



MD 4790 C1 2022.09.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4790** (13) **C1**  
(51) Int.Cl: **B82B 3/00** (2011.01)  
**C01G 9/00** (2011.01)  
**C01G 9/02** (2011.01)  
**H01L 21/02** (2006.01)

## (12) BREVET DE INVENȚIE

|                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) Nr. depozit: a 2020 0059<br/>(22) Data depozit: 2019.11.05</p> <p>(67) Numărul cererii transformate și data transformării: s 2019 0113; 2020.06.15<br/>(41) Data publicării cererii:<br/>2021.06.30, BOPI nr. 6/2021</p> | <p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:<br/>2022.02.28, BOPI nr. 2/2022</p> |
| <p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD<br/>(72) Inventatori: LUPAN Cristian, MD; TROFIM Viorel, MD<br/>(73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD</p>                                                  |                                                                                                 |

(54) Procedeu de obținere a peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd

(57) Rezumat:

1  
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.

Procedeul de obținere a peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd include degresarea unui suport de sticlă și spălarea acestuia, 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

2  
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.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 4790 C1 2022.09.30

## (54) Method for producing Eu-doped and Pd-functionalized columnar ZnO films

### (57) Abstract:

1

The invention relates to a technology for deposition of oxide semiconductor films, in particular to a method for producing columnar ZnO films, using fast photonic annealing for the manufacture of gas sensors and micro-nanoelectronic devices.

The method for producing Eu-doped and Pd-functionalized columnar ZnO films comprises degreasing the glass substrate and washing it, dissolving three reagents in deionized water, 0.033M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.65M NaOH and 0.004M  $\text{EuCl}_3$ , 100 ml each, mixing thereof and adding to the solution up to 500 mL of deionized water, producing an Eu-

2

doped columnar ZnO film by immersing the glass substrate in the resulting solution, at room temperature, for 1 s and washing it with immersion in distilled water at a temperature of 90°C, for 1 s, repeating the immersions depending on the required film thickness, with subsequent fast photonic annealing at 650°C for 60 s in air and functionalization with Pd by dipping the produced film for 5 s in an aqueous solution, containing 1%  $\text{PdCl}_2$  at room temperature.

Claims: 1

Fig.: 4

## (54) Способ получения колоннообразных плёнок ZnO, легированных Eu и функционализированных Pd

### (57) Реферат:

1

Изобретение относится к технологии нанесения плёнок из оксидных полупроводников, в частности к способу получения колоннообразных плёнок ZnO, с применением быстрого фотонного отжига для изготовления газовых датчиков и микро-нанoeлектронных приборов.

Способ получения колоннообразных плёнок ZnO, легированных Eu и функционализированных Pd включает обезжиривание стеклянной подложки и ее промывку, растворение в деионизированной воде трех реагентов, 0,033M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,65M NaOH и 0,004M  $\text{EuCl}_3$ , по 100 мл каждый, их смешивание и добавление к раствору до 500 мл деионизированной воды, получение

2

колонообразной пленки ZnO, легированной Eu, путем погружения стеклянной подложки в полученный раствор, при комнатной температуре, на 1 с и ее промывки с погружением в дистиллированную воду при температуре 90°C, в течение 1 с, повторение погружений в зависимости от необходимой толщины пленки с последующим быстрым фотонным отжигом при 650°C в течение 60 с на воздухе и функционализацией Pd путем погружения в течение 5 с полученной пленки в водный раствор, содержащий 1%  $\text{PdCl}_2$  при комнатной температуре.

П. формулы: 1

Фиг.: 4

**Descriere:**

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  $T=673\text{ K}$  și apoi au fost tratate termic 1 oră la temperatura de  $723\text{ K}$  [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  $0,028\text{ M}$   $\text{PdCl}_2$  sub acțiunea razelor UV timp de  $120\text{ s}$ . În final, structurile funcționalizate sunt tratate termic la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , timp de o oră. Senzorii, confecționați pe baza acestor pelicule, au sensibilitate la  $100\text{ ppm}$  de hidrogen de  $S=87,17$  la temperatura de operare de  $350^\circ\text{C}$  [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,  $0,033\text{M}$   $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,65\text{M}$   $\text{NaOH}$  și  $0,004\text{M}$   $\text{EuCl}_3$ , în câte  $100\text{ ml}$  fiecare, amestecarea acestora și adăugarea în soluție până la  $500\text{ ml}$  de apă deionizată, obținerea peliculei columnare de ZnO dopate cu Eu prin scufundarea suportului de sticlă în soluția obținută la temperatura camerei timp de  $1\text{ s}$ , și spălarea acestuia prin scufundare în apă distilată la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  timp de  $1\text{ s}$ , repetarea scufundărilor în dependență de grosimea necesară a peliculei, cu tratarea fonică rapidă ulterioară la temperatura de  $650^\circ\text{C}$  timp de  $60\text{ s}$  în aer, și funcționalizarea cu Pd prin scufundare timp de  $5\text{ s}$  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  $650^\circ\text{C}$  și timp de  $60\text{ s}$ ;

- fig. 2, spectrele EDX ale peliculelor columnare de ZnO:Eu: a)Zn; b)O; c)Eu;

- fig. 3, răspunsul senzorului la diferite gaze (concentrația  $100\text{ ppm}$ ), confecționat pe baza peliculelor de ZnO dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd pe suprafață (concentrația de Eu –  $0,05\text{ at\%}$ ) după tratarea fonică rapidă ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{ s}$ );

- fig. 4, răspunsul dinamic al senzorului pe baza peliculelor de  $\text{ZnO}+0,20\text{ at\% Eu}$ , funcționalizate cu Pd și tratate fonic rapid ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{ s}$ ) față de  $100\text{ ppm}$   $\text{H}_2$ , 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,  $0,033\text{M}$   $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,65\text{M}$   $\text{NaOH}$  și  $0,004\text{M}$   $\text{EuCl}_3$ , în câte  $100\text{ ml}$  fiecare, amestecarea acestora și adăugarea în soluție până la  $500\text{ ml}$  de apă deionizată, obținerea peliculei columnare de ZnO dopate cu Eu prin scufundarea suportului de sticlă în soluția obținută la temperatura camerei timp de  $1\text{ s}$ , și spălarea acestuia prin scufundare în apă distilată la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  timp de  $1\text{ s}$ , repetarea scufundărilor în dependență de grosimea necesară a peliculei, cu tratarea fonică rapidă ulterioară la temperatura de  $650^\circ\text{C}$  timp de  $60\text{ s}$  în aer, și funcționalizarea cu Pd prin scufundare timp de  $5\text{ s}$  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  $1,35\text{ }\mu\text{m}$  conform măsurărilor în secțiune transversală. Timpul total de depunere fiind de  $3\ldots 4\text{ min}$ .

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.

5 Peliculele obținute au fost procesate termic în aer cu ajutorul tratării fotonice rapide (T=650°C, t=60 s).

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

10 Fig. 2 reprezintă spectrele EDX a distribuirii spațiale a elementelor chimice din componența peliculei columnare depuse prin procedeul 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.

15 În fig. 3 este reprezentat răspunsul senzorilor la diferite gaze cu concentrația de 100 ppm la temperatura de operare 250°C. După cum se vede în figură, senzorii sunt selectivi la H<sub>2</sub>. Însă, cea mai mare sensibilitate S=118, posedă senzorul care conține 0,05 at% Eu, tratat fonic rapid la T=650°C, t=60 s.

20 Această sensibilitate la H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> la o anumită concentrație a dopantului de Eu, după tratarea fonică rapidă de 60 s.

#### (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Swapna R., Srinivasa Reddy T., Venkateswarlu K., Santhosh Kumar M. C., Effect of Post-Annealing on the Properties of Eu Doped ZnO Nano Thin Films, Procedia Materials Science, V. 10, (2015), pp 723-729
2. Kim, Jae-Hun, Mirzaei, Ali, Kim, Hyoun Woo, Kim, Sang Sub, Pd functionalization on ZnO nanowires for enhanced sensitivity and selectivity to hydrogen gas, Sensors and Actuators B: Chemical, V. 297 (2019)

#### (57) Revendicări:

Procedeu de obținere a peliculelor columnare de ZnO dopate cu Eu și funcționalizate cu Pd, care include degresarea unui suport de sticlă și spălarea acestuia în apă deionizată, dizolvarea în apă deionizată a trei reactanți, 0,033M ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,65M NaOH și 0,004M EuCl<sub>3</sub>, 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% PdCl<sub>2</sub> la temperatura camerei.

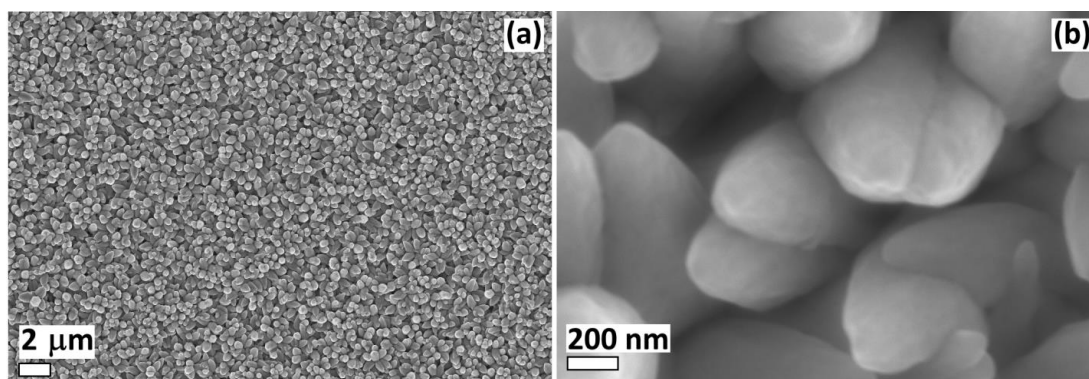


Fig. 1

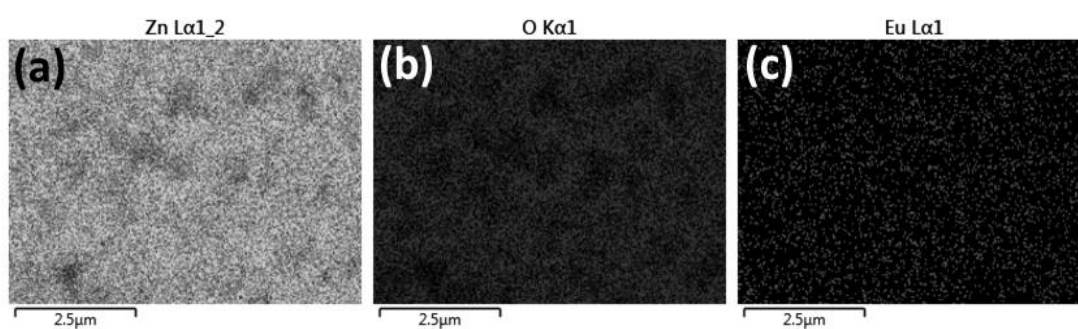


Fig. 2

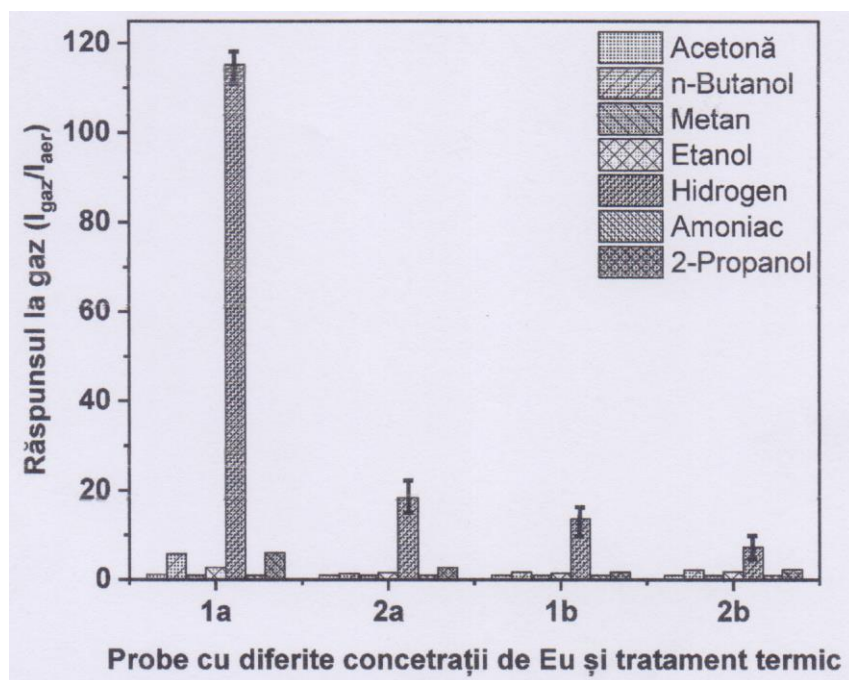


Fig. 3

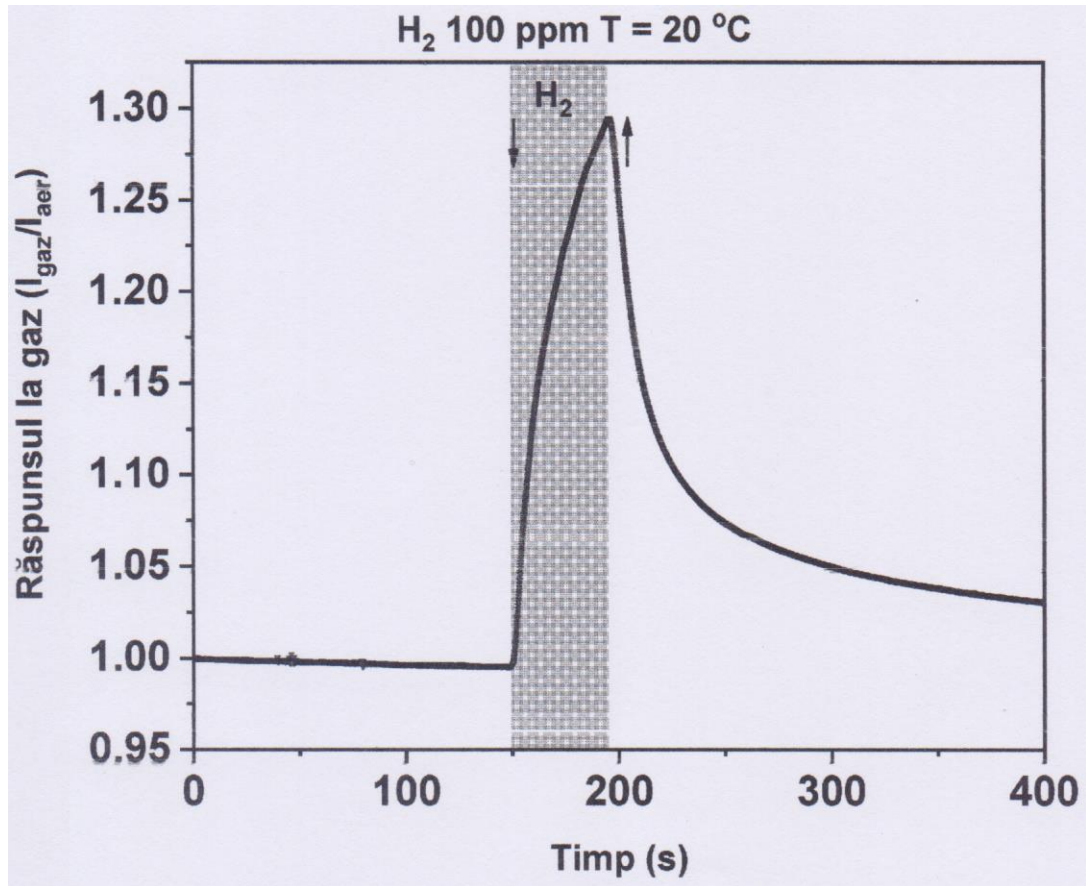


Fig. 4