., et al., *Near-infrared photodetectors based on unique Fe₂O₃ nanorod array with multi-photon excitation*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **914**: p. 165275.
114. Wang, H., et al., *Porous α -Fe₂O₃ gas sensor with instantaneous attenuated response toward triethylamine and its reaction kinetics*. Chemical Engineering Journal, 2022. **427**: p. 131631.
115. Liu, L., et al., *A Gas Sensor With Fe(2)O(3) Nanospheres Based on Trimethylamine Detection for the Rapid Assessment of Spoilage Degree in Fish*. Front Bioeng Biotechnol, 2020. **8**: p. 567584.
116. M. Chirita, I.G., *Fe₂O₃ – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications*. Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), 2009. **54**(68).
117. Ai, T., et al., *Adjustable p-n transition behavior based on MoO₃-decorated hollow α -Fe₂O₃ for highly hydrogen-selective sensors*. International Journal of Energy Research, 2022. **46**(12): p. 16751-16761.
118. Hjiri, M., et al., *A comparison of NO₂ sensing characteristics of α - and γ -iron oxide-based solid-state gas sensors*. Applied Physics A, 2020. **126**(10).
119. Zhang, K., Y. Li, and W. Zhang, *Synthesis of ZnO/ α -Fe₂O₃ heterojunction nanocomposites for ultra-sensitive acetone detection*. Materials Letters, 2023. **344**: p. 134440.
120. Santiago, A.A.G., et al., *Disclosing the Structural, Electronic, Magnetic, and Morphological Properties of CuMnO₂: A Unified Experimental and Theoretical Approach*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(9): p. 5378-5388.
121. Poienar, M., et al., *Microwave-assisted hydrothermal synthesis and catalytic activity study of crednerite-type CuMnO₂ materials*. Ceramics International, 2018. **44**: p. 6157-6161.

122. Poienar, M., et al., *Use of ultrasound-assisted co-precipitation route to obtain CuMnO₂ semiconductor nanomaterials*. Chemical Papers, 2019. **73**(6): p. 1541-1546.
123. Hsu, C.-L., et al., *Solution-synthesized p-type CuMnO₂ and n-type ZnO to form the core-shell nanowires for photo and gas sensing*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **899**: p. 163380.
124. Velmurugan, S., et al., *Preparation of novel nanostructured WO₃/CuMnO₂ p-n heterojunction nanocomposite for photoelectrochemical detection of nitrofurazone*. J Colloid Interface Sci, 2021. **596**: p. 108-118.
125. Zappa, D., et al., *"Metal oxide -based heterostructures for gas sensors"- A review*. Anal Chim Acta, 2018. **1039**: p. 1-23.
126. Liu, L., et al., *Heteronanostructural metal oxide-based gas microsensors*. Microsyst Nanoeng, 2022. **8**: p. 85.
127. Xue, D., et al., *Enhanced Methane Sensing Properties of WO₃ Nanosheets with Dominant Exposed (200) Facet via Loading of SnO₂ Nanoparticles*. Nanomaterials (Basel), 2019. **9**(3).
128. Nakate, U.T., Y.T. Yu, and S. Park, *High performance acetaldehyde gas sensor based on p-n heterojunction interface of NiO nanosheets and WO₃ nanorods*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **344**: p. 130264.
129. Li, Z., et al., *Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature*. Materials Horizons, 2019. **6**(3): p. 470-506.
130. Yang, S., et al., *Metal Oxide Based Heterojunctions for Gas Sensors: A Review*. Nanomaterials (Basel), 2021. **11**(4).
131. Amarnath, M. and K. Gurunathan, *Highly selective CO₂ gas sensor using stabilized NiO-IN₂O₃ nanospheres coated reduced graphene oxide sensing electrodes at room temperature*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **857**: p. 157584.
132. Elif AKARSU, D.İ., Mehmet ERTUĞRUL, *The Effect of Adding La₂O₃ and Fe₂O₃ Binder to the Thick Film SnO₂ Sensor on the Sensor's Properties*. International Journal of Innovative Research and Reviews, 2022. **6**.
133. Lee, Z.Y., et al., *A Highly Sensitive Room Temperature CO₂ Gas Sensor Based on SnO₂-rGO Hybrid Composite*. Materials (Basel), 2021. **14**(3).
134. Abbas, S. and J. Kim, *All-metal oxide transparent photodetector for broad responses*. Sensors and Actuators A: Physical, 2020. **303**: p. 111835.
135. Ouyang, W., et al., *Enhancing the Photoelectric Performance of Photodetectors Based on Metal Oxide Semiconductors by Charge-Carrier Engineering*. Advanced Functional Materials, 2019. **29**(9): p. 1807672.
136. Yin, B., et al., *UV detector based on an FTO/TiO₂/MoO₃ heterojunction with a potential well trapping electrons in the dark*. Nanotechnology, 2019. **30**(46): p. 465501.
137. Nguyen, T.T., et al., *Transparent photovoltaic cells and self-powered photodetectors by TiO₂/NiO heterojunction*. Journal of Power Sources, 2021. **481**: p. 228865.
138. Zhou, W., et al., *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou and Z.L. Wang, Editors. 2007, Springer New York: New York, NY. p. 1-40.
139. Bojin, D., et al., *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*. 2005, București: Editura A.G.I.R. 2020.

140. Phillips, R.W., *Atomic force microscopy for thin film analysis*. Surface and Coatings Technology, 1994. **68-69**: p. 770-775.
141. Balke, N. and A. Tselev, *8 - Functional material properties of oxide thin films probed by atomic force microscopy on the nanoscale*, in *Metal Oxide-Based Thin Film Structures*, N. Pryds and V. Esposito, Editors. 2018, Elsevier. p. 181-201.
142. Dorel, B., B. Ludmila, and M. Rodica, *Difractia razelor X si a neutronilor*. 1972: Editura Tehnică. 454.
143. Glazer, A.M., *The first paper by W.L. Bragg – what and when?* Crystallography Reviews, 2013. **19**(3): p. 117-124.
144. S. Tassan, G.M.F., *A sensitivity analysis of the 'Transmittance-Reflectance' method for measuring light absorption by aquatic particles*. 2002. **24**(8): p. 757-774.
145. Corporations, H.H.-T., *Basics of UV-VIS spectrophotometer*. 2007.
146. Gelderman, K., L. Lee, and S.W. Donne, *Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation*. Journal of Chemical Education, 2007. **84**(4): p. 685.
147. Sinha, P. and K.K. Kar, *Characteristics of Supercapacitors*, in *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II: Performance*, K.K. Kar, Editor. 2020, Springer International Publishing: Cham. p. 71-87.
148. Saive, R., et al., *Understanding S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells: Direct measurement of potential distributions by scanning Kelvin probe*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(24).
149. Shteplyuk, I., et al., *Electrical properties of n-Zn_{0.94}Cd_{0.06}O/p-SiC heterostructures*. Solid-State Electronics, 2013. **81**: p. 72-77.
150. Chen, J., et al., *Recent Progress of Heterojunction Ultraviolet Photodetectors: Materials, Integrations, and Applications*. Advanced Functional Materials, 2020. **30**(16): p. 1909909.
151. Lazau, C., et al., *Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(11): p. 1916-1921.
152. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1): p. 55-69.
153. Weirich, T.E., et al., *Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂*. Ultramicroscopy, 2000. **81**(3): p. 263-270.
154. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography, 2011. **44**(6): p. 1272-1276.
155. Kondrashev, I.D., *The crystal structure and composition of crednerite CuMnO₂*. Sov Phys Crystallogr, 1959. **3**: p. 703-706.
156. Crottaz, O., F. Kubel, and H. Schmid, *Preparation of Trigonal and Hexagonal Cuprous Chromite and Phase Transition Study Based on Single Crystal Structure Data*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **122**(1): p. 247-250.
157. Poienar, M., et al., *Hydrothermal synthesis of crednerite CuMn_{1-x}MxO₂ (M = Mg, Al; x = 0-0.08): structural characterisation and magnetic properties*. Journal of Materials Science, 2018. **53**(4): p. 2389-2395.
158. Swain, G., et al., *Fabrication of Hierarchical Two-Dimensional MoS₂ Nanoflowers Decorated upon Cubic CaIn₂S₄ Microflowers: Facile Approach To Construct Novel Metal-Free p-n Heterojunction Semiconductors with Superior*

- Charge Separation Efficiency*. Inorganic Chemistry, 2018. **57**(16): p. 10059-10071.
159. White, J.L., et al., *Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes*. Chemical Reviews, 2015. **115**(23): p. 12888-12935.
160. Boratto, M.H., et al., *Memristive behavior of the SnO₂/TiO₂ interface deposited by sol-gel*. Applied Surface Science, 2017. **410**: p. 278-281.
161. Sun, K.-H., W.-C. Chien, and H.-F. Hsu, *Fabrication of Rectification Nanosensors by Direct Current Dielectrophoresis Alignment of ZnO Nanowires*. Nanoscale Research Letters, 2021. **16**(1): p. 86.
162. Cheung, S.K. and N.W. Cheung, *Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics*. Applied Physics Letters, 1986. **49**(2): p. 85-87.
163. Sah, C.t., R.N. Noyce, and W. Shockley, *Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics*. Proceedings of the IRE, 1957. **45**(9): p. 1228-1243.
164. Mridha, S., R. Ghosh, and D. Basak, *Ultraviolet Photodetection Properties of a Pt Contact on a Mg_{0.1}Zn_{0.9}O/ZnO Composite Film*. Journal of Electronic Materials, 2007. **36**(12): p. 1643-1647.
165. Theys, B., et al., *Revisiting Schottky barriers for CIGS solar cells: Electrical characterization of the Al/Cu(InGa)Se₂ contact*. physica status solidi (a), 2016. **213**(9): p. 2425-2430.
166. Tyagi, M., M. Tomar, and V. Gupta, *Trap assisted space charge conduction in p-NiO/n-ZnO heterojunction diode*. Materials Research Bulletin, 2015. **66**: p. 123-131.
167. Shi, Z.-F., et al., *Semi-transparent all-oxide ultraviolet light-emitting diodes based on ZnO/NiO-core/shell nanowires*. Nanoscale, 2016. **8**(19): p. 9997-10003.
168. Prabhu, R.R., et al., *Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique*. Materials Science and Engineering: B, 2017. **220**: p. 82-90.
169. Lu, C.-W., et al., *Synthesis of TiO₂ based on hydrothermal methods using elevated pressures and microwave conditions*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **116**(3): p. 1241-1248.
170. Skoneczny, W., M. Niedźwiedź, and M. Bara *The Effect of Production Parameters of Oxide Layers on Their Nanostructure, Nanomorphology, and Surface Free Energy*. Applied Sciences, 2018. **8**, DOI: 10.3390/app8112251.
171. Birdeanu, A.V., M. Birdeanu, and E. Fagadar-Cosma, *Corrosion protection characteristics of ceramics, porphyrins and hybrid ceramics/porphyrins, deposited as single and sandwich layers, by pulsed laser deposition (PLD)*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **706**: p. 220-226.
172. Hasan, M.R., et al., *Self-powered p-NiO/n-ZnO heterojunction ultraviolet photodetectors fabricated on plastic substrates*. APL Materials, 2015. **3**(10).
173. Gao, Y., et al., *TiO₂ Nanorod Arrays Based Self-Powered UV Photodetector: Heterojunction with NiO Nanoflakes and Enhanced UV Photoresponse*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(13): p. 11269-11279.
174. Ranjith, K.S. and R.T. Kumar, *Facile construction of vertically aligned ZnO nanorod/PEDOT:PSS hybrid heterojunction-based ultraviolet light sensors: efficient performance and mechanism*. Nanotechnology, 2016. **27**(9): p. 095304.

175. Cui, S., et al., *From Transistors to Phototransistors by Tailoring the Polymer Stacking*. Advanced Electronic Materials, 2022. **8**(9): p. 2200019.
176. Chetri, P. and J.C. Dhar, *Self-powered UV detection using SnO₂ nanowire arrays with Au Schottky contact*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019. **100**: p. 123-129.
177. Holzwarth, U. and N. Gibson, *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature Nanotechnology, 2011. **6**(9): p. 534-534.
178. AlShammari, A.S., et al., *Effect of precursor concentration on the performance of UV photodetector using TiO₂/reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite*. Results in Physics, 2020. **19**: p. 103630.
179. Molina-Mendoza, A.J., et al., *Highly responsive UV-photodetectors based on single electrospun TiO₂ nanofibres*. Journal of Materials Chemistry C, 2016. **4**(45): p. 10707-10714.
180. Echresh, A., et al., *UV photo-detector based on p-NiO thin film/n-ZnO nanorods heterojunction prepared by a simple process*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **632**: p. 165-171.
181. Cossuet, T., et al., *ZnO/CuCrO₂ Core-Shell Nanowire Heterostructures for Self-Powered UV Photodetectors with Fast Response*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(43): p. 1803142.
182. Mishra, M., et al., *ZnO/GaN heterojunction based self-powered photodetectors: Influence of interfacial states on UV sensing*. Applied Surface Science, 2019. **478**: p. 1081-1089.
183. Chen, L., et al., *Light-Harvesting Conjugated Microporous Polymers: Rapid and Highly Efficient Flow of Light Energy with a Porous Polyphenylene Framework as Antenna*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(19): p. 6742-6748.
184. Um, H.-D., et al., *Highly selective spectral response with enhanced responsivity of n-ZnO/p-Si radial heterojunction nanowire photodiodes*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(3).
185. Brötzmann, M., U. Vetter, and H. Hofsäss, *BN/ZnO heterojunction diodes with apparently giant ideality factors*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(6).
186. Qiao, B., et al., *Avalanche Gain in Metal-Semiconductor-Metal Ga₂O₃ Solar-Blind Photodiodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(30): p. 18516-18520.
187. Rana, A.U., et al. *Intrinsic Control in Defects Density for Improved ZnO Nanorod-Based UV Sensor Performance*. Nanomaterials, 2020. **10**, DOI: 10.3390/nano10010142.
188. Velilla, E., et al. *Numerical Analysis to Determine Reliable One-Diode Model Parameters for Perovskite Solar Cells*. Energies, 2018. **11**, DOI: 10.3390/en11081963.
189. Elsaedy, H.I., et al., *The pivotal role of TiO₂ layer thickness in optimizing the performance of TiO₂/P-Si solar cell*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **867**: p. 159150.
190. Chabri, S., et al., *Mesoporous CuO-ZnO p-n heterojunction based nanocomposites with high specific surface area for enhanced photocatalysis and electrochemical sensing*. Catalysis Science & Technology, 2016. **6**(9): p. 3238-3252.
191. Rothschild, A. and Y. Komem, *The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 6374-6380.

192. Wang, C., et al., *Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors*. Sensors, 2010. **10**(3): p. 2088-2106.
193. Ching-Fu, L. and C. Liang-Chiun. *ZnO nanowires prepared by thermal oxidation of metallic zinc films*. in *2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC)*. 2010.
194. Khanlary, M.R., V. Vahedi, and A. Reyhani, *Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires by Thermal Oxidation of Zn Thin Films at Various Temperatures*. Molecules, 2012. **17**(5): p. 5021-5029.
195. Makuła, P., M. Pacia, and W. Macyk, *How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. **9**(23): p. 6814-6817.
196. Ren, S., et al., *Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation*. Materials Letters, 2007. **61**(3): p. 666-670.
197. Zhang, B.P., et al., *Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(8): p. 1635-1637.
198. Yang, S., et al. *Metal Oxide Based Heterojunctions for Gas Sensors: A Review*. Nanomaterials, 2021. **11**, DOI: 10.3390/nano11041026.
199. Brillson, L.J. and Y. Lu, *ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(12).
200. Hossein-Babaei, F., M.M. Lajvardi, and N. Alaei-Sheini, *The energy barrier at noble metal/TiO₂ junctions*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(8).
201. Harnack, O., et al., *Rectifying Behavior of Electrically Aligned ZnO Nanorods*. Nano Letters, 2003. **3**(8): p. 1097-1101.
202. Lao, C.S., et al., *ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes*. Nano Letters, 2006. **6**(2): p. 263-266.
203. Kumar, M., et al., *Transport and infrared photoresponse properties of InN nanorods/Si heterojunction*. Nanoscale Research Letters, 2011. **6**(1): p. 609.
204. Breitenstein, O., et al. *The Origin of Ideality Factors $n > 2$ of Shunts and Surfaces in the Dark I-V Curves of Si 625 Solar Cells*. 2006.
205. Hung, S.-T., et al., *SnO₂ functionalized AlGaIn/GaN high electron mobility transistor for hydrogen sensing applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(18): p. 13783-13788.
206. Chen, Y., C.L. Zhu, and G. Xiao, *Reduced-temperature ethanol sensing characteristics of flower-like ZnO nanorods synthesized by a sonochemical method*. Nanotechnology, 2006. **17**(18): p. 4537.
207. Sowjanya, M. and T. Kishen Kumar Reddy, *Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process*. Journal of Materials Processing Technology, 2014. **214**(9): p. 1861-1870.
208. Nilsson, G., *Behaviour of Activated Iron in Sodium Hydroxide Solutions*. Nature, 1946. **157**(3992): p. 586-587.
209. Hang, B.T. and T.T. Anh, *Controlled synthesis of various Fe₂O₃ morphologies as energy storage materials*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 5185.
210. Cudennec, Y. and A. Lecerf, *Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite*. Solid State Sciences, 2005. **7**(5): p. 520-529.

211. Li, Y., et al., *Crystallization behavior and soft magnetic properties of Fe-B-P-C-Cu ribbons with amorphous/ α -Fe hierarchic structure*. *Intermetallics*, 2021. **131**: p. 107100.
212. Wu, X., X. Li, and S. Li, *Crystallization kinetics and soft magnetic properties of Fe₇₁Si₁₆B₉Cu₁Nb₃ amorphous alloys*. *Materials Research Express*, 2020. **7**(1): p. 016118.
213. Cao, S.-W. and Y.-J. Zhu, *Hierarchically Nanostructured α -Fe₂O₃ Hollow Spheres: Preparation, Growth Mechanism, Photocatalytic Property, and Application in Water Treatment*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(16): p. 6253-6257.
214. Piccinin, S., *The band structure and optical absorption of hematite (α -Fe₂O₃): a first-principles GW-BSE study*. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2019. **21**(6): p. 2957-2967.
215. Deniz, A.R., et al., *The Synthesis of the Fe₃O₄ Nanoparticles and the Analysis of the Current-Voltage Measurements on Au/Fe₃O₄/p-Si Schottky Contacts in a Wide Temperature Range*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013. **44**(8): p. 3809-3814.
216. Lazau, C., et al. *In Situ Deposition of Reduced Graphene Oxide on Ti Foil by a Facile, Microwave-Assisted Hydrothermal Method*. *Coatings*, 2022. **12**, DOI: 10.3390/coatings12121805.
217. Yuan, K., et al., *Oxidation induced strain and defects in magnetite crystals*. *Nat Commun*, 2019. **10**(1): p. 703.
218. Nithya, V.D. and N.S. Arul, *Review on α -Fe₂O₃ based negative electrode for high performance supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2016. **327**: p. 297-318.
219. Yadav, A.A., et al. *Chemically Synthesized Iron-Oxide-Based Pure Negative Electrode for Solid-State Asymmetric Supercapacitor Devices*. *Materials*, 2022. **15**, DOI: 10.3390/ma15176133.
220. Azman, N.H.N., et al., *Graphene-based ternary composites for supercapacitors*. *International Journal of Energy Research*, 2018. **42**(6): p. 2104-2116.
221. Ghosh, K. and S.K. Srivastava, *Enhanced Supercapacitor Performance and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of CuS Quantum Dots Grown on Reduced Graphene Oxide Sheets*. *ACS Omega*, 2021. **6**(7): p. 4582-4596.
222. Gund, G.S., et al., *Low-cost flexible supercapacitors with high-energy density based on nanostructured MnO₂ and Fe₂O₃ thin films directly fabricated onto stainless steel*. *Scientific Reports*, 2015. **5**(1): p. 12454.
223. Bograchev, D.A., et al. *The Influence of Porous Structure on the Electrochemical Properties of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ Cathode Material Prepared by Mechanochemically Assisted Solid-State Synthesis*. *Energies*, 2020. **13**, DOI: 10.3390/en13030542.
224. Dong, Y., et al. *Porous α -Fe₂O₃@C Nanowire Arrays as Flexible Supercapacitors Electrode Materials with Excellent Electrochemical Performances*. *Nanomaterials*, 2018. **8**, DOI: 10.3390/nano8070487.
225. Yan, Y., et al. *One-Step Self-Assembly Synthesis α -Fe₂O₃ with Carbon-Coated Nanoparticles for Stabilized and Enhanced Supercapacitors Electrode*. *Energies*, 2017. **10**, DOI: 10.3390/en10091296.
226. Du, X., et al., *Facile fabrication of Cu_xO composite nanoarray on nanoporous copper as supercapacitor electrode*. *Materials Letters*, 2018. **233**: p. 170-173.

227. Gund, G.S., et al., *Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn₃O₄ composite for high performance supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2013. **92**: p. 205-215.
228. Wang, J., et al., *Assembly of flexible CoMoO₄@NiMoO₄·xH₂O and Fe₂O₃ electrodes for solid-state asymmetric supercapacitors*. *Scientific Reports*, 2017. **7**(1): p. 41088.
229. Kai, W., et al., *Air-oxidation of a Zr₅₀Cu₄₃Al₇ bulk metallic glass at 400–500°C*. *Corrosion Science*, 2012. **64**: p. 98-104.
230. Kai, W., et al., *Air-oxidation of a Cu₅₀Zr₅₀ binary amorphous ribbon at 350–425°C*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **536**: p. S103-S108.
231. Cao, W.H., J.L. Zhang, and C.H. Shek, *The oxidation behavior of Cu₄₂Zr₄₂Al₈Ag₈ bulk metallic glasses*. *Journal of Materials Science*, 2013. **48**(3): p. 1141-1146.
232. Basahel, S.N., et al. *Physico-Chemical and Catalytic Properties of Mesoporous CuO-ZrO₂ Catalysts*. *Catalysts*, 2016. **6**, DOI: 10.3390/catal6040057.
233. Kubelka, P., *New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I*. *Journal of the Optical Society of America*, 1948. **38**(5): p. 448-457.
234. Yang, Y., et al., *Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction*. *Scientific Reports*, 2016. **6**(1): p. 35158.
235. Nanda, B., A.C. Pradhan, and K.M. Parida, *Fabrication of mesoporous CuO/ZrO₂-MCM-41 nanocomposites for photocatalytic reduction of Cr(VI)*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **316**: p. 1122-1135.
236. Hididis, P., et al., *Technological aspects regarding the production of Cu-Zr glassy ribbons. Difficulties and proposals*. *Materials Today: Proceedings*, 2021. **45**: p. 4371-4375.
237. Song, K.K., *Synthesis, microstructure, and deformation mechanisms of CuZr-based bulk metallic glass composites*. Ph.D. Thesis, TU Dresden, Dresden, Germany, 2013.
238. Wang, Q., et al., *Composition optimization of the Cu-based Cu-Zr-Al alloys*. *Intermetallics*, 2004. **12**(10): p. 1229-1232.
239. Zhou, M., et al., *Nanoporous copper fabricated from Zr₆₅Cu_{17.5}Fe₁₀Al_{7.5} amorphous alloy and its electrocatalytic oxidation performance*. *Intermetallics*, 2017. **90**: p. 23-29.
240. Li, Y., et al. *Synthesis and Morphology Control of Nanoporous Cu₂O/Cu and Their Application as Electrode Materials for Capacitors*. *Nanomaterials*, 2019. **9**, DOI: 10.3390/nano9030340.
241. Wang, Z., et al., *Dealloying of Cu-Based Metallic Glasses in Acidic Solutions: Products and Energy Storage Applications*. *Nanomaterials*, 2015. **5**(2): p. 697-721.
242. Li, R., et al., *Formation and evolution of nanoporous bimetallic Ag-Cu alloy by electrochemically dealloying Mg-(Ag-Cu)-Y metallic glass*. *Corrosion Science*, 2017. **119**: p. 23-32.
243. Dan, Z., et al. *Evolution of Nanoporous Surface Layers on Gas-Atomized Ti₆₀Cu₃₉Au₁ Powders during Dealloying*. *Nanomaterials*, 2018. **8**, DOI: 10.3390/nano8080581.
244. Zhu, D., et al., *Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity*. *Scientific Reports*, 2018. **8**(1): p. 5282.

-
245. Sasikala, N.T., S. Boominathasellarajan, and B.P.C. Raghupathy, *Fabrication of Nanostructures Using Porous Anodic Alumina Template*. International Journal of Nanoscience, 2012. **10**(04n05): p. 783-786.
 246. Bin Mobarak, M., et al., *Synthesis and characterization of CuO nanoparticles utilizing waste fish scale and exploitation of XRD peak profile analysis for approximating the structural parameters*. Arabian Journal of Chemistry, 2022. **15**(10): p. 104117.
 247. Murali, D.S., et al., *Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties*. AIP Advances, 2015. **5**(4): p. 047143.
 248. Rehman, S., A. Mumtaz, and S.K. Hasanain, *Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **13**(6): p. 2497-2507.
 249. Schmid, G., *Nanoparticles From Theory to Application*. 1st edn. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2004.