

Invenția se referă la tehnica și tehnologia semiconductorilor oxizi, în particular la procedee de obținere a senzorilor de *n*-butanol pe baza heteronjocțiunii 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 de 14...16 ppm, însă limita admisibilă a concentrației acestuia în aer este $\approx 3,3$ ppm. Din aceste considerente este necesar de confecționat senzori sensibili la concentrații mici a butanolului în aer. Pentru confecționarea senzorilor de *n*-butanol deseori se utilizează pelicule sau nanostructuri din semiconductorii oxizi (SnO₂, In₂O₃, ZnO, ș.a.).

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 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 sensibilitatea mică a senzorului obținut, la concentrații joase (30 ppm) a gazului și temperatura de operare de 320°C, răspunsul fiind doar $S \approx 12$.

Este cunoscut un procedeu de obținere a senzorului de *n*-butanol, confecționat pe baza sferelor goale de ZnO, care are un răspuns $S \approx 22$ 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 $t = 500^\circ\text{C}$. 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 pasta 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.

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 astfel 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 $S \approx 50$ la concentrația *n*-butanolului de 30 ppm și temperatura de operare de 260°C [3].

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.

Procedeu, 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.

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;
- 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 $\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, 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 Al_2O_3 cu grosimea de 17-20 nm (fig. 1a). Pelicula se depune prin vaporizarea 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 . Vaporizarea are loc momentan la atingerea temperaturii necesare. După depunerea peliculei de Al_2O_3 , în aceeași sistemă, din alte două vaporizoare 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 sensorului 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 procedurii de obținere a sensorului 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 sensorului de butanol pe baza heterojuncțiunii ZnO- Al_2O_3 , 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 sensorului pe baza heterojuncțiunii ZnO- Al_2O_3 are răspunsul la n-butanol $S=R_a/R_g=75$ și selectiv reacționează la n-butanol față de alte gaze cercetate.

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

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

Din cele spuse mai sus se vede că procedeul de obținere a senzorilor de n-butanol pe baza heterojuncțiunii ZnO- Al_2O_3 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.