

Invenția se referă la tehnologia semiconductorilor oxizi, în special la tehnologia de obținere a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de paladiu (Pd), și poate fi utilizată la fabricarea senzorilor de gaze explozive și radiație ultravioletă.

Funcționalizarea nanostructurilor (SnO_2 , ZnO, Fe_2O_3 etc.) cu nanoparticule ale metalelor nobile (Pt, Au, Pd, Ag) și/sau oxizii micști ai acestora are scopul de a îmbunătăți parametrii senzorilor de gaze confecționate în baza lor, și anume:

- majorarea sensibilității și selectivității pentru anumite gaze;
- micșorarea temperaturii de operare a senzorilor;
- micșorarea timpului de răspuns/recuperare.

Nanofirele de ZnO sunt semiconductori oxizi cu o lățime mare a benzii interzise ($E_g=3,37$ eV) la temperatura camerei și pot fi utilizate în fabricarea senzorilor de gaze (H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NO_2 , CO) și a dispozitivelor optoelectronice.

Proprietățile senzoreice a nanofirelor de ZnO, funcționalizate cu nanoparticule de Pd, depind de mărimea nanoparticulelor și distribuția lor pe suprafață.

Este cunoscută o metodă de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de Pd, care include depunerea nanofirelor de ZnO prin metoda de pulverizare a Zn în plasma O_3/O_2 la anumite presiuni a Zn și a amestecului de O_3/O_2 ; depunerea în plasmă a nanoparticulelor de Pd, care acoperă 70% din suprafața nanofirelor. Senzorii de H_2 fabricați pe baza acestor nanofire funcționalizate cu nanoparticule de Pd posedă sensibilitatea de 2,6% la 10 ppm și de 4,2% la 500 ppm la temperatura camerei [1].

Dezavantajul acestei metode de funcționalizare constă în necesitatea utilajului pentru obținerea vidului înalt și în reglarea precisă a presiunii de Zn și a amestecului de O_3/O_2 .

Este cunoscută o metodă de funcționalizare a nanofirelor de ZnO cu nanoparticule de Pd, care include obținerea nanofirelor de ZnO prin metoda sol-gel pe un substrat de poliimid, și efectuarea pulverizării cu magnetron a nanoparticulelor de Pd. Sensibilitatea senzorului la H_2 fabricat în baza acestor nanofire este de 91% la 1000 ppm la temperatura camerei [2].

Dezavantajul acestei metode constă în mulțimea de operații tehnologice de obținere a nanofirelor prin metoda sol-gel.

Dezavantajul comun al metodelor menționate constă într-o îmbunătățire neeficientă a sensibilității senzorilor la H_2 , fabricați în baza nanofirelor de ZnO și funcționalizați prin aceste metode.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de obținere a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de Pd prin metoda hidrotermală, care conține următoarele componente: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH, PdCl₂. Nanofirele obținute au o lungime de 1...1,5 μm și diametru de 300 nm. Nanoparticulele de Pd depuse pe suprafața nanofirelor de ZnO în aceeași metodă de electrodepunere a ZnO au un diametru de 10...20 nm. Senzorii, confecționați în baza acestor nanofire, au o sensibilitate la H_2 de 1,4% la 120°C și de 2,7% la 250°C la concentrația hidrogenului în aer de 300 ppm. În același timp, acești senzori au o sensibilitate la H_2 puțin mai mare decât la etanol, iar procesul de fabricare constă din următoarele etape principale:

- pregătirea soluției;
- introducerea soluției într-o autoclavă din inox, căptușită cu teflon;
- încălzirea autoclavei până la 180...200°C;
- colectarea prafului prin centrifugare;
- uscarea prafului la 60°C timp de 12 ore [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în complexitatea fluxului tehnologic, care reduce reproductibilitatea parametrilor senzorilor.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în reducerea etapelor tehnologice de fabricare a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de Pd până la o singură etapă, pentru integrarea ulterioară a structurilor individuale în nanosenzori selectivi de gaz de hidrogen.

Procedeu, conform invenției, include creșterea nanofirelor de ZnO pe un substrat de sticlă, acoperit cu un strat de FTO, într-un electrolit de 0,2 mM $\text{ZnCl}_2+0,1$ M KCl+1,5 μM PdCl₂, la o temperatură de 90°C, o viteză de rotație a substratului de 300 rot/min și o tensiune aplicată de -0,51...-0,7 V, timp de 2,5 ore, după care nanofirele de ZnO sunt oxidate termic în aer cu nanoparticule de Pd în două etape: majorarea temperaturii până la 150°C cu rata de creștere de 5°C/min și majorarea temperaturii până la 250°C cu rata de creștere de 1°C/min, cu menținerea temperaturii de 250°C timp de 12 ore.

Rezultatul invenției constă în simplificarea etapelor tehnologice de confecționare a nanofirelor de ZnO funcționalizate cu nanoparticule de Pd, care aduc la o reproductibilitate mai înaltă a parametrilor senzorilor de gaz la H_2 și se caracterizează printr-o sensibilitate majorată la temperatura camerei.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-4, care reprezintă:

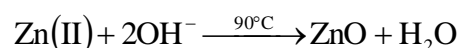
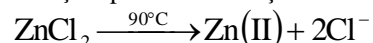
- fig. 1, construcția dispozitivului pentru depunerea electrochimică a nanofirelor de ZnO, funcționalizate cu nanoparticule de Pd, care conține: 1 - potențostat, 2 - electrod de platină (Pt), 3 - electrod de referință de Ag/AgCl, 4 - electrod cu substrat de FTO/sticlă, 5 - electrolit;
- fig. 2, imaginea SEM a nanofirelor de ZnO;
- fig. 3, imaginea TEM a nanoparticulelor de Pd cu un diametru de 5...20 nm pe suprafața nanofirului de ZnO;
- fig. 4a, imaginea senzorului de gaze în baza unui nanofir de ZnO funcționalizat cu nanoparticule de Pd;

– fig. 4b, sensibilitatea la diferite gaze a senzorului la temperatura camerei.

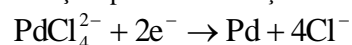
Exemplu de realizare a invenției

Un substrat de sticlă, prealabil acoperit cu un strat conductor din oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) cu rezistența de 10 Ω /m, se introduce în dispozitivul de depunere electrochimică (fig. 1), efectuat într-un vas de sticlă cu trei electrozi, amplasați la 120° unul față de altul, și anume: electrodul 2 de Pt în calitate de electrod auxiliar, electrodul 3 de referință de Ag/AgCl și electrodul 4 cu FTO/sticlă. Electroliul din vas are următoarea componență: 0,2 mM $ZnCl_2$ + 0,1 M KCl + 1,5 μ M $PdCl_2$. pH-ul soluției de electrolit inițial este de 5,5. Temperatura electrolitului se menține constantă ($T=90^\circ C$). Tensiunea aplicată la electrodul 4 de lucru este egală cu -0,51 V. În timpul creșterii materialului timp de 2,5 ore, electrodul 4 din vasul de sticlă se rotește cu viteza de 300 rot/min. După procedura de creștere, nanofirele de ZnO sunt oxidate termic în aer cu nanoparticule de Pd în două etape: majorarea temperaturii sobei până la 150°C cu rata de creștere de 5°C/min, și majorarea temperaturii până la 250°C cu rata de creștere de 1°C/min. Durata tratamentului termic în soba electrică la 250°C este de 12 ore.

Reacțiile posibile de creștere a nanofirelor de ZnO dopate cu nanoparticule de Pd sunt:



Reacțiile posibile de creștere a nanoparticulelor de Pd sunt:



Ca rezultat se obțin nanofire de ZnO acoperite cu nanoparticule de Pd (fig. 2, 3), cu distribuția lor pe suprafața nanofirului (fig. 3). Pentru a demonstra performanțele acestei metode de creștere simultană a nanofirelor de ZnO, acoperite cu nanoparticule din Pd a fost fabricat un senzor de gaze (fig. 4a), care are o sensibilitate la H_2 (fig. 4b) de sute de ori mai mare decât la alte gaze (concentrația gazelor este de 1000 ppm, temperatura de operare - 25°C).