



MD 4917 C1 2025.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4917** (13) **C1**
(51) Int.Cl: **B82B 3/00** (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C01G 9/02 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/26 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2023 0002 (22) Data depozit: 2023.03.07 (41) Data publicării cererii: 2024.09.30, BOPI nr. 9/2024	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2025.02.28, BOPI nr. 2/2025
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAN Cristian, MD; BUZDUGAN Artur, MD; LUPAN Oleg, MD; BÎRNAZ Adrian, MD; MAGARIU Nicolae, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a senzorului de ZnO/Al₂O₃ sensibil la compuși organici volatili**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la tehnica de măsurare și monitorizare a mediului ambiant, în special la senzori pe bază de ZnO/Al₂O₃, destinați detectării compușilor organici volatili.

Procedeu, conform invenției, constă în depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții a peliculei de ZnO, tratarea termică în aer la 650 °C timp de 120 min, depunerea ulterioară prin metoda vaporizării termice în vid a peliculei de Al₂O₃ cu grosimea de 12 nm, depunerea contactelor din aur și tratarea în câmp de radiație gama de la o sursă de Cs-137 timp de 60 s cu un debit al dozei de 6,4 μGy/min a senzorului de ZnO/Al₂O₃.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 4917 C1 2025.09.30

Descriere:

Invenția se referă la tehnica de măsurare și monitorizare a mediului ambiant, în special la senzori pe bază de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, destinați detectării compușilor organici volatili, de exemplu, acetona, *n*-butanol, etanol și 2-propanol.

Acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) este folosită pe larg ca solvent organic și ca reactant în diverse procese de termoliză și reacții de sinteză în chimia organică. Aceasta este lichidă incoloră cu miros dulceag, în concentrații mai ridicate înțepător, ușor inflamabil, și în combinație cu aerul formează un amestec exploziv. Acetona se dizolvă în orice proporție cu apa și majoritatea solvenților. În medicină prin măsurări a concentrației în aerul expirat este un indice al diabetului zaharat (What is acetone, and does it have risks? MedicalNewsToday, 2021, url: <https://www.medicalnewstoday.com/articles/what-is-acetone>).

n-Butanolul este folosit ca conservant sau solvent de stabilizare în produsele medicinale veterinare, ca agent de aromatizare în produsele alimentare, băuturile alcoolice și antibiotice, ca sedativ uman în medicină și ca solvent pentru confecționarea lacurilor, șelacurilor și vopselelor în industria chimică. Toxicitatea severă a *n*-butanolului provoacă hipotensiune arterială, aritmii cardiace și pneumonită hemoragică (la aspirații). În cazul expunerilor respiratorii severe poate apărea edem pulmonar (What is *n*-Butanol?, 2020, url: <https://ecolink.com/info/what-is-n-butanol/>).

Etanolul ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) este un lichid volatil, inflamabil și incolor. Acesta este folosit pe larg ca solvent, sursă de combustibil și materie primă în sinteza altor compuși chimici. Etanolul este un drog psihotrop, care cauzează dependență, cu intoxicație acută caracteristică (What is Ethanol Used For? By Jessica Clifton, 2019, url: <https://www.chemicals.co.uk/blog/what-is-ethanol-used-for>).

2-Propanolul (izopropanol) este un compus organic incolor, inflamabil, cu legătura chimică polară. Acesta este folosit la fabricarea unei game largi de produse chimice industriale și de uz casnic, fiind și ingredient comun în produse, astfel ca antisepticele, dezinfectanții pentru mâini și detergenții. Cantități mici de izopropanol sunt produse în organism în cetoacidoza diabetică. O altă utilizare a acestuia fiind în calitate de ingredient major în aditivii pentru combustibili (What is Isopropanol Used For? By Jessica Clifton, 2018, url: <https://www.chemicals.co.uk/blog/what-is-isopropanol-used-for>).

Din considerentele expuse mai sus se impune o monitorizare a prezenței și concentrației stării gazoase a compușilor organici volatili menționați.

Compușii organici volatili fac parte din clasa substanțelor organice cu legături suficiente de hidrogen. Amoniacul însă, fiind compus organic cu legături de hidrogen, are legătura de hidrogen foarte slabă.

Pentru confecționarea senzorilor de gaze se utilizează frecvent pelicule sau nanostructuri din semiconductori oxizi (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO etc.), inclusiv nanostructuri complexe.

Se cunosc mai multe procedee de obținere a senzorilor pentru detectarea vaporilor de compuși organici volatili. Astfel, se cunoaște procedeul de obținere a senzorilor de *n*-butanol pe baza nanoparticulelor de ZnO , sintetizate prin metoda solvothermală din soluții de substanțe chimice. După agitare magnetică timp de 20 min soluția se introduce într-o autoclavă la $T=100^\circ\text{C}$ pentru 4 ore. Produsul rezultat este centrifugat pentru obținerea ZnO ca precipitat alb de nanoparticule, care este bine spălat cu etanol și uscat la $T=60^\circ\text{C}$ timp de 10 ore. Ulterior, confecționarea senzorului de *n*-butanol se realizează prin amestecarea nanoparticulelor de ZnO cu apă deionizată, formând o pastă, care este utilizată pentru depunerea pe un suport ceramic tubular, la capetele căruia sunt depuse contacte din Au. Senzorul astfel format este supus calcinării la $T=400^\circ\text{C}$ timp de 2 ore. Apoi, în interiorul tubului este introdus un încălzitor din Ni-Cr pentru tratarea termică la $T=320^\circ\text{C}$ timp de 48 ore cu scopul asigurării stabilității parametrilor funcționării [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în timpul îndelungat de confecționare a senzorului, reproductibilitatea joasă a parametrilor și sensibilitatea la temperaturi de operare de peste 320°C .

Mai este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului pentru compuși organici volatili, care se efectuează prin metoda RF cu pulverizare la temperatura camerei a ZnO pe un substrat de Si de *n*-tip, ulterior tratat termic în aer la 500°C timp de 6 ore [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în complexitatea procesului de obținere, fiind necesară tratarea termică pentru o perioadă îndelungată, și obținerea senzorilor de gaz sensibili la concentrația de 500 ppm etanol ($S\approx 4,5$), 2-propanol ($S\approx 4$) și acetona ($S\approx 12$) cu temperatura de operare optimă de 400°C .

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a senzorilor pentru compuși organici volatili pe baza heterostructurii $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, care include utilizarea unui suport din sticlă, pe suprafața căruia prin metoda sintezei chimice din soluții este depusă o peliculă din ZnO . Peliculele au fost tratate termic la temperatura de 450 , 550 și 650°C timp de 120 min. Ulterior, prin metoda depunerii straturilor atomice au

fost depuse pelicule de Al_2O_3 cu o grosime de 5-15 nm, contacte din Au-Cr, urmate de tratare termică la temperatura de 620 °C timp de 40 min [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în sensibilitatea scăzută a senzorilor, prezentând un răspuns la 100 ppm la compușii organici volatili și hidrogen în intervalul temperaturilor de operare de 200-350 °C. Valoarea răspunsului este mai joasă de 30% la 100 ppm la compușii organici volatili la temperatura de operare de 200 °C. La temperatura de operare de 150 °C senzorii prezintă un răspuns de $\approx 10\%$ la 100 ppm la hidrogen.

Dezavantajul comun al senzorilor realizați prin procedeele enunțate este sensibilitatea la temperaturile de operare ale senzorilor relativ înalte (250-350 °C).

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în confecționarea unui senzor pe bază de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cu sensibilitate sporită la compușii organici volatili (de exemplu, acetonă, *n*-butanol, etanol, 2-propanol) și cu micșorarea temperaturii de operare (în intervalul de 150-250 °C), printr-o tehnologie de fabricare simplă și eficientă.

Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că constă în depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții a peliculei de ZnO , tratarea termică în aer la temperatura de 650 °C timp de 120 min, depunerea ulterioară prin metoda vaporizării termice în vid a tri-izopropilatului de aluminiu $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ la temperatura suportului de 450 °C a peliculei de Al_2O_3 cu grosimea de 12 nm, tratarea termică în aer la temperatura de 620 °C timp de 30 min, depunerea contactelor din aur și tratarea în câmp de radiație gamma de la o sursă de Cs-137 timp de 60 s cu un debit al dozei de 6,4 $\mu\text{Gy}/\text{min}$ a senzorului de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Procedul propus este de perspectivă la măsurări în aparatele de zbor în spațiul cosmic, caracterizat cu un nivel de radiații gama sporit, precum și în unele tehnologii industriale cu mediu de lucru special cu fond de radiații gama, inclusiv în medicină.

Rezultatul tehnic constă în confecționarea senzorilor pe bază de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ printr-o tehnologie de fabricare simplă și eficientă, care posedă o sensibilitate sporită la compușii organici volatili (de exemplu, acetonă, *n*-butanol, etanol, 2-propanol), cu micșorarea temperaturii de operare în intervalul de 150-250 °C.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- fig. 1, vederea schematică a senzorului de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- fig. 2, compararea răspunsului dinamic la 100 ppm etanol, *n*-butanol, 2-propanol și acetonă la 150 și 200 °C, respectiv;
- fig. 3, modificarea (în %) valorii răspunsului după tratarea în câmp de radiație gama pentru toate gazele experimentate la diferite temperaturi de operare;
- fig. 4, răspunsul la 100 ppm la vaporii compușilor organici volatili și hidrogen în intervalul de temperaturi de operare de 150-250 °C a senzorului propus raportat la răspunsul la gaz a nanostructurilor neexpuse la radiații gama;
- fig. 5, răspunsul la gaze a senzorului cu structura senzorică $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ propus comparativ cu senzorul pe baza heterostructurii $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ dezvoltat în sursa [3].

Exemplu de realizare a invenției

Inițial se realizează degresarea suportului de sticlă și spălarea în apă deionizată. Ulterior, prin metoda sintezei chimice din soluții, care constă în amestecarea a doi reactanți: 0,033 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și 0,65 M NaOH, dizolvați fiecare în câte 100 ml de apă deionizată, adăugarea apei până la 500 ml de soluție, se depune pelicula de ZnO prin scufundarea suportului de sticlă în soluția obținută la temperatura camerei timp de 1 s și spălarea acestuia prin scufundare în apă distilată la temperatura de 90 °C timp de 1 s. Pentru proba curentă, numărul scufundărilor a fost de 100 ori. Apoi, pelicula de ZnO depusă a fost tratată termic în aer la temperatura de 650 °C timp de 120 min.

Pe suprafața peliculei de ZnO , se depune pelicula de Al_2O_3 prin metoda vaporizării termice în vid la presiunea reziduală a aerului (10^{-3} - 10^{-4} mm Hg) a tri-izopropilatului de aluminiu $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ la temperatura de vaporizare de 118 °C și temperatura suportului de 450 °C. Ulterior, a avut loc tratarea termică în aer la temperatura de 620 °C timp de 30 min a structurii $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Contactele în formă de meandru au fost formate prin pulverizarea în plasmă a aurului. Exemplu de structură finală a senzorului de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ este reprezentată grafic în fig. 1.

Procesul de tratare a senzorului de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ în câmp de radiație gama a avut loc de la o sursă de Cs-137 timp de 60 s, debitul dozei asigurate fiind de 6,4 $\mu\text{Gy}/\text{min}$. Pentru măsurări repetate asigurarea aceluiași debit al dozei în câmp de radiație gama se realiza prin plasarea probei de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la o distanță fixă de 1 m de sursa de Cs-137 cu utilizarea aceluiași filtru de atenuare a dozei.

Din fig. 2 se poate observa răspunsul (S) dinamic al senzorului ($S = I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}}$, unde I_{gaz} – curentul la expunerea la gazul testat, I_{aer} – curentul înainte de expunere la gaz) pe bază de nanostructură de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ înainte și după tratarea cu radiație gama la 100 ppm de vaporii ai compușilor organici volatili (2-propanol,

etanol, *n*-butanol și acetonă) pentru temperatura de operare de 150-200 °C. Se observă apariția răspunsului pentru aceste gaze în urma tratării cu radiație gama, valoarea răspunsului fiind pentru 2-propanol de $\approx 1,25$ la 150 °C, iar la temperatura de 200 °C – de $\approx 2,0$. Pentru măsurările la gazul de etanol în urma tratării cu radiație gama se observă un răspuns de $\approx 1,21$ (150 °C) și $\approx 1,6$ (200 °C). Pentru *n*-butanol se observă un răspuns de $\approx 1,32$ (150 °C) și $\approx 2,1$ (200 °C). Pentru acetonă valoarea răspunsului este de $\approx 1,06$ la 150 °C și $\approx 1,43$ la 200 °C.

În fig. 3 este reprezentată modificarea valorii răspunsului la 100 ppm gaz (în %) înainte și după tratare cu radiație gama pentru diferite temperaturi de operare, observându-se lipsa răspunsului pentru metan și amoniac, iar pentru trei gaze (etanol, *n*-butanol și 2-propanol) valoarea răspunsului după tratare s-a majorat cu ≈ 25 % la 150 °C. La temperatura de operare de 200 °C valoarea răspunsului după tratare s-a majorat cu ≈ 100 -125 % pentru *n*-butanol și 2-propanol, iar la 250 °C cu ≈ 200 -250 % la aceste gaze.

În fig. 4 este reprezentată modificarea valorii răspunsului (în %) înainte și după tratare cu radiație gama pentru toate gazele la care a fost observat răspuns în intervalul de temperaturi 150-250 °C, observându-se mărirea valorii răspunsului în urma tratării.

În fig. 5 sunt comparate valorile răspunsului (*S*) la gaz între rezultatele din invenție a senzorilor de ZnO/Al₂O₃ tratare comparativ cu cea mai apropiată soluție. Valoarea răspunsului a fost determinată conform ecuației ($S = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{aer}}}{G_{\text{gaz}}} \times 100\%$, unde G_{gaz} – conductanța la expunerea la gaz, G_{aer} –

conductanța în aer), care a fost utilizată și în sursa [3]. Din fig. 5 se observă că procedeul propus pentru brevetare prezintă o valoare a răspunsului mult mai mare pentru gazele testate față de cele prezentate în sursa [3], și anume la temperatura de 150-200 °C, cu excepția hidrogenului.

Din cele expuse mai sus se observa că tratarea senzorului în câmp de radiație gama înainte de măsurări, a permis micșorarea temperaturii de operare la 150-250 °C a senzorilor ZnO/Al₂O₃ și pentru un spectru larg de compuși organici volatili cu legături de hidrogen.

Aceasta asigură o perspectivă de îmbunătățire a răspunsului la gazele menționate în medii cu fond mărit de radiații gama, de exemplu în medii specifice la centrale nucleare, în aparate din spațiul cosmic, incinte medicale cu diagnostic cu tratare medicală cu radiații etc.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Xu Liu, Nan Chen, Xinxin Xing, Yuxiu Li, Xuechun Xiao, Yude Wang, Igor Djerdj. A high-performance *n*-butanol gas sensor based on ZnO nanoparticles synthesized by a low-temperature solvothermal route, RSC Advances (2046-2069), 5 (2015), 67, p. 54372-54378, [regăsit la 2024.11.21], URL: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra05148g>>
2. N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A. Abdul Aziz, H. Ahmad, L.Y. Low, ZnO thin films for VOC sensing applications, Journals & Books, Vacuum, Volume 85, Issue 1, 23 July 2010, p. 101-106, [regăsit la 2024.11.21], URL: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.04.009>>
3. O. Lupan, D. S. Carballal, N. Magariu et. al., Al₂O₃/ZnO Heterostructure-Based Sensors for Volatile Organic Compounds in Safety Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2022, [regăsit la 2024.11.21], URL: <<https://doi.org/10.1021/acsami.2c03704>>

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a senzorului de ZnO/Al₂O₃ sensibil la compuși organici volatili, care constă în depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluții a peliculei de ZnO, tratarea termică în aer la temperatura de 650 °C timp de 120 min, depunerea ulterioară prin metoda vaporizării termice în vid a tri-izopropilatului de aluminiu Al(C₃H₇O)₃ la temperatura suportului de 450 °C a peliculei de Al₂O₃ cu grosimea de 12 nm, tratarea termică în aer la temperatura de 620 °C timp de 30 min, depunerea contactelor din aur și tratarea în câmp de radiație gama de la o sursă de Cs-137 timp de 60 s cu un debit al dozei de 6,4 μGy/min a senzorului de ZnO/Al₂O₃.

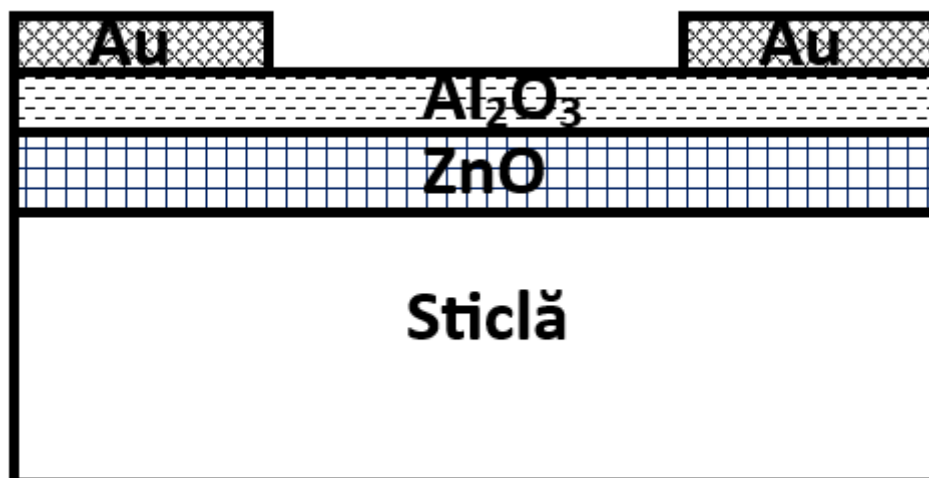


Fig. 1

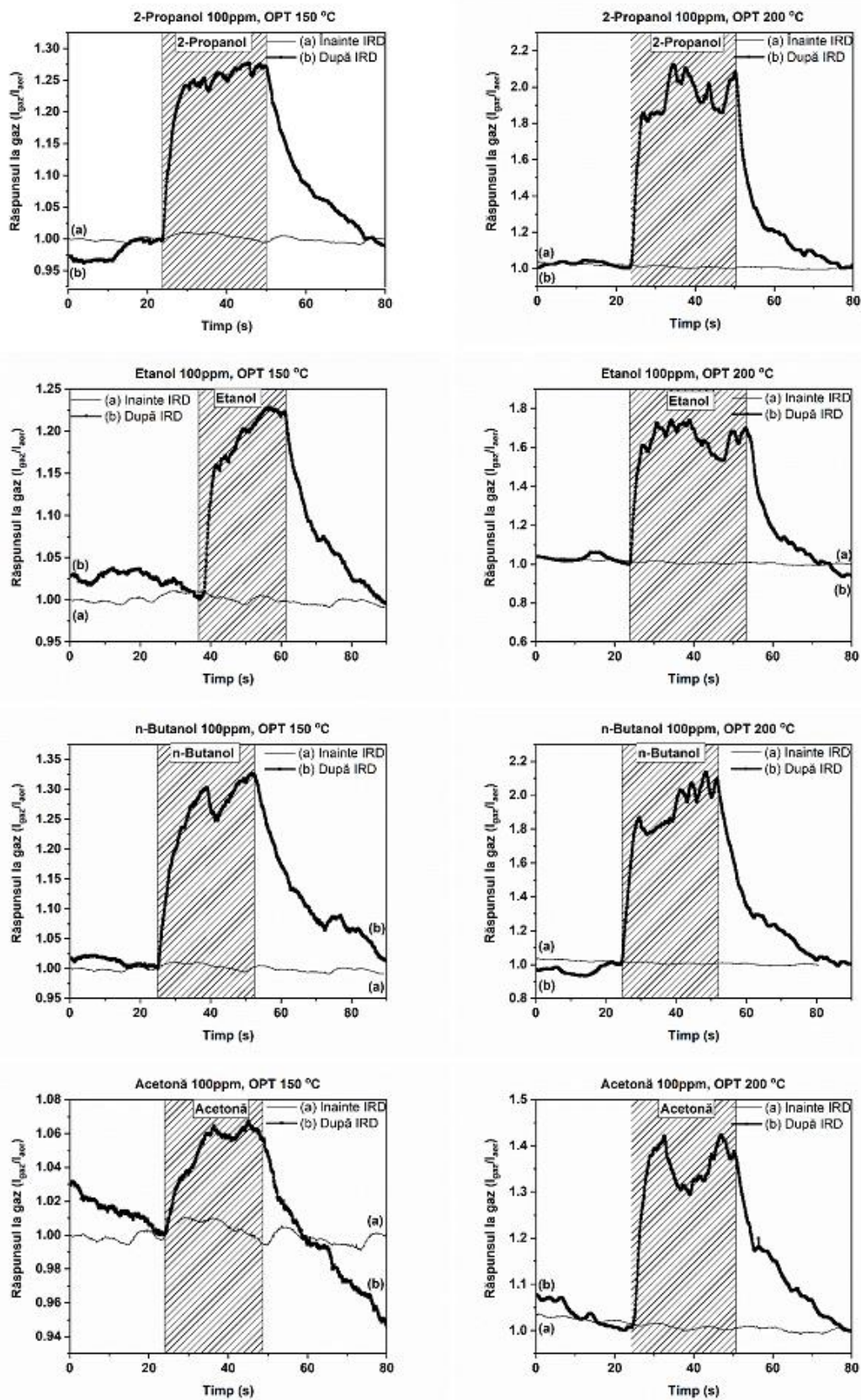


Fig. 2

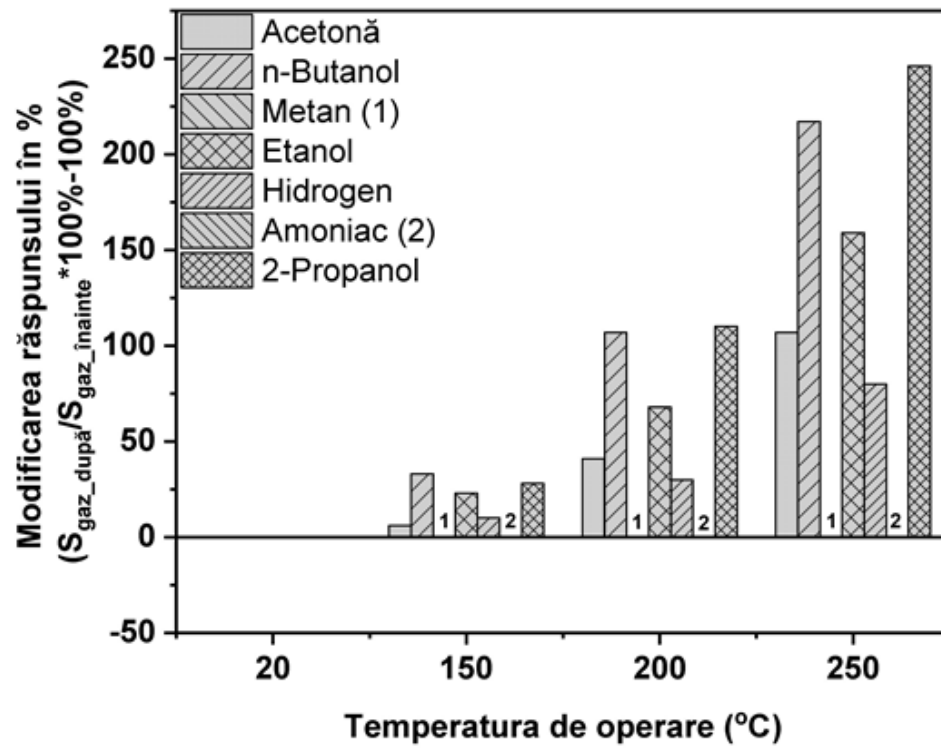


Fig. 3

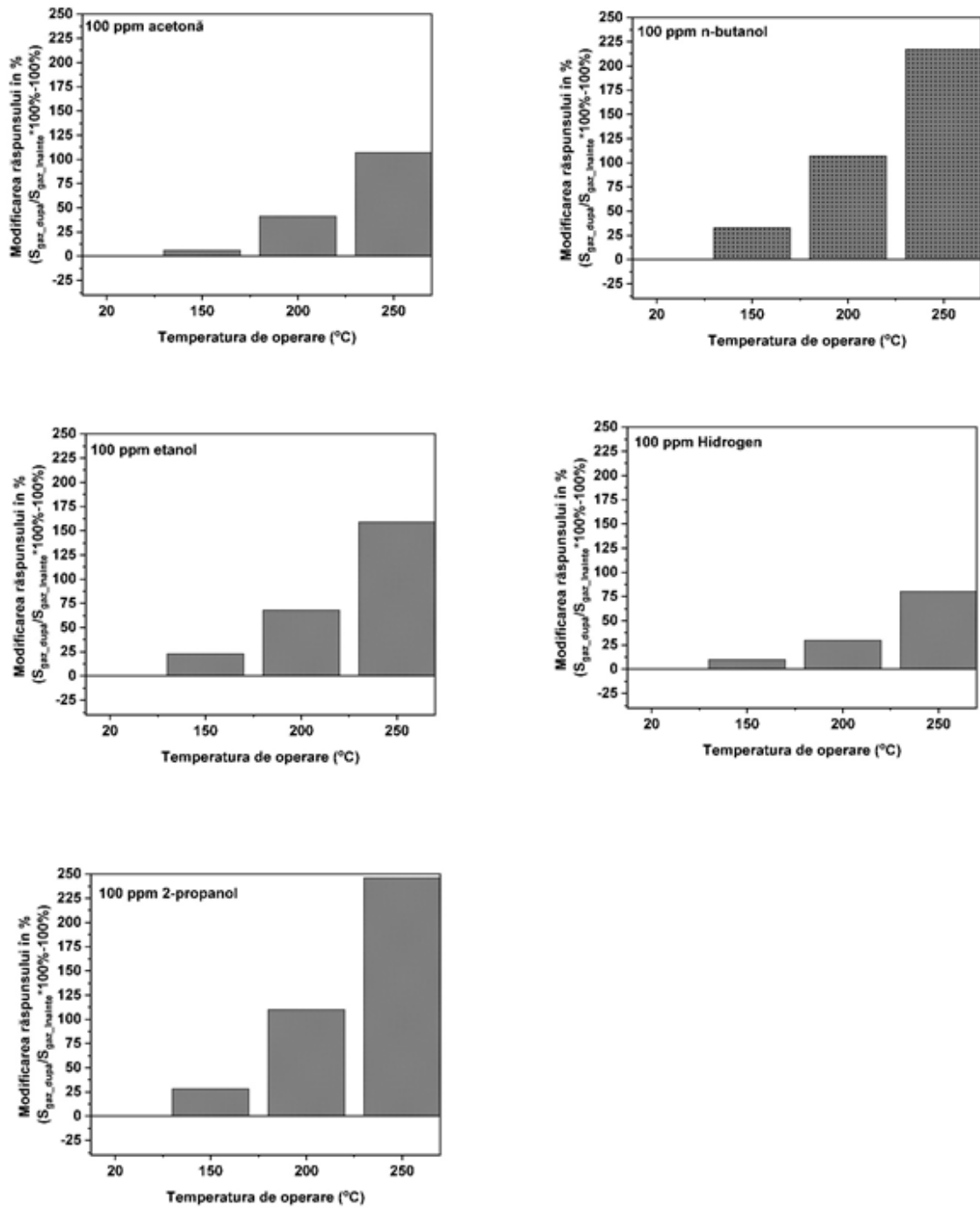


Fig. 4

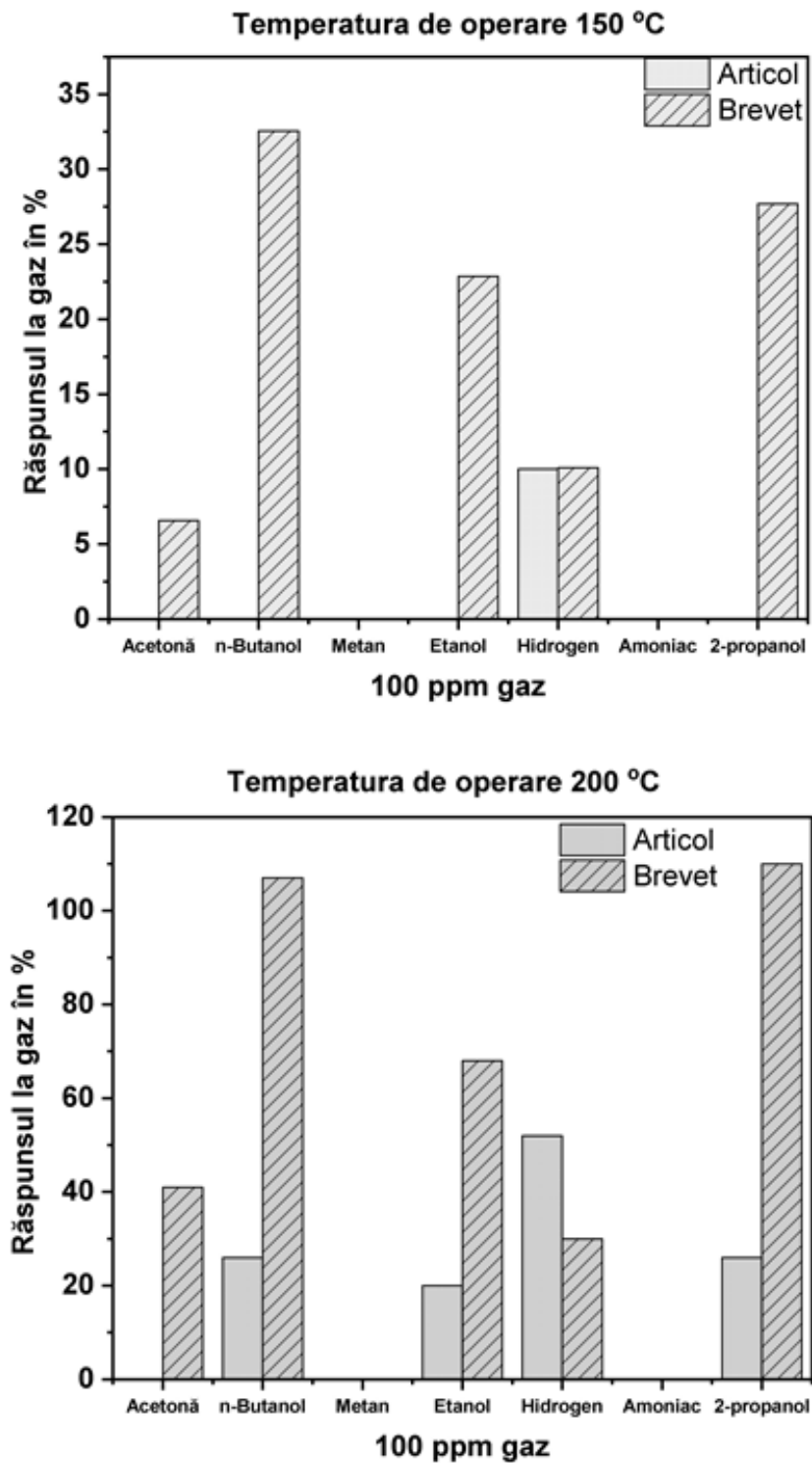


Fig. 5