



MD 4918 B1 2025.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4918** (13) **B1**
(51) Int.Cl: **B82B 3/00** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C01G 9/02 (2006.01)
G01N 27/02 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2023 0016 (22) Data depozit: 2023.05.25 (41) Data publicării cererii: 2024.11.30, BOPI nr. 11/2024	(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; TROFIM Viorel, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de obținere a senzorului de hidrogen pe baza nanostructurilor de ZnO/SiO₂

(57) Rezumat:

Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconductorilor oxizi, în particular la procedeul de obținere a senzorilor de hidrogen pe baza nanostructurilor de ZnO/SiO₂.

Procedeul, conform invenției, include depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție a peliculei nanostructurate de ZnO, depunerea pe aceasta prin metoda descompunerii pirolitice a tetraetoxisilanului Si(OC₂H₅)₄ la temperatura de 750 °C a peliculei de SiO₂ cu grosimea de 25-30 nm, depunerea pe ultima a contactelor ohmice din Au-Cr și tratarea termică la temperatura de 850 °C timp de 2 ore.

Revendicări: 1

Figuri: 3

MD 4918 B1 2025.02.28

Descriere:

Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconducătorilor oxizi, în particular la procedeul de obținere a senzorilor de hidrogen pe baza nanostructurilor de ZnO/SiO₂.

Hidrogenul este o sursă alternativă de energie, care poate fi utilizată ca combustibil pentru motoarele cu ardere internă, cu emisii nule ale gazelor poluante. Însă, hidrogenul are dezavantaje, deoarece este un gaz incolor, inodor și explozibil în amestec cu aerul la concentrația de 4-75 %.

Din aceste considerente este necesar ca producerea, transportul și utilizarea hidrogenului să fie monitorizată cu senzori de hidrogen, care pot înregistra cantități mici de hidrogen în atmosferă (sensibilitate sporită și selectivitate înaltă). În prezent pentru confecționarea acestor senzori se utilizează semiconducători oxizi (SnO₂, TiO₂, WO₃ etc.). Însă, cel mai utilizat material pentru senzorii de hidrogen este oxidul de zinc (ZnO), care poate fi utilizat pur sau dopat cu diferite impurități, funcționalizat cu metale nobile (Pd, Au, Pt și Ag) sau în formă de heterojuncțiuni cu diferite substanțe.

Este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de hidrogen, confecționat pe baza heterojuncțiunilor de n-ZnO/p-Si prin metoda vaporizării termice în vid. Pentru aceasta pe placheta puternic dopată (p-Si⁺⁺) se depune în vid ~2,1·10⁻⁵ mbar prin evaporarea termică a prafului de ZnO la temperatura plachetei de 400 °C. La atingerea grosimii peliculei de n-ZnO de 250 nm procesul este stopat. Ulterior, două seturi din aceste pelicule au fost recoapte la temperaturi de 500 și 600 °C. La confecționarea senzorului de hidrogen pe suprafața plachetei de p-Si⁺⁺ se depune un strat de Pt cu grosimea de 50 nm, iar pe partea frontală - același strat în formă de insulițe cu dimensiunile de 3x5 mm. Răspunsul senzorului la hidrogen a

$$S = \frac{I_{H_2} - I_a}{I_a} \times 100\%$$

fost determinat conform formulei:

unde I_a este curentul în aer, I_{H₂} - curentul în prezența hidrogenului. A fost obținut răspunsul S=97,22 % la 1000 ppm hidrogen la temperatura de operare de 100 °C pentru probele netratate termic [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în tehnologia costisitoare de depunere a peliculelor de ZnO prin vaporizarea termică în vid. Alte dezavantaje sunt sensibilitatea mică și temperatura înaltă de operare.

Este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de hidrogen pe baza heterojuncțiunilor de rGO/ZnO-SnO₂ (p-n-n). Inițial, nanofirele de ZnO au fost sintetizate prin metoda hidrotermală, care include amestecul substanțelor inițiale cu agitare magnetică timp de 1 oră și introducerea soluției într-o autoclavă la 100 °C timp de 12 ore. Reactanții obținuți prin centrifugare și spălare au fost uscați într-un cuptor la 60 °C timp de 8 ore și calcinați la temperatura de 500 °C timp de 2 ore. Oxidul de grafen redus (rGO) a fost sintetizat prin amestecul acidului sulfuric cu pulbere de grafit și azotat de sodiu. În acest amestec agitat timp de 30 minute se adaugă permanganat de potasiu, apoi - apă distilată și peroxid de hidrogen. Prin centrifugare, spălare în acid clorhidric și apă deionizată, uscare la 60 °C se colectează rGO. Nanocompozitul de rGO/ZnO-SnO₂ dopat cu Pd este sintetizat prin aceeași metodă hidrotermală. În primul rând, se pregătește prin utilizarea clorurii de staniu dihidrat (SnCl₂·2H₂O) o soluție care conține SnO₂, apoi în această soluție se adaugă în anumite proporții nanoparticule de ZnO sintetizate, clorură de paladiu (PdCl₂) și nanoparticule de oxid de grafen. Amestecul se introduce într-o autoclavă la 180 °C timp de 20 ore. Produsele reacției au fost colectate prin centrifugare, spălare și calcinare la 500 °C timp de 2 ore. La fabricarea senzorului de gaze se pregătește o suspensie din apa deionizată și etilenglicol (1:1), în care se introduc nanoparticule măcinate. Suspensia se depune pe suprafața CIP-ului între doi electrozi [2].

Dezavantajul principal al acestui procedeu este numărul mare (costisitoare în timp) de operații tehnologice la confecționarea nanocompozitului de rGO/ZnO-SnO₂, iar depunerea suspensiei pe baza acestor nanoparticule, între doi electrozi, nu poate fi reproductibilă din punct de vedere al grosimii peliculei, care are un rol important la parametrii senzorilor. Alt neajuns al senzorilor confecționați în așa mod este

sensibilitatea scăzută $S = \frac{R_a}{R_g} = 4.5$ pentru 100 ppm hidrogen și temperatura de operare ridicată de 160 °C. În același timp selectivitatea senzorului este scăzută (vezi tabelul 1), detectând diferite gaze, precum amoniac, metan, CO etc., cu sensibilitatea de 3-4 ori mai mică.

Tabelul 1. Selectivitatea senzorului la diferite gaze [2]

Gaz	H ₂	NH ₃	C ₇ H ₈	HCHO	CO	CH ₄
S	4,5	1,8	1,1	1,4	1,5	1,7

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a senzorului de hidrogen pe baza nanoparticulelor de ZnO. În acest caz, procedeul de confecționare a senzorului de hidrogen este mai simplu și conține următoarele operații: se pregătește o soluție, care conține acetatul de zinc și monoetanolamină în anumite proporții, dizolvate în alcool izopropilic, și agitată timp de 3 ore pentru omogenizare, urmată de

încechire la temperatura camerei timp de 24 ore. Soluția este depusă prin centrifugare pe un suport de sticlă, pentru a forma o peliculă de ZnO și, în final, pelicula este calcinată la 450 °C timp de 4 ore. Suportul de sticlă cu pelicula de ZnO depusă se introduce într-o soluție, care conține 25 mM de acetat de zinc dehidrat și hexametilentetramină (25 mM), dizolvate în 300 ml de apă deionizată pentru formarea nanostructurilor orientate vertical. După depunerea nanostructurilor pentru înlăturarea reziduurilor organice suportul se usucă la 95 °C timp de 6 ore și apoi se tratează termic la temperatura de 450 °C timp de 4 ore. Contactele din Al sunt depuse prin vaporizarea termică în vid. Dimensiunea senzorului este de 7,5 mm x 0,55 mm [3].

Dezavantajul principal al acestui procedeu, necăutând la faptul că procedeul conține două operații de calcinare a peliculei nanostructurilor (8 ore), constă în aceea că sensibilitatea și selectivitatea senzorului de hidrogen este scăzută. Sensibilitatea senzorului în această sursă este determinată conform formulei:

$$\Delta R\% = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \times 100\%,$$

unde R_{gas} și R_{air} - rezistența senzorului în atmosfera de gaz și aer, respectiv. La concentrația de 100 ppm de hidrogen și temperatura de operare $T=50$ °C, sensibilitatea este de $\Delta R\%=8,06\%$. Selectivitatea relativă pentru concentrația gazelor de 150 ppm și temperatura de operare de $T=50$ °C este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2. Selectivitatea relativă [3]

Gaz	H ₂	H ₂ S	NO ₂	NH ₃	CO
$\Delta R\%$	10,36	6,43	4,38	3,51	3,42

Dezavantajul comun al procedeelor descrise mai sus constă în aceea că senzorii de hidrogen confecționați au o sensibilitate și selectivitate scăzută, iar temperatura de operare este mai mare decât temperatura camerei, ceea ce necesită utilizarea încălzitoarelor.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în confecționarea unui senzor de hidrogen cu sensibilitate și selectivitate mai ridicată, funcționabil la temperatura camerei, printr-o tehnologie mai simplă și cost-efectivă.

Procedeul de obținere a senzorului de hidrogen pe baza nanostructurilor de ZnO/SiO₂, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție a peliculei nanostructurate de ZnO, depunerea pe aceasta prin metoda descompunerii pirolitice a tetraetoxisilanului Si(OC₂H₅)₄ la temperatura de 750 °C a peliculei de SiO₂ cu grosimea de 25-30 nm, depunerea pe ultima a contactelor ohmice din Au-Cr și tratarea termică la temperatura de 850 °C timp de 2 ore.

Rezultatul tehnic al invenției constă în realizarea unui senzor de hidrogen cu o sensibilitate și selectivitate sporită, funcționabil la temperatura camerei, printr-o tehnologie simplă și cost-efectivă.

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

- fig. 1, construcția senzorului de hidrogen (1 - contactele ohmice din Au-Cr, 2 - pelicula de SiO₂, 3 - pelicula de ZnO, 4 - suportul de sticlă);
- fig. 2, imaginile SEM ale nanostructurilor de ZnO/SiO₂ după tratamentul termic în aer la temperatura de 850 °C timp de 2 ore;
- fig. 3, răspunsul senzorului la diferite gaze la temperatura camerei (20 °C).

Exemplu de realizare a invenției

Pe suprafața suportului de sticlă (fig. 1), prealabil degresat, prin metoda sintezei chimice din soluția de 0,33 M ZnSO₄·7H₂O și 0,65 M NaOH se depune pelicula de ZnO, prin scufundări repetate a suportului de sticlă în vasul, care conține 500 ml de soluție, și în vasul, care conține 500 ml de apă deionizată, de 100 de ori. Procesul se efectuează timp de aproximativ 2-3 minute.

Pe suprafața peliculei nanostructurate de ZnO obținute se depune prin metoda descompunerii pirolitice a tetraetoxisilanului Si(OC₂H₅)₄, care reprezintă un lichid străveziu, pelicula de SiO₂. Procesul de depunere a peliculei de SiO₂ se realizează într-un reactor, prealabil încălzit la temperatura de 750 °C. Tetraetoxisilanul se introduce în reactor cu ajutorul fluxului de argon, care parcurge prin barbotor, în care se află substanța dată. Durata procesului este de 10 minute. Grosimea peliculei de SiO₂ depinde de fluxul de argon, care trece prin barbotor, și de temperatura în reactor. Simultan pelicula de SiO₂ poate fi depusă pe zeci de suporturi de sticlă. După depunerea peliculei de SiO₂, prin metoda vaporizării termice în vid cu ajutorul măștii se depun contactele din Au-Cr în formă de "meandru".

Ultima operație din fluxul tehnologic de confecționare a senzorului de hidrogen este tratarea termică la temperatura de 850 °C timp de 2 ore.

Din imaginile SEM, prezentate în fig. 2, peliculele sunt nanostructurate și pe suprafața granulelor de ZnO este depusă pelicula de SiO₂ cu grosimea de 25-30 nm. Suprafața granulată a peliculelor majorează suprafața efectivă a senzorului.

- 5 După cum se vede din cele descrise mai sus, fluxul tehnologic de confecționare a senzorului de hidrogen conține patru operații principale: depunerea peliculei de ZnO, depunerea peliculei de SiO₂, depunerea contactelor și tratarea termică. Toate aceste operații se realizează cu precizia tehnologiei microelectronice, care poate procesa zeci de senzori simultan.

- 10 Din fig. 3 se poate observa, că sensibilitatea $S = \Delta R(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100\%$, unde R_a - rezistența în aer, R_g - rezistența la aplicarea gazului, la 100 ppm de hidrogen este egală cu 90 %, iar selectivitatea la hidrogen este absolută (nu reacționează la alte gaze, în afară de hidrogen) și funcționează la temperatura camerei (20 °C).

Selectivitatea absolută la hidrogen, din punctul nostru de vedere, poate fi explicată prin prezența peliculei de SiO₂ cu grosimea de 25-30 nm, care reprezintă o sită pentru moleculele de hidrogen, care au dimensiuni mai mici față de moleculele altor gaze testate.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. V. Kumar, I. Rawal, V. Kumar. Fabrication of n-ZnO/p-Si⁺⁺ Hetero-junction Devices for Hydrogen Detection: Effect of Annealing Temperature, Silicon, Volume 14 (13), 2022, p. 7711-7723, URL: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12633-021-01508-3>> [regăsit pe internet la 2024.12.04]
2. X. Zhang, J. Sun, T. Chen, C. Xiang, Y. Zhao, N. Zhang. Hydrothermal synthesis of Pd-doped RGO/ZnO-SnO₂ nanocomposites for efficient hydrogen detection, Ionics, Volume 28 (6), 2022, p. 3013-3021, URL: <<https://doi.org/10.1007/s11581-022-04523-5>> [regăsit pe internet la 2024.12.04]
3. C. Prakash, R. Chaurasiya, A. J. Kale, A. Dixit. Low-Temperature Highly Robust Hydrogen Sensor Using Pristine ZnO Nanorods with Enhanced Response and Selectivity, ACS Omega, 2022, 7 (32), p. 28206-28216, URL <<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02510>> [regăsit pe internet la 2024.12.04]

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a senzorului de hidrogen pe baza nanostructurilor de ZnO/SiO₂, care include depunerea pe un suport de sticlă prin metoda sintezei chimice din soluție a peliculei nanostructurate de ZnO, depunerea pe aceasta prin metoda descompunerii pirolitice a tetraetoxisilanului Si(OC₂H₅)₄ la temperatura de 750 °C a peliculei de SiO₂ cu grosimea de 25-30 nm, depunerea pe ultima a contactelor ohmice din Au-Cr și tratarea termică la temperatura de 850 °C timp de 2 ore.

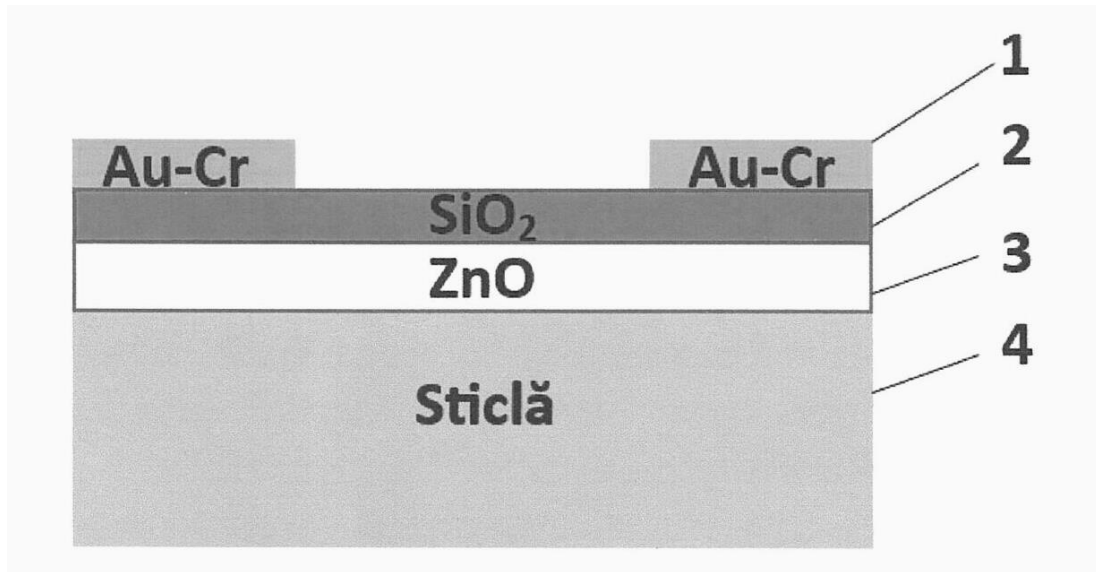


Fig. 1

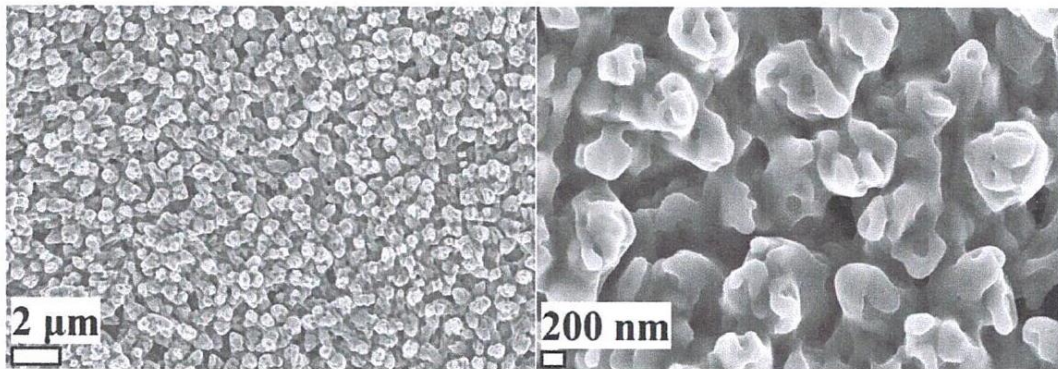


Fig. 2

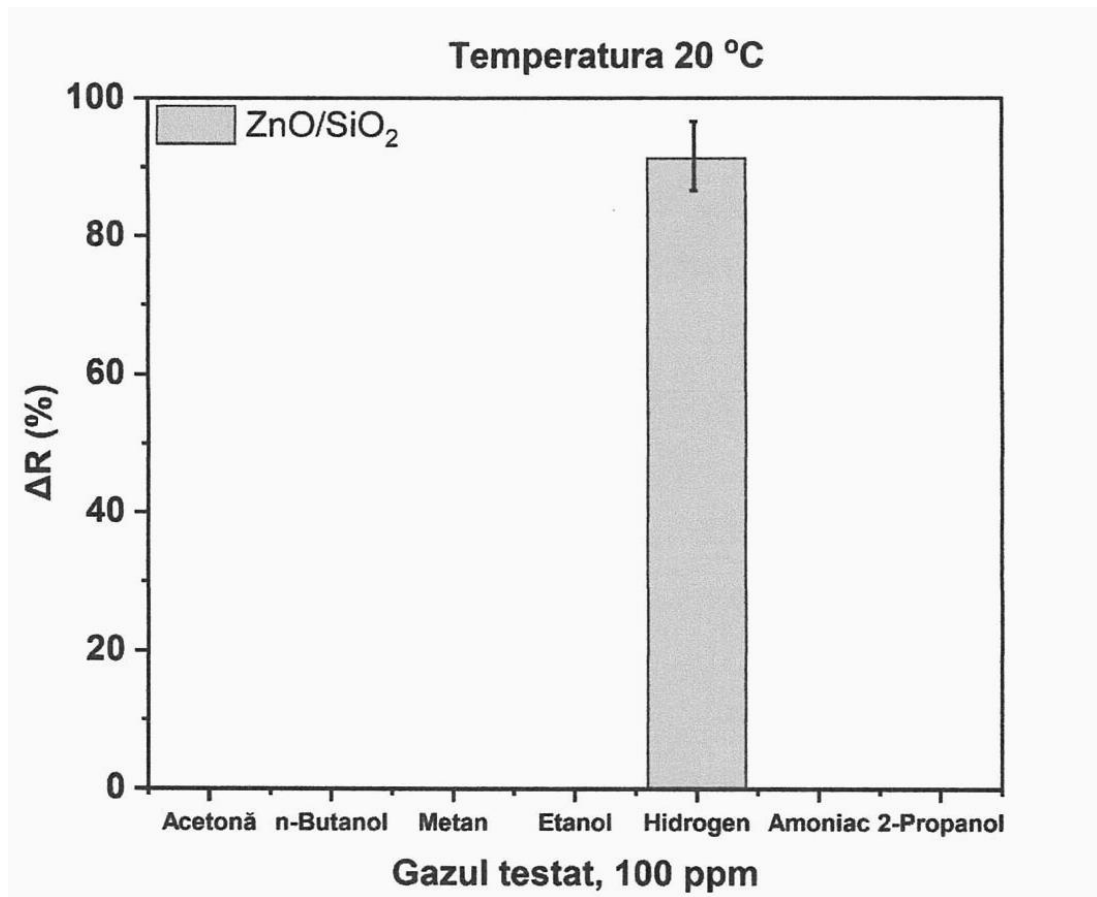


Fig. 3