



MD 1666 Y 2023.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1666** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *G01N 27/00* (2006.01)
G01N 27/14 (2006.01)
G01N 27/16 (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului

(21) Nr. depozit: s 2020 0049
(22) Data depozit: 2020.05.13

(41) Data publicării cererii:
2021.11.30, BOPI nr. 11/2021

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:
2023.01.31, BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

(72) Inventatori: LUPAN Oleg, MD; MAGARIU Nicolae, MD; TROFIM Viorel, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

(54) **Procedeu de obținere a senzorului de *n*-butanol pe baza heterojoncțiunii ZnO-Al₂O₃**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconductorilor oxizi, în particular la procedee de obținere ale senzorilor de *n*-butanol pe baza heterojoncțiunii ZnO-Al₂O₃.

Procedeele, conform invenției, include depunerea peliculei nanostructurate de ZnO pe un substrat din sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții, depunerea pe pelicula de ZnO a peliculei de Al₂O₃ cu grosimea de

2
17...20 nm prin metoda vaporizării termice în vid a tri-izopropilatului de aluminiu (Al(C₃H₇O)₃) la temperatura substratului de 450°C, depunerea pe pelicula de Al₂O₃ a contactelor ohmice din Au-Cr în formă de meandru, tratarea fonică rapidă a structurii obținute la temperatura de 650°C timp de 30 s.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 1666 Y 2023.01.31

(54) Method for producing a *n*-butanol sensor based on ZnO-Al₂O₃ heterojunction

(57) Abstract:

1
The invention relates to oxide semiconductor equipment and technology, in particular to methods for producing *n*-butanol sensors based on a ZnO-Al₂O₃ heterojunction.

The method, according to the invention, comprises the deposition of a nanostructured ZnO film on a glass substrate by chemical synthesis from a solution, deposition of a Al₂O₃ film on a ZnO film of a

2
thickness of 17...20 nm, by vacuum thermal evaporation of aluminum triisopropylate (Al(C₃H₇O)₃) at the substrate temperature of 450°C, deposition on the Al₂O₃ film of meander-shaped ohmic Au-Cr contacts, fast photon processing of the resulting structure at a temperature of 650°C for 30 s.

Claims: 1

Fig.: 3

(54) Способ получения сенсора *n*-бутанола на основе гетероперехода ZnO-Al₂O₃

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к технике и технологии оксидных полупроводников, в частности к способам получения сенсоров *n*-бутанола на основе гетероперехода ZnO-Al₂O₃.

Способ, согласно изобретению, включает нанесение наноструктурной пленки ZnO на стеклянную подложку методом химического синтеза из раствора, нанесение на пленку ZnO пленки Al₂O₃

2
толщиной 17...20 нм, методом вакуумного термического испарения триизопропилата алюминия (Al(C₃H₇O)₃) при температуре подложки 450°C, нанесение на пленку Al₂O₃ меандрообразных омических контактов Au-Cr, быструю фотонную обработку полученной структуры при температуре 650°C в течение 30 с.

П. формулы: 1

Фиг.: 3

Descriere:

5 Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconductorilor oxizi, în particular la procedee de obținere ale senzorilor de butanol pe baza heteronjocțiilor ZnO-Al₂O₃.

Butanolul se folosește pe larg în calitate de solvent pentru confecționarea lacurilor și vopselelor. În SUA anual se produce circa 1,39 mlrd litri de n-Butanol. La butanol pragul de percepție a mirosului este la nivelul 14-16 ppm, însă limita admisibilă a concentrației acestuia în aer este ≈ 3,3 ppm. Din aceste considerente este necesar de confecționat senzori sensibili la concentrații mici a butanolului. Pentru confecționarea senzorilor de n-Butanol deseori se utilizează pelicule sau nanostructuri din semiconductorii oxizi (SnO₂, In₂O₃, ZnO, ș.a.).

10 Este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de n-butanol pe baza nanoparticulelor de ZnO, sinterizate prin metoda solvotermală, care constă în pregătirea unei soluții cu anumite cantități de substanțe chimice [Zn(CH₃COO)₂+KOH+CH₃OH]. După agitarea magnetică timp de 20 min, soluția se introduce într-o autoclavă, căptușită cu teflon, la temperatura de 100°C timp de 4 ore. Produsul obținut se centrifughează, iar precipitatul alb se spală bine cu etanol și se usucă la 60°C peste noapte. Pentru confecționarea senzorului de n-butanol, produsul obținut (nanoparticule de ZnO) se amestecă cu apă deionizată pentru a forma o pastă, care cu ajutorul unui stilou pentru vopsele, se depune atent pe suprafața exterioară a unui tub din ceramică, la capetele căruia sunt executate două

15 20 contacte din Au. Tubul de ceramică cu pasta depusă se calcinează la temperatura de 400°C timp de 2 ore. În interiorul tubului se introduce un încălzitor din Ni-Cr. Senzorul de gaz pregătit în așa mod, se tratează termic la temperatura de 320°C timp de 48 ore cu scopul îmbunătățirii stabilității pe termen lung de funcționare [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în imposibilitatea de a obține senzori de n-butanol cu parametrii reproductibili deoarece metoda de depunere atentă a pastei din nanoparticule de ZnO nu permite de a obține grosimi precise a peliculei depuse. Un alt dezavantaj constă în sensibilitate mică a senzorului obținut, la concentrații joase (30 ppm) a gazului și temperatura de operare de 320°C, răspunsul fiind doar S≈12.

Este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de n-butanol, confecționat pe baza sferelor goale de ZnO, care are un răspuns S≈22 la 30 ppm de n-butanol și temperatura de operare de 385°C. Pentru pregătirea sferelor goale cu diametrul de ~500 nm sunt necesare minimum 8 ore, iar pentru acoperirea lor cu nanoparticule de ZnO au fost necesare 12 ore și încă 2 ore pentru calcinarea soluției la temperatura de t=500°C. Senzorul este obținut, analogic cazului precedent, prin depunerea cu grijă a pastei, care conține nanoparticule de ZnO, pe suprafața exterioară a tubului de ceramică. Cu scopul stabilității viitorului senzor, tubul cu pastă depusă este tratat termic la temperatura de 340°C timp de 72 ore [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în timpul îndelungat de pregătire a sferelor goale din polistiren și acoperirea lor cu nanostructuri de ZnO depuse din ZnCl₂+H₂O.

40 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a senzorului de n-butanol pe baza nanoparticulelor de ZnO, în care pentru a prepara particulele de nano-oxid de ZnO, surfactantul cationic (CTAB) a fost amestecat cu apă deionizată distilată cu agitare până la obținerea unei soluții omogene (0,08 M). Soluția de NH₄OH diluat (soluție 25% mas, 10 ml) a fost apoi adăugată în soluția CTAB cu agitare. Când soluția de amestecare a devenit omogenă, s-a adăugat, respectiv, o soluție de ZnCl₂ (0,40 M), sub agitare puternică. După 4 ore de agitare, produsele au fost maturate la temperatura ambiantă timp de 96 de ore. Produsele rezultate au fost filtrate, spălate cu apă distilată pentru a îndepărta surfactantul și apoi uscate la temperatura ambiantă. Evoluția completă a surfactantului din produsele așa preparate pentru a obține nanoparticulele de ZnO a fost realizată prin tratament termic timp de 2 ore la temperatura de 500°C în flux de aer atmosferic. Acest senzor are un răspuns mai mare decât în cazurile precedente S≈50 la concentrația n-butanolului de 30 ppm și temperatura de operare de 260°C [3].

50 Dezavantajul acestui procedeu, ca și în cazurile de mai sus, constă în timpul îndelungat de obținere a nanoparticulelor.

Dezavantajul comun al procedeelor menționate mai sus constă în modul lor de fabricare. În toate cazuri senzorul se confecționează pe baza unui tub din ceramică, suprafața căruia se acoperă cu atenție cu o suspensie de nanoparticule de ZnO cu grosimea aproximativ de 0,6-0,8 mm. Toate aceste procedee se caracterizează printr-un număr mare de operații tehnologice de obținere a nanoparticulelor de ZnO, iar pelicula senzitivă, depusă manual din pastă, nu permite obținerea senzorilor cu parametrii reproductibili și aplicarea lor la producerea în serie.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în confecționarea unui senzor de n-butanol cu o sensibilitate mai mare la concentrații mici a gazului, reproductibilitate a parametrilor mai înaltă și o tehnologie de fabricare mai precisă, precum și cost-efectivă.

5 Procedeeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include depunerea peliculei nanostructurate de ZnO pe un substrat din sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție, depunerea pe pelicula de ZnO a peliculei de Al₂O₃ cu grosimea de 17...20 nm, prin metoda vaporizării termice în vid a tri-izopropilatului de aluminiu (Al(C₃H₇O)₃) la temperatura substratului de 450°C, depunerea pe pelicula de Al₂O₃ a contactelor ohmice din Au-Cr în formă de meandru, tratarea fonică rapidă a structurii obținute la temperatura de 650°C timp de 30 s.

10 Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3 care reprezintă:

- fig. 1, construcția senzorului, (a: 1 - substratul din sticlă, 2 - pelicula ZnO nanostructurată, 3 - pelicula Al₂O₃, 4 - contacte ohmice Au-Cr; b - foto senzorilor pe suport din sticlă);
- fig. 2, sensibilitatea/răspunsul senzorului la diferite gaze (cu concentrația de 30 ppm) la temperatura de operare;
- 15 - fig. 3, dependența sensibilității senzorului de concentrația n-butanolului.

Exemplul de realizare a invenției

Pe suprafața substratului din sticlă (1) (fig. 1a), prealabil degresat prin metoda sintezei chimice din soluție (SCS) care conține ZnSO₄+NaOH+H₂O, se depune pelicula de ZnO nanocolumnară prin scufundare-spălarea repetată a sticlei. Procesul de depunere se efectuează timp de 2-3 min.

Pe suprafața peliculei nanostructurate de ZnO, prin metoda vaporizării termice în vid la presiunea reziduală a aerului (10⁻³-10⁻⁴ mm Hg) se depune pelicula de Al₂O₃ cu grosimea de 17-20 nm (fig. 1a). Pelicula se depune prin vaporizarea tri-izopropilatului de aluminiu Al(C₃H₇O)₃ la temperatura de vaporizare de 118°C și temperatura suportului de 450°C. Vaporizarea are loc momentan la atingerea temperaturii necesare. După depunerea peliculei de Al₂O₃, în aceeași sistemă, din alte două vaporizatoare se depune pelicula de Cr cu grosimea de 2-3 nm pentru adeziune și pelicula de Au cu grosimea de 150-170 nm.

Formarea configurației contactelor senzorului are loc cu ajutorul fotolitografiei, care permite de a procesa simultan contactele pentru toți senzorii care pot fi formați pe suportul din sticlă (fig. 1b). Ultima operație tehnologică în cadrul procedeeului de obținere a senzorului de n-butanol reprezintă tratarea fonică rapidă a structurii obținute la temperatura de 650°C timp de 30 s, necesară pentru majorarea adeziunii contactelor și peliculei nanostructurate de ZnO.

După cum se vede din procesul tehnologic descris pentru formarea senzorului de butanol pe baza heterojuncțiunii ZnO-Al₂O₃, operațiile sunt îndeplinite în corespundere cu tehnologia microelectronică, permite de a procesa simultan mai mulți senzori, care au aceleași parametri.

Din figura 2 se poate observa că sensibilitatea senzorului pe baza heterojuncțiunii ZnO-Al₂O₃ are răspunsul la n-butanol $S=R_a/R_g=75$ și selectiv reacționează la n-butanol față de alte gaze cercetate.

40 Din analiza rezultatelor, prezentate în figura 3 se observă că senzorul are o sensibilitate înaltă la concentrații mici ale n-butanolului, iar majorarea concentrației trece senzorul în regim de saturație.

Din grafic se poate determina concentrația minimă a n-butanolului în aer, care poate fi detectată de senzor este ≈ 1 ppm, adică va permite detectarea cu precizie.

45 Din cele spuse mai sus se vede că procedeeul de obținere a senzorilor de n-butanol pe baza heterojuncțiunii ZnO-Al₂O₃ este destul de simplu cu aplicarea operațiilor de procesare a microelectronicii se caracterizează printr-o reproductibilitate mai înaltă a parametrilor, iar senzorii obținuți se caracterizează printr-o sensibilitate mai mare și selectivitate față de n-butanol.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Liu, Xu & Chen, Nan & Xing, Xinxin & Li, Yuxiu & Xuechun, Xiao & Wang, Yude & Djerdj, Igor. A high-performance n-butanol gas sensor based on ZnO nanoparticles synthesized by a low-temperature solvothermal route. RSC Adv, vol 5, 2015
2. Han, B., Liu, X., Xing, X., Chen, N., Xiao, X., Liu, S., & Wang, Y. A high response butanol gas sensor based on ZnO hollow spheres. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, vol. 237, p. 423-430
3. Wang Zhezhe, Hongchao, Shang Rongjun, ZHao Xinxin, Xing Yude Wang ZnO nanoparticles as sensing materials with high gas response for detection of n-butanol gas. Journal of Nanostructures 2017, vol. 7(2), p. 103-110

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a senzorului de *n*-butanol pe baza heterojoncțiunii ZnO-Al₂O₃, care include depunerea peliculei nanostructurate de ZnO pe un substrat din sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții, depunerea pe pelicula de ZnO a peliculei de Al₂O₃ cu grosimea de 17...20 nm, prin metoda vaporizării termice în vid a tri-izopropilatului de aluminiu (Al(C₃H₇O)₃) la temperatura substratului de 450°C, depunerea pe pelicula de Al₂O₃ a contactelor ohmice din Au-Cr în formă de meandru, tratarea fonică rapidă a structurii obținute la temperatura de 650°C timp de 30 s.

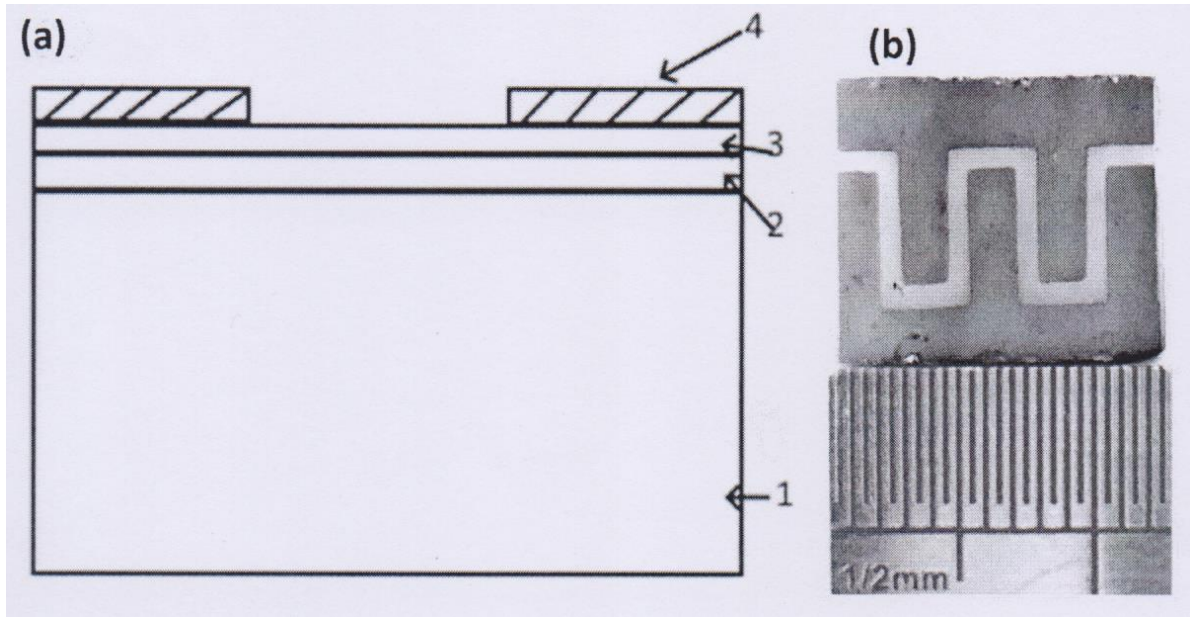


Fig. 1

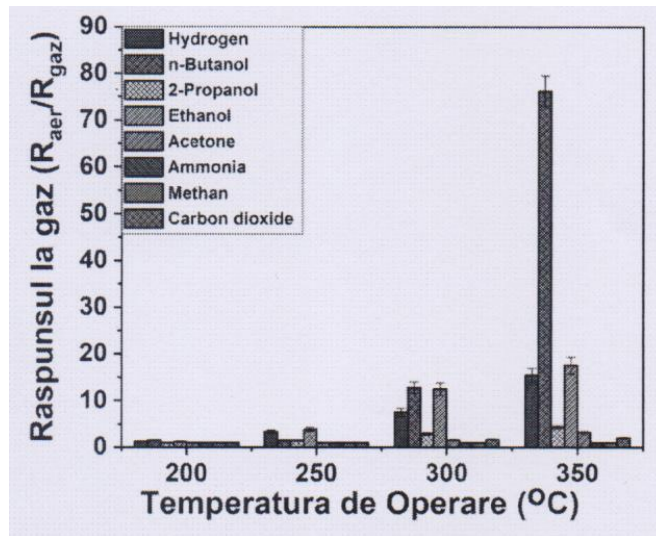


Fig. 2

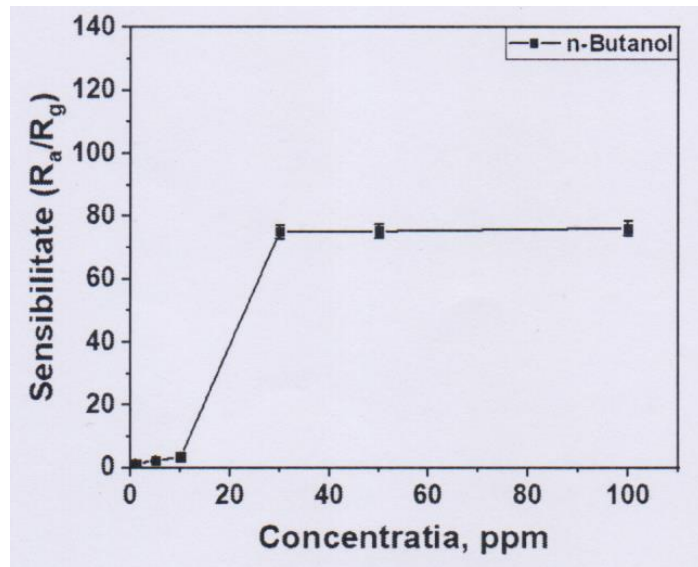


Fig. 3