

Invenția se referă la tehnologia de depunere a peliculelor din semiconductori oxizi, în particular la un procedeu de obținere a peliculelor columnare de ZnO, cu aplicarea tratării fotonice rapide pentru confecționarea senzorilor de gaze și dispozitivelor micro-nanoelectronice.

Este cunoscut un procedeu de obținere a peliculei de ZnO dopate cu Eu, care include pulverizarea pe un suport de sticlă, prin metoda spray pyrolysis, din soluția care conține substanța de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dizolvată în apă și etanol, cu adaosul a 2% de nitrat de europiu. Peliculele de ZnO:Eu au fost depuse la temperatura suportului  $T=673$  K și apoi au fost tratate termic 1 oră la temperatura de 723 K [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în imposibilitatea obținerii peliculelor cu grosime uniformă pe toată suprafața suportului și necesitatea unei instalații speciale care conține un cuptor electric pentru menținerea temperaturii necesare a suportului în timpul depunerii peliculelor.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de funcționalizare a peliculelor de ZnO cu Pd, care include introducerea nanoparticulelor de ZnO într-o soluție pe bază de etanol și izopropanol, care conține 0,028 M  $\text{PdCl}_2$  sub acțiunea razelor UV timp de 120 s. În final, structurile funcționalizate sunt tratate termic la temperatura de 500°C, timp de o oră. Sensorii, confecționați pe baza acestor pelicule, au sensibilitate la 100 ppm de hidrogen de  $S=87,17$  la temperatura de operare de 350°C [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în timp îndelungat de funcționalizare, selectivitate scăzută la  $\text{H}_2$  și temperatura de operare înaltă.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în simplificarea procedurii de obținere a peliculelor columnare de ZnO, cu obținerea senzorilor selectivi la hidrogen cu o sensibilitate sporită la  $\text{H}_2$  la temperatura camerei.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include degresarea unui suport de sticlă și spălarea acestuia în apă deionizată, dizolvarea în apă deionizată a trei reactanți, 0,033M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,65M NaOH și 0,004M  $\text{EuCl}_3$ , în câte 100 ml fiecare, amestecarea acestora și adăugarea în soluție până la 500 ml de apă deionizată, obținerea peliculei columnare de ZnO dopate cu Eu 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, repetarea scufundărilor în dependență de grosimea necesară a peliculei, cu tratarea fonică rapidă ulterioară la temperatura de 650°C timp de 60 s în aer, și funcționalizarea cu Pd prin scufundare timp de 5 s a peliculei obținute în soluție apoasă, care conține 1%  $\text{PdCl}_2$  la temperatura camerei.

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

- fig. 1, imaginile SEM ale peliculelor columnare de ZnO:Eu după tratarea fonică rapidă în aer la temperatura de 650°C și timp de 60 s;
- fig. 2, spectrele EDX ale peliculelor columnare de ZnO:Eu: a)Zn; b)O; c)Eu;
- fig. 3, răspunsul senzorului la diferite gaze (concentrația 100 ppm), confecționat pe baza peliculelor de ZnO dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd pe suprafață (concentrația de Eu – 0,05 at %) după tratarea fonică rapidă ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{s}$ );
- fig. 4, răspunsul dinamic al senzorului pe baza peliculelor de ZnO+0,20 at % Eu, funcționalizate cu Pd și tratate fonic rapid ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60$  s) față de 100 ppm  $\text{H}_2$ , măsurate la temperatura camerei.

#### *Exemplu de realizare a invenției*

Depunerea peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu se realizează prin degresarea suportului de sticlă și spălarea acestuia în apă deionizată, dizolvarea în apă deionizată a trei reactanți, 0,033M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,65M NaOH și 0,004M  $\text{EuCl}_3$ , în câte 100 ml fiecare, amestecarea acestora și adăugarea în soluție până la 500 ml de apă deionizată, obținerea peliculei columnare de ZnO dopate cu Eu 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, repetarea scufundărilor în dependență de grosimea necesară a peliculei, cu tratarea fonică rapidă ulterioară la temperatura de 650°C timp de 60 s în aer, și funcționalizarea cu Pd prin scufundare timp de 5 s a peliculei obținute în soluție apoasă, care conține 1%  $\text{PdCl}_2$  la temperatura camerei.

Grosimea peliculei depinde de numărul de scufundări în soluție. De exemplu, la 100 de scufundări, grosimea acesteia atinge valoarea de 1,35  $\mu\text{m}$  conform măsurărilor în secțiune transversală. Timpul total de depunere fiind de 3...4 min.

După cele descrise mai sus, se observă că depunerea peliculei ZnO:Eu este destul de simplă, cost-eficientă, nu necesită utilaj special și consum mare de energie, posedă o morfologie columnară, ceea ce este favorabil pentru fabricarea senzorilor.

Peliculele obținute au fost procesate termic în aer cu ajutorul tratării fotonice rapide ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60$  s).

În fig. 1 este reprezentată imaginea SEM a peliculei ZnO:Eu după tratarea fonică rapidă în aer ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{s}$ ), pelicula conține granule nanostructurate, cu morfologie columnară continuă pe toată suprafața substratului.

Fig. 2 reprezintă spectrele EDX a distribuției spațiale a elementelor chimice din componența peliculei columnare depuse prin procedeu revendicat. După cum se vede, toate elementele sunt distribuite aproape uniform.

Senzorii de gaze au fost confecționați prin pulverizarea în plasmă a aurului, care formează pe suprafața peliculei columnare două contacte în formă de meandru.

În fig. 3 este reprezentat răspunsul senzorilor la diferite gaze cu concentrația 100 ppm la temperatura de operare 250°C. După cum se vede în figură, senzorii sunt selectivi la  $\text{H}_2$ . Însă, cea mai mare sensibilitate  $S=118$ , posedă senzorul care conține 0,05 at% Eu, tratat fonic rapid la  $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60$  s.

Această sensibilitate la  $H_2$  este mult mai mare față de cea obținută în prototip. Mai mult ca atât, senzorii elaborați și confecționați pe bază de ZnO:Eu columnar și funcționalizați cu Pd sunt mult mai sensibili chiar și la temperatura camerei față de  $H_2$ , după cum este demonstrat în figura 4.

Din cele expuse mai sus se observă că procedeul de obținere a peliculelor este destul de simplu, iar senzorii confecționați pe baza acestora sunt sensibili la  $H_2$  la o anumită concentrație a dopantului de Eu, după tratarea fonică rapidă de 60 s.