

DEZVOLTAREA DE MATERIALE HETEROSTRUCTURALE PENTRU APLICAȚII ÎN SENZORISTICĂ

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la
Universitatea Politehnică Timișoara
în domeniul de doctorat Ingineria Materialelor
autor ing. Mircea Daniel Nicolaescu
conducător științific Prof.univ.dr.ing. Viorel Aurel Șerban
luna 10 anul 2023

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. Acestea pot perturba stratul de ozon, generând o creștere a expunerii la radiațiile ultraviolete (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 contextul cercetărilor dedicate dezvoltării și îmbunătățirii diferitelor tipuri de oxizi pentru utilizarea lor în domeniul senzorilor, de un interes științific deosebit s-a bucurat metoda combinării acestora pentru a crea heterojuncțiuni oxidice, deschizând astfel calea către un nou tip de senzor. Prin 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 sensoristicii, 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 metalelor amorfe, se folosesc procese precum dealierea sau oxidarea. Prin utilizarea acestor procese, aceste aliaje metalice 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 Cu-Zr-Al 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 heterojuncționale pentru detecția CO₂ și a radiației UV.
- dezvoltarea de senzori pe baza de heterojuncțiune 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 heterojuncțiuni oxidice a materialelor care permit procesarea în aceste dispozitive folosind tehnologiile identificate și dezvoltate în cadrul tezei.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL

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

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, și o bandă energetică între ele numită bandă interzisă („band gap”).[1]

Aceste concepte ale teoriei benzilor energetice sunt fundamentale pentru înțelegerea proprietăților semiconductoare ale materialelor oxidice, având o importanță ridicată în dezvoltarea materialelor. Pe aceste considerente materialele se clasifică în trei categorii: izolatoare, semiconductoare și conductoare. Schema de principiu a benzilor pentru aceste clase de materiale este prezentată în figura 1a. În funcție de majoritatea purtătorilor de sarcină, semiconductorii oxidici sunt clasificați în două categorii: semiconductori de tip n și semiconductori de tip p. În figura 1b sunt prezentate diagramele de bandă pentru un

semiconductor de tip n și de tip p, utilizând teoria benzilor.[2]

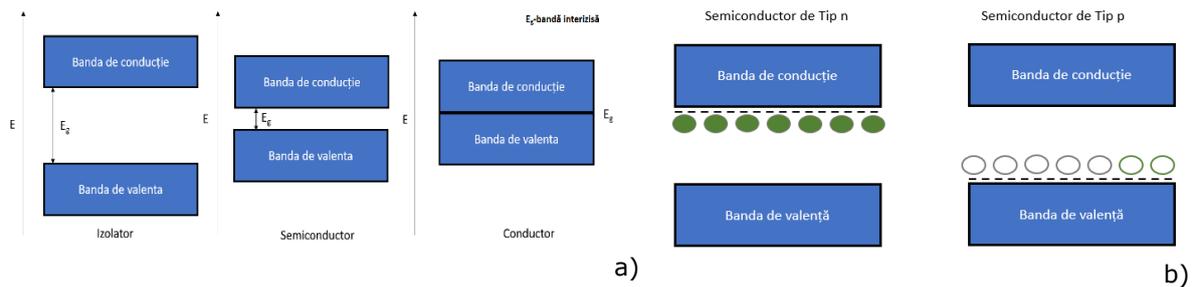


Figura 1. Teoria benzilor pentru: a) materialele cristaline; b) materiale semiconductoare

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.

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 ultimii 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 semiconductorii oxidici, aflate în continuă dezvoltare atât în domeniul cercetărilor aplicative cât și în industrie.

Datorită „abundenței” considerabile a cercetărilor bazate pe dezvoltarea senzorilor oxidici, clasificarea acestora devine o sarcină complexă.

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), oxidul de titan (TiO₂), oxidul de staniu (SnO₂), oxidul de cupru (CuO), oxidul de aluminiu (Al₂O₃), oxidul de nichel (NiO) și alții. Fiecare tip de oxid poate prezenta anumite proprietăți și caracteristici care îl fac potrivit pentru anumite aplicații în senzorică.[3]

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.

Clasificarea senzorilor în funcție de tipul semiconductoarelor

În funcție de materialul utilizat, senzorii oxidici pot fi clasificați ca senzori de tip n sau de tip p. Tipul semiconductorului oxidic poate fi obținut în mod natural sau poate fi modificat prin doparea cu atomi de metale diferite. În figura 2 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.

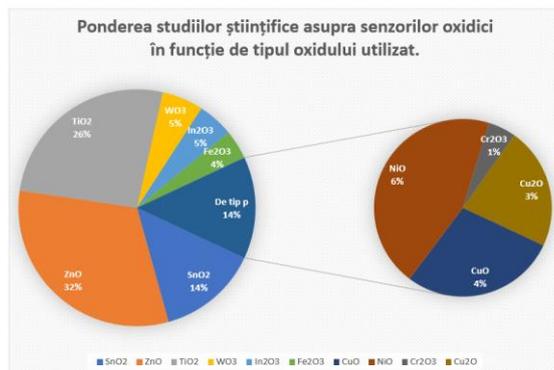


Figura 2. Pondere studiilor științifice asupra senzorilor oxidici în funcție de tipul semiconductorului pe anul 2022 (figura a fost creată pe baza rezultatelor prelucrate de platforma Scopus)

Clasificarea senzorilor în funcție de forma și dimensiunea structurilor

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

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. 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), care le modifică proprietățile intrinseci. Pot apărea nanomateriale în mai multe morfologii: nano-rod-uri, nano-fire, nano-whiskers, nano-cuburi, nano-sfere etc.[4]

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 3. Clasificarea nano și micro structurilor în funcție de morfologia lor

Studiul și dezvoltarea nanomaterialelor au 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. [5]

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”.

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 senzorialice.[5]

În Figura 4 sunt prezentate metodele de obținere a oxizilor nanostructurați.

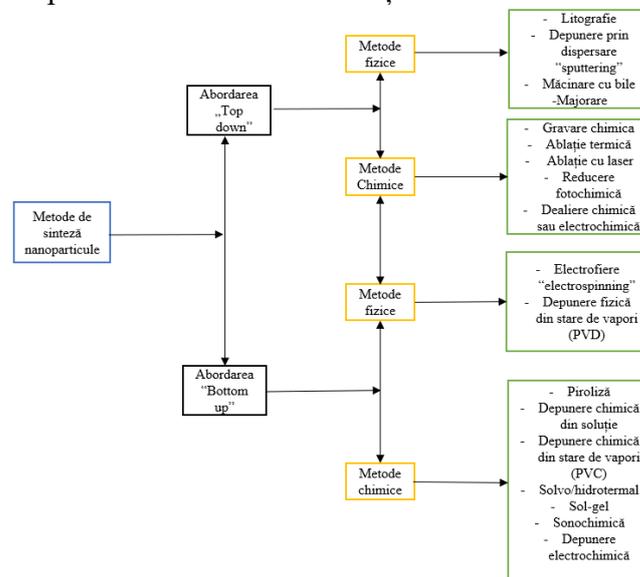


Figura 4. Clasificarea metodelor de realizare a materialelor nanostructurate pentru integrarea în senzorialică

Materiale heterostructurate

Materialele heterostructurate (HS) sunt o nouă clasă de materiale care sunt compuse din zone eterogene cu proprietăți mecanice sau fizice dramatic diferite .

Combinăția de semiconductori multipli într-un dispozitiv se numește heterojuncțiune O heterojuncțiune este o interfață formată între doi sau mai mulți semiconductori cu structură chimică și nivele energetice diferite.

D.R. Miller și echipa sa [6] 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 [7] detaliază modalitatea de clasificare propusă de D.R.Miller.

Amestecul simplu de materiale care formează compuși amestecați sunt fără o distribuție specifică, iar starea de dispersie este puternic influențată de căile de producere și procesare. Straturile suprapuse prezintă interfețe definite, iar heterojuncțiunile 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 heterojuncțiunilor este prezentată schematic în figura 5.[7]

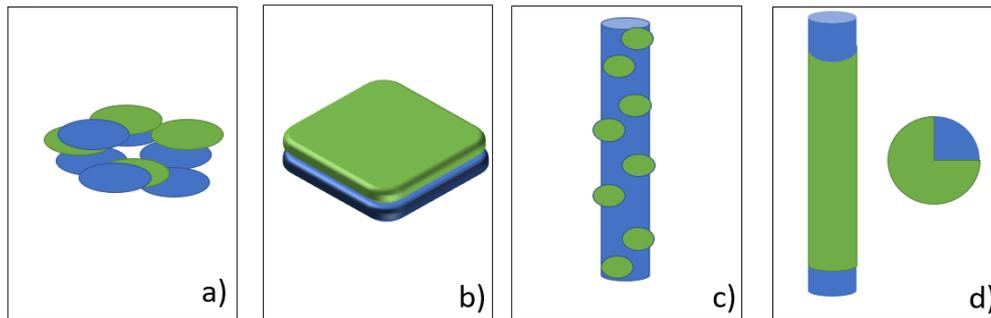


Figura 5. Ilustrarea schematică a heterojuncțiunilor pe bază de doi oxizi, ilustrați prin culori diferite; a) Amestec de oxizi; b) Straturi suprapuse multistrat; c) oxizi decorati cu alți oxizi; d) structuri de tipul „core-shell”

Heterojuncțiuni oxidice

O heterojuncțiune 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. Joncțiunile pe bază de siliciu p-n sunt cele mai populare heterojuncțiuni și reprezintă elementele fundamentale ale diodelor, LED-urilor și tranzistoarelor.

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.

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 heterojuncțiuni p-n, p-p, n-n și n-p.[8]

Joncțiunea n-p în cadrul aplicațiilor de senzorică este considerată o joncțiune p-n în polarizare inversă. În figura 6 este prezentat mecanismul de funcționare a heterojuncțiunilor oxidice pe baza diagramelor energetice.

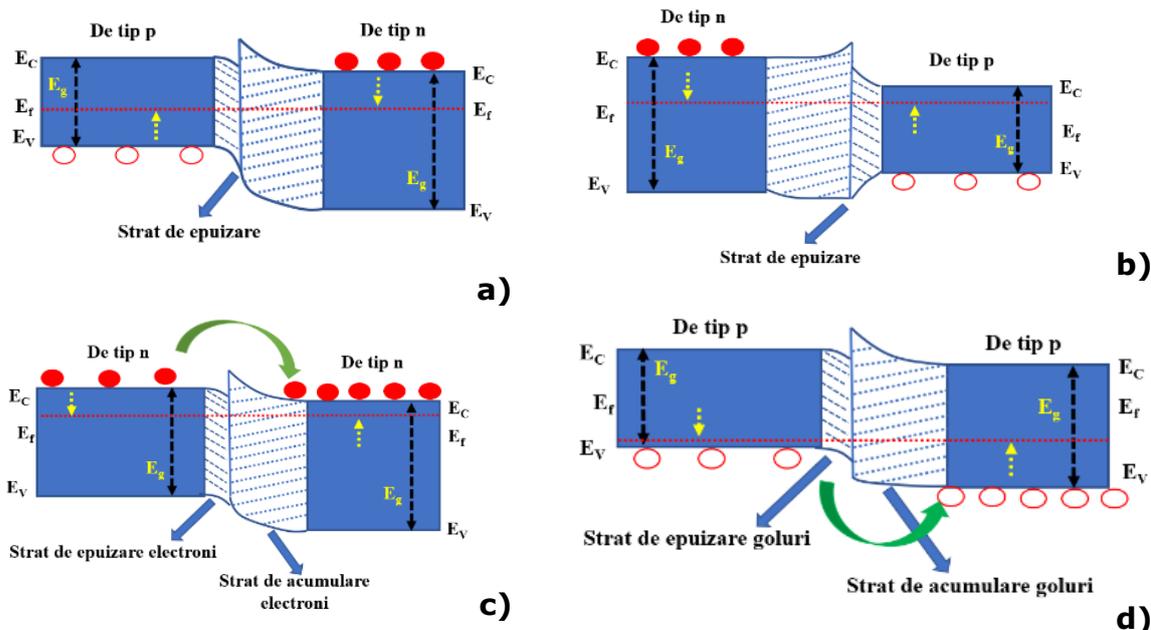


Figura 6. Ilustrație schematică a mecanismului de funcționare a joncțiunilor pe baza diagramelor energetice: a) p-n; b) n-p; c) n-n; d) p-p

CAPITOLUL 2. METODE GENERALE DE CARACTERIZARE ȘI TESTARE A MATERIALELOR

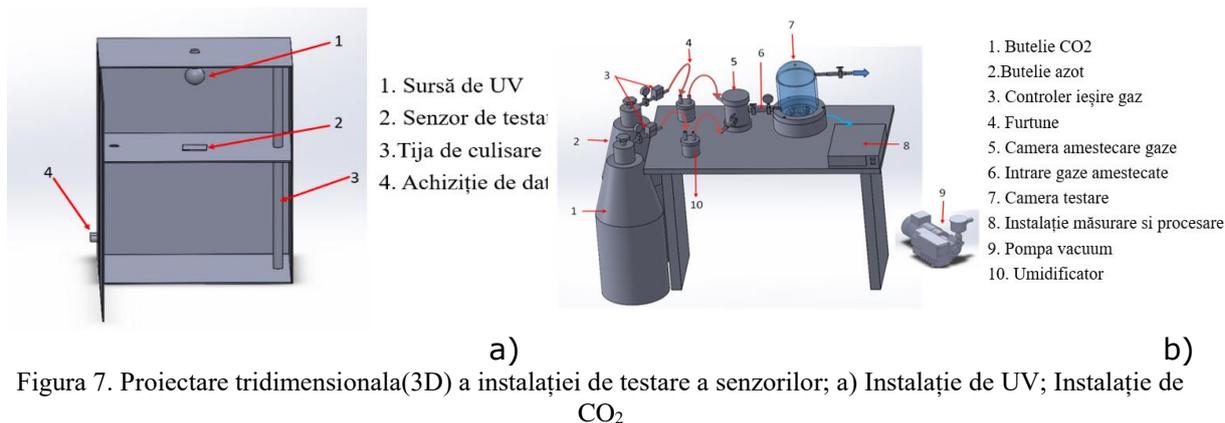
În derularea experimentărilor și cercetărilor au fost folosite echipamente din laboratoarele:

- Universității Politehnica Timișoara
- Institutului de Cercetări pentru Energii Regenerabile (ICER) Timișoara
- Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată (INCEMC) Timișoara

Ele fiind clasificate după tipul de investigație în:

- Metode de caracterizare morfologice și structurale
 - Microscopia electronică prin baleiaj (SEM)
 - Microscopia de forță atomică (AFM)
 - Difracția de raze X (XRD)
- Metode de caracterizare optică
 - Spectroscopia în ultraviolet-vizibil UV-VIZ
- Metode de caracterizare electrochimică
 - Analiza Mott-Schottky
- Metode de determinare a mărimilor electrice
 - Caracteristica curent-tensiune (I-V)
 - Caracteristica curent-timp (I-T)
- Metode de testare sensibilitate senzori dezvoltați
- Instalația de testare a radiației UV
- Instalația de testare CO₂

Pentru a testa sensibilitatea senzorilor heterojuncționali pentru detectarea radiației UV și de CO₂, au fost proiectate și realizate instalații de tip „home made” aflat în dotarea laboratorului de micro și nanomateriale avansate din cadrul INCEMC Timișoara. În figura 7 este prezentată faza de proiectare 3D a instalațiilor de testare a radiației UV și CO₂.



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

În cadrul acestei teze de doctorat s-a urmărit dezvoltarea de materiale oxidice heterostructurate care să poată fi integrate în senzori pe bază de heterojuncțiuni oxidice de tipul n-p. Pentru optimizarea atât din punct de vedere al aplicației de detecție vizate cât și al modului de construcție a senzorilor s-au construit mai multe dispozitive heterojuncționale de tip n-p variind substratul pe care este realizată heterojuncțiunea. În continuare se prezintă pe scurt rezultatele legate de obținerea și integrarea lor în module heterostructurale cu aplicații de detecție și monitorizare a mediului.

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

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 heterojuncționale. Totodată, atât pulberile obținute, cât și straturile depuse au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic. Pentru realizarea dispozitivului heterojuncțional s-au utilizat tehnici de depunere ca și „magnetron sputtering” (depunerea stratului de Au), "Doctor-Blade" (depunerea stratului de TiO₂) și "spin - coating"(depunerea stratului de CuMnO₂). Aceste metode fiind alese pentru a facilita construcția și testarea heterojuncțiilor obținute și sunt prezentate în figura 8.



Figura 8. Schema de principiu a proceselor de depunere pentru realizarea dispozitivului heterojuncțional

Rezultatele obținute demonstrează potențialul și oportunitățile oferite de heterojuncțiunea 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 co-precipitare asistată cu ultrasunete, au fost utilizate pentru

a dezvolta și testa o heterojoncțiunea n-p pentru prima dată folosind aceste materiale.

Caracteristicile structurale și morfologice atât ale pulberilor oxidice, cât și ale peliculelor de CuMnO_2 și TiO_2 , utilizate pentru dezvoltarea de module heterojoncționale, au fost investigate prin tehnici XRD și SEM/EDX. Aceste investigații au confirmat stabilitatea fazelor, puritatea materialelor și uniformitatea straturilor după tratamentele termice efectuate.

Straturile semiconductoare oxidice au fost investigate din punct de vedere electrochimic utilizând măsurarea Mott-Schottky. Prin intermediul acestor măsurători, a fost dovedită pentru prima dată funcționalitatea heterojoncțiunilor din punct de vedere electrochimic, prin analiza Mott-Schottky direct pe heterostrutura n- TiO_2 /p- CuMnO_2 formată. De asemenea, s-au obținut rezultate precum: potențialul de bandă "flat-band" VFB pentru TiO_2 (-0,28 V față de NHE) și CuMnO_2 (0,98 V față de NHE), tipul de conducție (TiO_2 de tip n) și CuMnO_2 (CuMnO_2 de tip p), cât și concentrația purtătorilor de sarcină pentru ambele materiale, care au fost calculate ca fiind $2,19 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pentru filmul de TiO_2 și, respectiv, $1,74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pentru CuMnO_2 .

Parametrii electrici, cum ar fi factorul de idealitate și curentul de saturație inversă al joncțiunii, au fost, de asemenea, extrași folosind teoria emisiei termoionice din măsurătoarea curent-tensiune (I-V). Curentul de saturație inversă și factorul de idealitate pentru această joncțiune la temperatura camerei au fost obținute ca fiind 8,30, respectiv 4,1 nA. Măsurarea curent-tensiune confirmă formarea joncțiunii dintre n- TiO_2 /p- CuMnO_2 , cu o tensiune de pornire scăzută de 0,72 V (figura 9). De asemenea, am observat o scădere a rezistivității odată cu creșterea temperaturii pentru heterostrutura Au/n- TiO_2 /p- CuMnO_2 față de Au/ TiO_2 aceasta fiind generată de mecanismele de interfață a heterojoncțiuni n-p formate.[9]

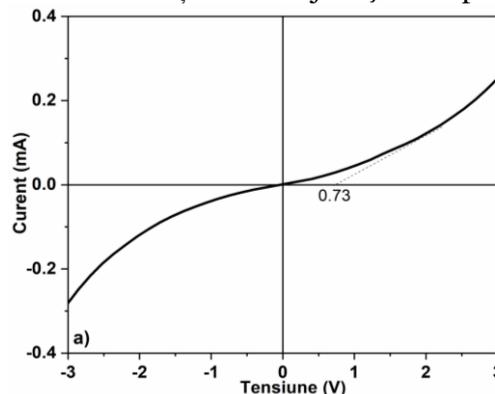


Figura 9. Curba IV specifică joncțiunii oxidice Au/n- TiO_2 /p- CuMnO_2

Dezvoltarea de senzori cu autoalimentare pe bază de heterojoncțiunii n- TiO_2 /p- CuMnO_2 pe substrat de sticlă FTO

Prin utilizarea unei tehnici strat cu strat și a metodelor de acoperire „Dr. Blade” și „spin coating” (vezi figura 8), a fost realizat cu succes, pentru prima dată, un fotodetector heterojoncțional n- TiO_2 /p- CuMnO_2 , care a prezentat detecție în regim auto-alimentat. Dispozitivul a fost construit pe un substrat de sticlă conductoare cunoscut sub denumirea de FTO (oxid de staniu dopat cu fluor).

Caracteristicile structurale și morfologice ale heterostrukturilor FTO/n- TiO_2 /p- CuMnO_2 au confirmat stabilitatea și puritatea fazelor, precum și acoperirea uniformă și fără fisuri a straturilor subțiri și transparente.

Pentru a confirma caracteristica de transparență a dispozitivelor pe bază de heterojoncțiuni oxidice, s-a efectuat analiza prin spectroscopie UV-VIS pentru FTO- TiO_2 și FTO- TiO_2 - CuMnO_2 (vezi figura 10). Spectrele UV-VIS indică transparența dispozitivelor în regiunea luminii vizibile. Transparența medie a luminii în regiunea vizibilă este de 60%, cu o scădere de 10% față de FTO- TiO_2 , aceasta fiind generată de creșterea grosimii totale a straturilor.

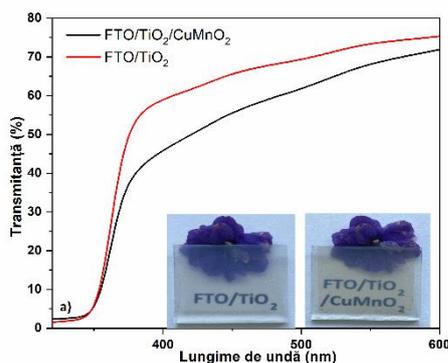


Figura 10. Spectrele de transmisie cu inserare a imaginilor macroscopice ale dispozitivelor transparente FTO-TiO₂ și FTO-TiO₂-CuMnO₂

Prin intermediul analizei I-V prezentă în figura 11a 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 heterojonctiunea, sub iluminare UV, are un consum de energie mai redus, ceea ce indică un comportament mai eficient al dispozitivului.

Pentru a evalua caracteristicile fotodetectorului atât în modul autoalimentat cât și în modul de alimentare cu o tensiune de 1V, s-au efectuat măsurători curent-timp (I-T) ale fotocurentului în condiții de întuneric și sub iluminare UV. În figura 11b fiind prezentate măsurătorile I-T în modul autoalimentat. S-a demonstrat că dispozitivul bazat pe jonctiunea n-p funcționează fără a fi necesară o tensiune externă. Dispozitivul prezintă un raport 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 golumilor fotogenerate 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 heterojonctiunea transparentă n-TiO₂/p-CuMnO₂ funcționează ca un fotodetector ultraviolet auto-alimentat cu o sensibilitate ridicată.[10]

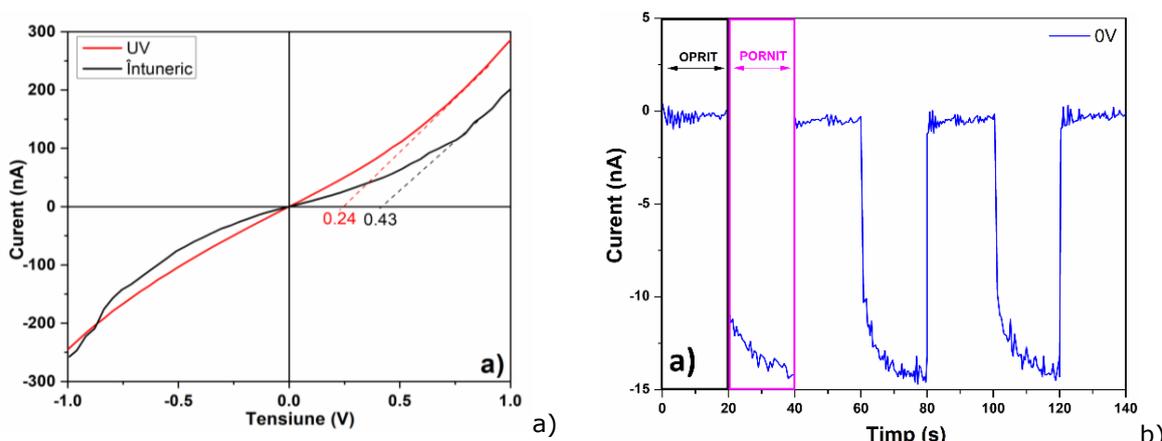


Figura 11. Caracteristicile de detecție ale senzorului heterojonctiional:a) Curba IV; b) Analiza I-T în modul autoalimentat

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

Fotodectoarele de UV pe bază de heterojoncțiune oxidică n-TiO₂/p-CuMnO₂ au fost obținute cu succes prin 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. De asemenea în cadrul acestui subcapitol s-a urmărit modificările performanțelor de detecție în funcție de timpul de coroziune chimică a plăcutelor de Ti, înainte de procesul de oxidare. Plăcuțele fiind imersate într-o soluție apoasă de molaritate 0.5M, acid fluorhidric (HF) la timpuri de imersare între 1 și 3h.

Analizele structurale au confirmat puritatea și stabilitatea materialelor, iar analizele morfologice au arătat creșterea și orientarea straturilor de TiO₂. În figura 12 sunt prezentate caracteristicile morfologice ale heterostructurilor Ti/TiO₂ și Ti/TiO₂/CuMnO₂ la un timp de menținere de 2h. Straturile de TiO₂ au fost crescute sub formă de poliedre cu suprafețe curbate, asemănătoare aspectului unei pietre sparte, iar stratul de CuMnO₂ a acoperit întreaga suprafață a stratului de TiO₂, urmând forma poliedrică. Această morfologie permite o absorbție a lumini pe suprafață mai mare datorită fenomenului de împrăștiere a lumini pe suprafață.

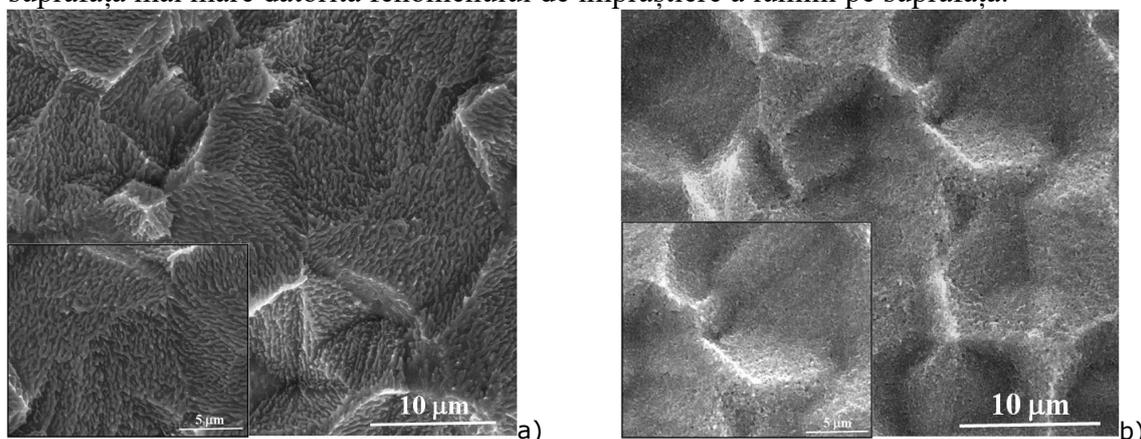


Figura 12. Imagini SEM a heterostructurilor obținute la o imersare de 2h: a) Ti-TiO₂; b) Ti-TiO₂-CuMnO₂

Proprietățile curent-tensiune ale heterojoncțiunilor oxidice de tip "n-p" au fost investigate la temperatura camerei în condiții de întuneric, iluminare în domeniul vizibil și iluminare UV, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 13a pentru senzorul heterojoncțional obținut prin imersare la un timp de 2h. Heterojoncțiunea 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.

Pentru a evalua caracteristicile fotodetectorului la alimentarea cu o tensiune de 2V s-au efectuat măsurători I-T ale fotocurentului în condiții de întuneric și sub iluminare UV și Vis (figura 13b). S-a demonstrat că timpul de răspuns al senzorului heterostructurat la iluminarea cu UV variază liniar în funcție de timpul de coroziune, însă sensibilitatea și selectivitatea maximă o are senzorul heterojoncțional imersat 2h. Cifra din codul senzorilor heterojoncționali dezvoltați reprezintă timpul de imersare în soluție. De asemenea se observă în figura 13a că senzorii au demonstrat potențialul lor ca fotodetectori UV selectivi cu o bună rată de respingere a luminii vizibile.

Prin corelarea analizelor electrice cu analizele morfo structurale și electrochimice s-a prezentat o dependența a tensiunii de structura stratului de Ti-TiO₂ și o corelație directă dintre

sensibilitatea la iluminarea UV și valorile benzii măsurate electrochimic "flat band".[11]

Această nouă abordare oferă o metodă simplă și promițătoare pentru dezvoltarea senzorilor UV eficienți. Această cercetare a deschis noi direcții pentru cercetările viitoare în domeniul utilizării suporturilor metalice pentru depunerea de oxizi metalici în combinație cu un alt oxid, în vederea dezvoltării de senzori heterojuncționali pentru detectarea gazelor țintă.

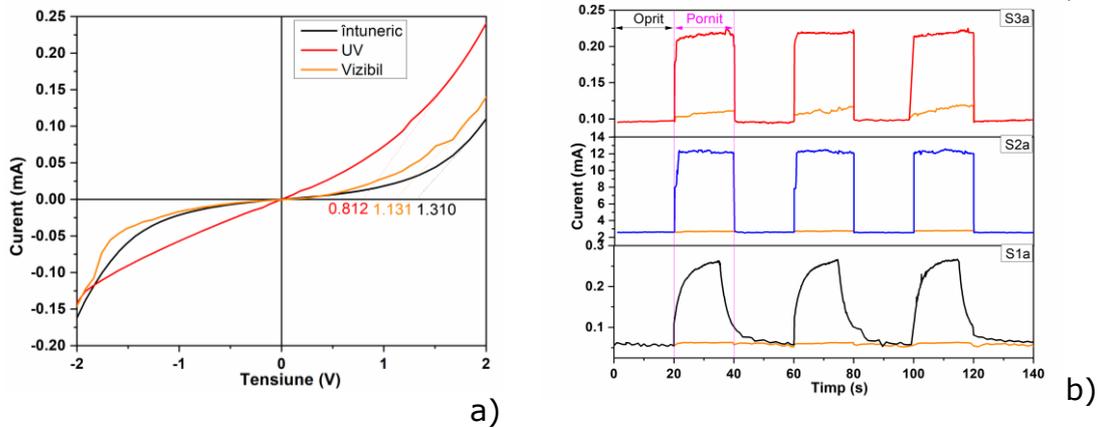


Figura 13. Caracteristicile de detecție ale senzorului heterojuncțional: a) Curba IV; b) Analiza I-T pentru detecția radiației UV a programului experimental

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

În acest subcapitol au fost obținuți cu succes senzori pentru detecția de CO₂ sub formă de gaz prin creșterea straturile de ZnO sub formă de nanofire (NW) prin oxidare termică a foliei de Zn, urmată de depunerea straturile de CuMnO₂ pe suprafața heterostructurilor Zn-ZnO(NW) utilizând procesul "spin - coating" (prezentat în figura 8). După depunerea stratului de CuMnO₂ senzori heterojuncționali sunt denumiți ZnONW@CMO. De asemenea în acest subcapitol s-a urmărit modificările asupra detecției gazului în funcție de parametri de oxidare termică pentru obținerea nanofirelor de ZnO (timp de menținere și temperatură de oxidare).

S-au investigat proprietățile structurale, morfologice și electrice ale structurilor Zn-ZnO(NW) și ZnONW@CMO. Analiza raze X 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 nanofire 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, astfel că stratul nanofirele sunt acoperite complet la o temperatură de tratare de 350 °C. Această acoperire incompletă poate crește proprietățile de detecție atât datorită suprafeței specifice mai ridicate cât și a funcționării heterojuncțiuni ca n-p dar și p-n în funcție de oxidul care intră în contact cu gazul. În figura 14 sunt prezentate analizele morfologice SEM pentru probele oxidate la temperatura de 400°C timp de 6 h.

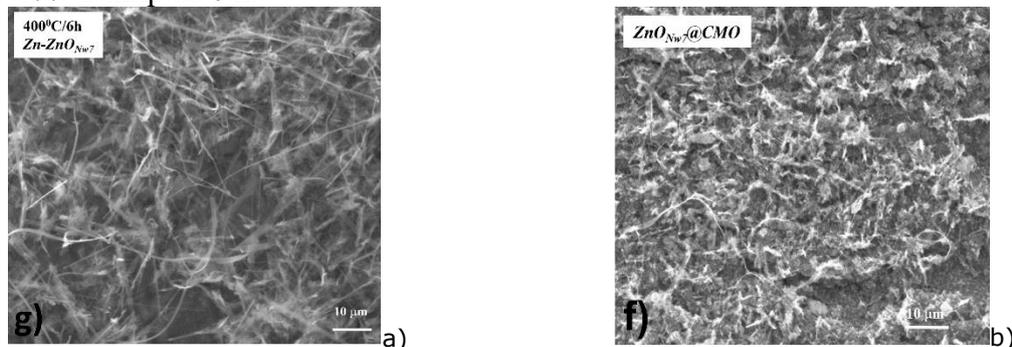


Figura 14. Imaginile SEM ale probelor din cadrul programului experimental a probelor oxidate la temperatura de 400°C timp de 6 h: a) Zn-ZnO(NW); Zn-ZnO@CuMnO₂

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.

Pentru a evalua caracteristicile de detecție de CO₂ gazos a sensorului heterojuncțional s-au efectuat măsurători I-T la diferite temperaturi de menținere între 25 și 200°C, și la o concentrație de CO₂ de 400 ppm în gazul transportor.

În figura 15a se reprezintă corelația dintre temperatura de testare și răspunsul senzorilor ZnO_{Nw}@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 15b se prezintă răspunsul sensorului 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 sensorului.[12]

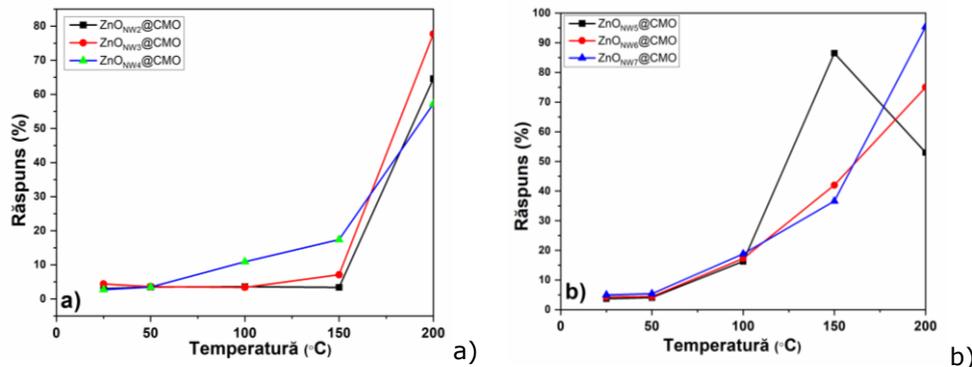


Figura 15. Caracteristicile de detecție ale sensorului heterojuncțional: a) ZnO(NW) obținute la 350°C ; b) ZnO(NW) obținute la 400°C

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

În această cercetare, s-a prezentat utilizarea benzilor metalice cu structură amorfă 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 (Fe₂O₃) pe suprafața acestor benzi folosind un proces de oxidare chimică. Stratul semiconductor de tip p-CuMnO₂ a fost depus pe suprafața heterostructurilor Fe-Fe₂O₃ prin procesul „Dr. Blade” (prezentat în figura 8).

Analizele structurale XRD au confirmat obținerea pe suprafața benzilor amorfă a oxidului cu structură hexagonală de Fe₂O₃, cristalizat în urma oxidării chimice a benzilor amorfă. Analizele morfologice SEM arată că în urma procesului de oxidare chimică pe suprafața benzilor se poate observa formarea unor structuri oxidice sub formă de bile oxidice "hollow", asemănătoare cu un ghem de ață. că filmele de CuMnO₂ acoperă straturile de oxid de fier, păstrând morfologia substratului. După depunere stratului de CuMnO₂ se observă că

particulele semiconductorului de tip "p" înconjoară particulele de tip "n", formând astfel o structură heterostructurală. În figura 16 sunt prezentate imaginile SEM ale suprafețelor heterostructurilor Fe-Fe₂O₃ și Fe-Fe₂O₃/CuMnO₂.

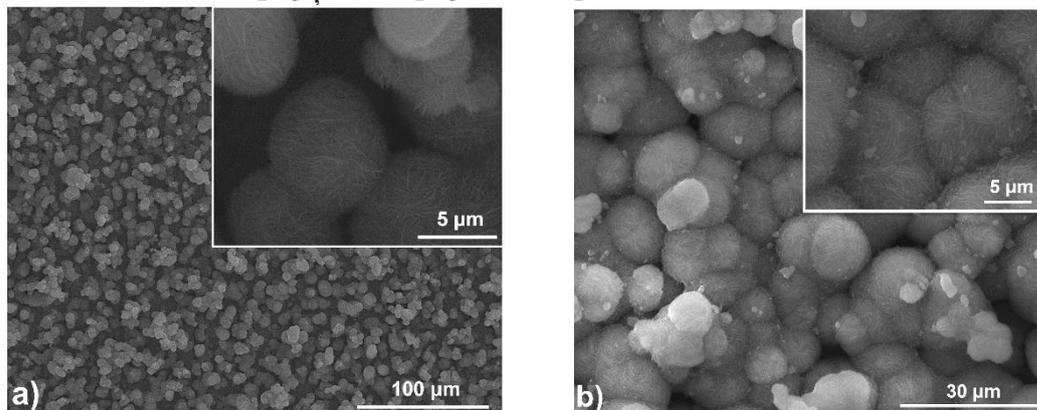


Figura 16. Morfologiile SEM ale plăcutelor flexibile decorate cu nanoparticule oxidice; a) Oxid hexagonal de Fe₂O₃; b) Strat de CuMnO₂ depus peste stratul crescut de Fe₂O₃.

De asemenea straturile semiconductoare oxidice au fost investigate din punct de vedere electrochimic utilizând măsurarea Mott-Schottky. În acest caz pentru electrodul decorat cu particule de Fe₂O₃ care este noutatea din acest subcapitol prin panta pozitivă a drepte sugerează conducția de tip-n a materialului sintetizat. Potențialul de bandă "flat-band" VFB pentru oxidul de Fe₂O₃ a fost determinat ca fiind 0.59 V vs. NHE, iar numărul purtătorilor de sarcină a fost determinat ca fiind de $4.16 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Măsurătorile I-V confirmă formarea heterojoncțiunii n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂ cu o tensiune de pornire scăzută de 0,816 V (figura 17a).

Figura 17b prezintă o ilustrație grafică dintre temperatura de testare și răspunsul sensorului flexibil heterojoncțional testat la o concentrație de 400 ppm CO₂ în gazul transportor.

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 °. Folosind heterojoncțiunea 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 17b că răspunsul sensorului 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 credință în spinel testele nu s-au realizat la temperaturi mai mari de 200 °C.

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.

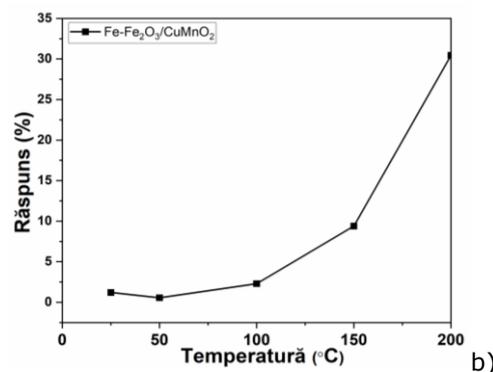
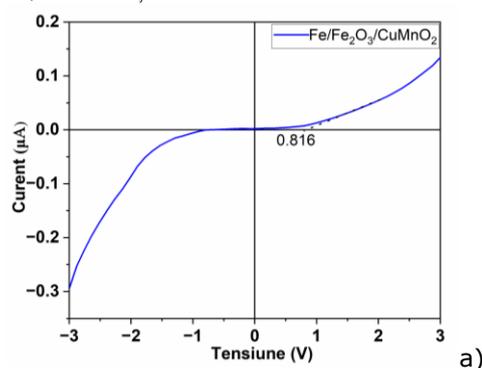


Figura 17. Caracteristicile de detecție ale senzorului heterojuncțional: a) Curba IV; b) Analiza I-T pentru detecția de CO₂ în funcție de temperatură

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

În acest subcapitolul sunt prezentate cercetările 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 CuZrAl s-au realizat materiale oxidice și/sau nanoporoase cu potențial ridicat de întrebuințare în domeniul senzoric.

Oxidarea termică a benzilor amorfe 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 amorfe 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.[13]

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 Cu₂O și nanoparticule de Ag. În studiul realizat, au fost sintetizate structuri nanoporoase cu pori de dimensiuni variabile între 50 și 500 nm pentru aliajul Cu₄₈Zr₄₇Al₅ și între 10 și 500 nm pentru aliajul Cu₄₅Zr₄₅Al₅Ag₅. Cu un conținut ridicat de Ag, aliajul Cu₄₀Zr₄₅Al₅Ag₁₀ nu formează o rețea interconectată de pori, ci rezultă cratera 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 Cu₄₅Zr₄₅Al₅Ag₅ poate duce la o reducere a spațiului dintre pori și implicit la o scădere a dimensiunii totale a porilor.[14]

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 acestor experimentări 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 dealierea și oxidarea termică a benzilor amorfe, ceea ce reprezintă o premieră.

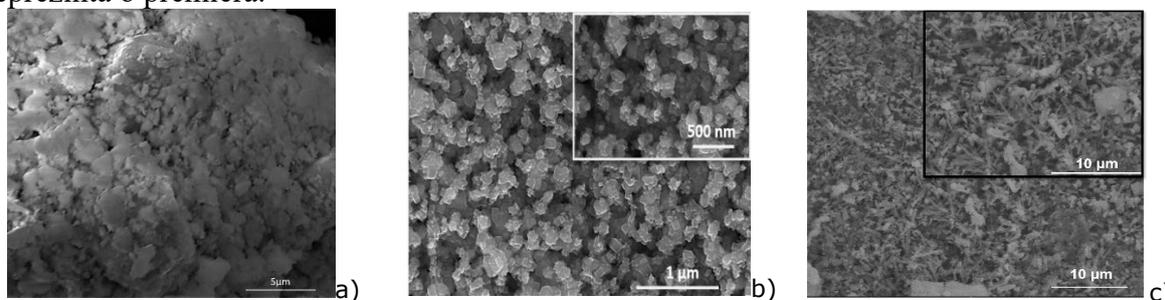


Figura 18. Morfologie SEM a materiale oxidice sintetizate: a) oxid mixt de Cu-Zr obținut prin oxidare termică; b) naocuburi de Cu₂O pe substrat NPC sintetizate prin procesul de dealiere; c) nanofire de CuO obținute prin dealiere și oxidare

Rezultate obținute relevă posibilitatea utilizării aliajelor metalice amorfе (în cazul de față a celor din familia Cu-Zr-Al) pentru producerea de materiale oxidice și/sau nanoporoase în vederea aplicării lor în domeniul senzoricii. Se evidențiază viabilitatea și ușurința cu care aceste materiale pot fi obținute. Integrarea acestor materiale în module senzitive reprezintă o aplicație în curs de dezvoltare, care urmează să fie explorată în continuarea cercetărilor științifice doctorale.

CAPITOLUL 4. CONCLUZII GENERALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Concluzii generale

Cercetarile efectuate în prezenta teză 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 TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CuMnO₂ și NPC, NPC/oxid. Scopul principal este obținerea 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-au efectuat investigații structurale, analize fizico-chimice în vederea caracterizării 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 CO₂ și a radiației UV.

În baza rezultatelor obținute se poate concluziona faptul că s-au realizat o serie de heterojuncțiuni oxidice – unele nemaîntâlnite în literatura de specialitate - cu un potențial deosebit în utilizarea lor în domeniul senzoricii .

Astfel :

- s-a reușit obținerea și caracterizarea, pentru prima dată, a heterojuncțiuni de tip n-TiO₂/p-CuMnO₂ folosind un substrat conductor de aur, evidențiind astfel potențialul și oportunitățile oferite de această heterojuncțiuni pentru cercetările viitoare.
- s-a dezvoltat în premieră un fotodetector auto-alimentat și transparent utilizând heterojuncțiuni n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe un substrat FTO pentru dezvoltarea de senzori de UV
- pentru prima dată, s-a obținut un fotodetector pentru detecția de UV utilizând heterojuncțiuni n-TiO₂/p-CuMnO₂ pe un substrat de titan.
- s-a realizat un senzor pentru detecția de CO₂ utilizând heterojuncțiuni n-ZnO/p-CuMnO₂ pe substrat de Zn.
- s-a dezvoltat un senzor flexibil pentru detecția de CO₂ utilizând heterojuncțiuni n-Fe₂O₃/p-CuMnO₂ pe substrat de aliaj metalic cu structură amorfă.

Se consideră de asemenea ca și contribuție însemnate

- producerea de materiale oxidice și/sau nanoporoase obținute din dealierea și oxidarea termică a benzilor din aliajul amorf pe baza de CuZrAl
- utilizarea procedurilor de oxidare termică și chimică a benzilor metalice în optimizarea construcției senzorilor

Concluziile prezentate au demonstrat că acest domeniu este actual și de interes, senzorii pentru monitorizarea mediului pe baza de heterojuncțiuni oxidice n-p putând fi aplicați cu succes în diferite aplicații de detecție și monitorizare datorită costului de producere scăzut și eficiența energetică de producție ridicată.

Direcții viitoare de cercetare

Studiile și experimentările efectuate au condus la identificare unor noi direcții de cercetare în acest domeniu dintre care se pot menționa

- integrarea materialelor oxidice heterostructurate 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 contribuind la dezvoltarea senzorilor de gaze cu auto-susținere și/sau auto-alimentare.

Bibliografie selectivă

1. Martin, R.M. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press* **2020**, 2nd Edition
2. Fine, G.F.; Cavanagh, L.M.; Afonja, A.; Binions, R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors (Basel)* **2010**, *10*, 5469-5502, doi:10.3390/s100605469.
3. Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B* **2018**, *229*, 206-217, doi:10.1016/j.mseb.2017.12.036.
4. Nunes, D.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Pereira, S.; Branquinho, R.; Barquinha, P.; Fortunato, E.; Martins, R. Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semiconductor Science and Technology* **2019**, *34*, 043001, doi:10.1088/1361-6641/ab011e.
5. Dadkhah, M.; Tulliani, J.M. Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications. *Sensors (Basel)* **2022**, *22*, doi:10.3390/s22134669.
6. Miller, D.R.; Akbar, S.A.; Morris, P.A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *204*, 250-272, doi:10.1016/j.snb.2014.07.074.
7. Zappa, D.; Galstyan, V.; Kaur, N.; Munasinghe Arachchige, H.M.M.; Sisman, O.; Comini, E. "Metal oxide -based heterostructures for gas sensors"- A review. *Anal Chim Acta* **2018**, *1039*, 1-23, doi:10.1016/j.aca.2018.09.020.
8. Li, Z.; Li, H.; Wu, Z.; Wang, M.; Luo, J.; Torun, H.; Hu, P.; Yang, C.; Grundmann, M.; Liu, X.; 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*, 470-506, doi:10.1039/c8mh01365a.
9. Lazau, C.; Poienar, M.; Orha, C.; Ursu, D.; Nicolaescu, M.; Vajda, M.; Bandas, C. Development of a new "n-p" heterojunction based on TiO₂ and CuMnO₂ synergy materials. *Materials Chemistry and Physics* **2021**, *272*, 124999, doi:10.1016/j.matchemphys.2021.124999.
10. 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*, doi:<https://doi.org/10.3390/ma15155229>.
11. Nicolaescu, M.; Bandas, C.; Orha, C.; Șerban, V.; Lazău, C.; Căprărescu, S. Fabrication of a UV Photodetector Based on n-TiO₂/p-CuMnO₂ Heterostructures. *Coatings* **2021**, *11*, 1380, doi:10.3390/coatings11111380.
12. Nicolaescu, M.; Bandas, C.; Orha, C.; Purcar, V.; Lazau, C. Development of the Zn-ZnO(Nw)@CuMnO₂ Heterojunction by Low Temperature Zn Foil Oxidation for Gas Sensor Fabrication. *Coatings* **2022**, *12*, 1630.
13. Nicolaescu, M.; Orha, C.; Dabici, A.; Hididis, P.; Codrean, C.; Șerban, V.A. Production of Cu-Zr mixed metal oxides by thermal oxidation of amorphous ribbons. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *45*, 4337-4343, doi:10.1016/j.matpr.2020.12.1157.
14. Nicolaescu, M.; Hididis, P.; Codrean, C.; Hulka, I.; Vajda, M.; Orha, C.; Bandas, C.; Lazau, C.; Aurel Serban, V. Synthesis of nanoporous copper by dealloying CuZrAl and CuZrAlAg amorphous ribbons in acidic solution. *Materials Today: Proceedings* **2023**, *72*, 565-571, doi:10.1016/j.matpr.2022.10.050.