



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2006 00736**

(22) Data de depozit: **22.09.2006**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27.02.2015** BOPI nr. **2/2015**

(41) Data publicării cererii:  
**28.03.2008** BOPI nr. **3/2008**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR  
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **CERNEA MARIN, ALEEA ZARANDULUI  
NR.6, BL.469, AP.36, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GHIȚĂ RODICA, STR.VIORELE NR.34,  
BL.15, SC.2, ET.7, AP.66, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NEGRILĂ CONSTANTIN CĂTĂLIN,  
ALEEA GĂRII, BL.1, AP.6, BUMBEȘTI-JIU,  
GJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 6153539 (A); GR 1005522 (B2)**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A STRUCTURII DE TIP TiO<sub>2</sub>/GaAs**

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unei structuri fotosenzitive de TiO<sub>2</sub> depus pe suport de GaAs. Conform invenției, procedeu constă în depunerea pe substrat din GaAs monocristalin a unui strat subțire de TiO<sub>2</sub>, prin metoda sol-gel, urmată de un tratament termic, la 800°C, timp de 2 h; electrozi din Au-Ge, pe fața cu GaAs, și de Au, pe fața cu TiO<sub>2</sub>, se depun prin evaporare în vid; se face lipirea cu indiu topit, pe

fața Au-Ge/GaAs, și cu fir de indiu, pe Au/TiO<sub>2</sub>, în aer, la 200-250°C. În final, ansamblul structurii senzitive se încapsulează pe suport tip ambază TO39, cu capac de sticlă.

Revendicări: 2  
Figuri: 1

Examinator: ing. ANDREI ANA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unei structuri fotosenzitive  
2 de bioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ), depus, sub formă de film subțire, pe suport de GaAs, cu utilizare  
3 în domeniul detecției de radiație, și a unui dispozitiv fotosenzitiv, conținând o structură multi-  
4 strat de tip In/Au-Ge/ $\text{TiO}_2$ /GaAs/ $\text{TiO}_2$ /Au/In, încapsulată într-o carcasă cu capac tip tranzistor,  
5 prevăzută cu fereastră din sticlă, pentru iluminarea structurii active.

6 Bioxidul de titan are trei forme polimorfe: brookit, anataz și rutil. Din punct de vedere  
7 al domeniului de utilizare, forma anataz prezintă activitate fotocatalitică, iar forma rutil este  
8 activă optic. Bioxidul de titan este un semiconductor de bandă largă, în care energia benzii  
9 interzise este de 3.03 eV (în cazul rutilului) și 3.18 eV (anataz) [P. Madhu Kumar, ș.a., *Thin  
10 Solid Films*, 358(2000), pag. 122; H. Lin, ș.a., *Thin Solid Films*, 315 (1998), pag. 226; L.  
11 Forro, ș.a., *J. Appl. Phys.*, 75 (1994), pag. 633]. Datorită proprietăților acestora, cum ar fi:  
12 absorbția luminii, adsorbția chimică și conductivitatea electrică, filmele subțiri de  $\text{TiO}_2$   
13 prezintă aplicații moderne în domeniile celulelor solare fotosenzitive, sistemelor fotocatalitice,  
14 senzorilor etc.

15 Metodele utilizate pentru obținerea dioxidului de titan sunt: sol-gel, pentru pulbere și  
16 filme, evaporare catodică, ablație cu laser, depunere din faza de vapori a compușilor organo-  
17 metalici și depunere electrochimică pentru filmele subțiri.

18 Din brevetul **US 6153539**, se cunoaște o metodă de depunere în fază lichidă a  
19 dioxidului de titan pe un substrat de arseniură de galiu, în care depunerea dioxidului de titan  
20 are loc într-o soluție de acid hexafluorotitanic, în care se adaugă acid azotic și acid boric sau  
21 doar acid azotic.

22 Brevetul **GR 1005522** se referă la un procedeu de obținere a formelor multifuncțio-  
23 nale de dioxid de titan, nanocristalin, printr-o metodă sol-gel, în care se utilizează o matrice  
24 polimerică, pentru hidroliza-condensarea alcoxizilor de titan (butoxid sau izopropoxid),  
25 urmată de formarea materialului nanostructurat de dioxid de titan.

26 Dezavantajul metodelor menționate constă în faptul că se obțin filme subțiri care au  
27 tendința de a se rupe.

28 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea de a asigura un procedeu  
29 care permite obținerea unui sol stabil în timp, care să permită obținerea unor straturi cu un  
30 puternic caracter senzitiv.

31 Prin aplicarea procedeeului conform invenției, se înlătură dezavantajele menționate,  
32 prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape:

33 a) obținerea unei soluții de concentrație 0,5 M, pornind de la un precursor tip alcoxid,  
34 respectiv,  $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ , n-BuOH, ca solvent, metilacetona, ca agent de chelatizare, și acid  
35 acetic, pentru inițierea reacției de hidroliză, într-un raport  $n_{\text{Acac}}:n_{\text{Ti}} = 0,3$  și  $n_{\text{Ac.acetic}}:n_{\text{Ti}} = 0,2$ ;

36 b) depunerea succesivă a straturilor subțiri de  $\text{TiO}_2$ , prin centrifugare la o viteză de  
37 rotație de 400 rot/min, până se obține un film subțire cu grosimea de 150 nm, după fiecare  
38 strat depus, urmând o etapă de uscare la o temperatură de 100°C, timp de 20 min, când are  
39 loc evaporarea solventului și formarea gelului;

40 c) tratarea termică la 800°C, timp de 2 h, când se obțin filme transparente cu o bună  
41 aderență la suportul de GaAs, care formează un strat senzitiv de tip  $\text{TiO}_2/\text{GaAs}$ ;

42 d) depunerea, pe ambele fețe ale structurii  $\text{TiO}_2/\text{GaAs}$ , a electrozilor metalici (Au și  
43 aliaj Au-Ge), prin evaporare în vid, când se formează structura Au-Ge/ $\text{TiO}_2/\text{GaAs}/\text{TiO}_2/\text{Au}$ ;

44 e) aplicarea contactelor de indiu prin lipire;

45 f) încapsularea structurii obținută în etapa e), de In/Ge/ $\text{TiO}_2/\text{GaAs}/\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{In}$ , pe  
46 suport tip ambază TO39, cu capac din sticlă.

47 Prin aplicarea procedeeului conform invenției, se obțin următoarele avantaje:  
- se obține un sol cu o stabilitate mare în timp;

- se obțin structuri cu un caracter puternic rezistiv;	1
- filmele de dioxid de titan depuse sunt uniforme și au o bună aderență la substrat.	
Metoda sol-gel, de preparare a filmelor subțiri de TiO <sub>2</sub> , utilizată în cadrul acestei invenții, este de tip alcoxid-acetat [ <b>Legrand-Buscema ș.a, Thin Solid Films, 418, 2002, pag.79</b> ]. Butoxidul de titan Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> a fost utilizat ca materie primă, iar normal-butanolul (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH), ca solvent. S-a utilizat acid acetic (CH <sub>3</sub> -COOH) în loc de apă, pentru un control mai bun al cineticilor reacțiilor de hidroliză și de policondensare ale butoxidului de titan și, implicit, pentru obținerea unui sol cu o stabilitate mai mare în timp. Acetilacetona se adaugă ca agent de chelatizare, pentru stabilizarea solului. Acidul acetic este adăugat treptat la soluția alcoxidului, pentru a menține pH-ul soluției la valoarea 2. Acidul acetic inițiază reacția de hidroliză, printr-o reacție de esterificare:	3
	5
	7
	9
	11
$C_4H_9-OH + CH_3-COOH \leftrightarrow H_2O + C_4H_9COOCH_3$	
Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a procedurii conform invenției.	13
Rețeta utilizată: raportul molar n <sub>Acac</sub> : n <sub>Ti</sub> = 0,3 și n <sub>acid acetic</sub> : n <sub>Ti</sub> = 0,2, pentru a obține o soluție de concentrație 2,609 M. Parametrii de lucru sunt următorii: pH =2, temperatura de lucru = 25°C, viteza de rotație a instalației de centrifugare = 400 rot/min.	15
S-a obținut astfel un sol stabil, din care ulterior au fost realizate filme de TiO <sub>2</sub> pe substrat de GaAs, prin centrifugare. Fiecare strat depus prin centrifugare a fost apoi introdus în etuvă la 100°C, timp de 20 min, pentru uscare. Au fost depuse mai multe straturi succesive, după fiecare strat depus, urmând o uscare la 100°C, în aer, timp de 20 min. După uscarea ultimului strat de gel precursor al bioxidului de titan, s-a făcut o încălzire cu viteză mică (aproximativ un grad Celsius pe minut) până la 400°C. Ulterior, temperatura a fost menținută constantă, la valoarea de 400°C, timp de o oră, pentru finalizarea evaporării părții organice din gel și formarea TiO <sub>2</sub> . Subansamblul, compus din filmul de TiO <sub>2</sub> și suportul de GaAs (100) tip n, a fost încălzit, în continuare, până la T= 800°C, în aer, și menținut la această temperatură, timp de 2 h. Procesul de depunere și încălzire, la 100, 400 și 800°C, a filmului precursor de TiO <sub>2</sub> , s-a făcut și pe partea cealaltă a substratului de GaAs, și astfel, a fost obținut un film de TiO <sub>2</sub> , cu grosimea de 150 nm, cristalizat în forma rutil, depus pe ambele fețe ale suportului de GaAs (TiO <sub>2</sub> /GaAs/TiO <sub>2</sub> ).	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
Pentru realizarea unei structuri fotosenzitive, pe suprafața stratului superior de TiO <sub>2</sub> , s-a depus, prin evaporare în vid (5x10 <sup>-5</sup> torr), un electrod din Au și Ge, cu grosimi de 138,6 nm și, respectiv, de 71,8 nm. Pentru realizarea contactului ohmic, structura Au-Ge/TiO <sub>2</sub> /GaAs/TiO <sub>2</sub> este tratată termic la T= 360°C, timp de 2 min, în vid scăzut (10 <sup>-1</sup> torr). Pentru realizarea contactului ohmic, pe cea de-a doua față care conține TiO <sub>2</sub> , a fost depus, prin evaporare în vid, un electrod din aur, cu grosimea de 138,6 nm. Tratamentul termic al structurii Au-Ge/TiO <sub>2</sub> /GaAs/TiO <sub>2</sub> /Au, pentru realizarea contactului ohmic, s-a făcut la 350...360°C, timp de 1 min, în vid scăzut (10 <sup>-1</sup> torr). S-a obținut, astfel, o heterostructură de tip metal/semiconductor/semiconductor/semiconductor/metal.	31
	33
	35
	37
Montajul structurii fotosenzitive a fost realizat pe ambază TO39, cu In metalic și fir de In. Lipirea cu indiu s-a făcut la 200°C, pentru fața Au/Ge. Lipirea firului de In pe stratul cu contact de Au s-a realizat la o temperatură de 250°C. Ansamblul rezultat (figura) a fost încapsulat într-o carcasă cu capac tip tranzistor, prevăzută cu fereastră din sticlă, pentru iluminarea structurii active.	39
	41
	43
Pentru dispozitivul obținut, au fost înregistrate caracteristicile curent-tensiune, într-un montaj experimental specific înregistrării curenților mici (nA). Caracteristicile au fost obținute în regim de întuneric și la iluminare cu lumină provenind de la o lampă cu xenon, cu lungimea de undă λ=650 nm, selectată de un monocromator. Structura propusă are un puternic caracter rezistiv, iar în urma iluminării, intensitatea curentului prin probă realizează un salt, ca urmare a generării de purtători, devenind astfel fotosenzitivă.	45
	47
	49

## Revendicări

1

3 1. Procedeu de obținere a unei structuri senzitive pe bază de  $\text{TiO}_2$  pe suport de  
GaAs, prin metoda sol-gel, **caracterizat prin aceea că** aceasta cuprinde următoarele etape:

5

a) obținerea unei soluții cu o concentrație de 0,5 M, pornind de la un precursor tip  
alcoxid, respectiv,  $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ , nBuOH, ca solvent, metilacetona, ca agent de chelatizare, și  
7 acid acetic, pentru inițierea reacției de hidroliză, într-un raport  $n_{\text{Acac}}:n_{\text{Ti}} = 0,3$  și  
 $n_{\text{Ac.acetic}}:n_{\text{Ti}} = 0,2$ ;

9

b) depunerea succesivă a straturilor subțiri de  $\text{TiO}_2$  prin centrifugare la o viteză de  
rotație de 400 rot/min, până se obține un strat subțire cu grosimea de 150 nm, după fiecare  
11 strat depus, urmând o etapă de uscare la o temperatură de  $100^\circ\text{C}$ , timp de 20 min, când are  
loc evaporarea solventului și formarea gelului;

13

c) tratarea termică, la  $800^\circ\text{C}$ , timp de 2 h, când se obțin filme transparente cu o bună  
aderență la suportul de GaAs, care formează un strat sensibil de tip  $\text{TiO}_2/\text{GaAs}$ .

15

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, opțional, poate  
cuprinde următoarele etape:

17

d) depunerea, pe ambele fețe ale structurii  $\text{TiO}_2/\text{GaAs}$ , a electrozilor metalici de tip  
Au și aliaj Au-Ge prin evaporare în vid, formându-se structura  $\text{Au-Ge}/\text{TiO}_2/\text{GaAs}/\text{TiO}_2/\text{Au}$ ;

19

e) aplicarea contactelor de indiu prin lipire;

21

f) încapsularea structurii astfel obținută de  $\text{In}/\text{Au-Ge}/\text{TiO}_2/\text{GaAs}/\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{In}$  pe suport  
de tip ambază cu capac din sticlă, pentru a se obține un dispozitiv fotosenzitiv.

