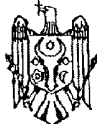




MD 2220 C2 2003.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2220** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷: G 01 N 27/12

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2000 0160 (22) Data depozit: 2000.09.28 (41) Data publicării cererii: 2002.04.30, BOPI nr. 4/2002	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.07.31, BOPI nr. 7/2003
(71) Solicitanți: MIRON Valeriu, MD; MARIAN Svetlana, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; ȚULEANU Constantin, MD (72) Inventatori: MIRON Valeriu, MD; MARIAN Svetlana, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; ȚULEANU Constantin, MD (73) Titulari: MIRON Valeriu, MD; MARIAN Svetlana, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; ȚULEANU Constantin, MD	

(54) **Sensor heterojuncțional de gaze toxice**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la tehnica cu semiconductori, în special la senzori de gaze toxice pe bază de semiconductori și poate fi utilizată la detectarea gazelor toxice în concentrații mici.

Sensorul include un substrat izolator, pe care este depus un strat sensibil, și electrozi. Stratul sensibil conține un strat din sticlă calcogenică

5
semiconductoare, pe care este depus un strat de telur sau aliajele lui.

Revendicări: 1

Figuri: 4

10

MD 2220 C2 2003.07.31

Descriere:

Invenția se referă la tehnica cu semiconductori, în special la senzori de gaze toxice pe bază de semiconductori și poate fi utilizată la detectarea gazelor toxice în concentrații mici.

5 Este cunoscută o varietate de senzori pe bază de semiconductori pentru detectarea și controlul gazelor toxice și poluante [1].

Acești senzori sunt elaborați în baza semiconductoarelor din oxizi de metale, cum ar fi SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , SiO_2 , GeO_2 , Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , Eu_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , MgO , NiO , ZnO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , sensibilizați cu catalizatori din metale, cum ar fi Sb, Pt, Pd, Au, Cd, Ni, W, Fe, In, Co.

10 Dezavantajul acestor senzori constă în aceea că ei funcționează numai la temperaturi înalte între $200 \dots 400^\circ\text{C}$ și prezintă un timp mare (aproximativ 30 min) de răspuns la existența gazului poluant.

Este cunoscut senzorul de gaze toxice care funcționează la temperatura camerei și posedă timp relativ scurt de răspuns la detectarea gazului toxic [2].

15 Acest senzor constă dintr-o peliculă sensibilă de calcogenid semiconductor ce conține telur ori aliajele lui, în raport cu care longitudinal ori transversal sunt aranjați doi electrozi metalici de contact.

Dezavantajul acestui senzor constă în sensibilitatea scăzută și timpul mare de recuperare a stării inițiale după înlăturarea mediului ce conține gaze toxice.

Problema pe care o rezolvă invenția este majorarea sensibilității acestui senzor concomitent cu micșorarea timpului de recuperare a stării inițiale a lui după acțiunea gazelor toxice.

20 Esența invenției constă în aceea că senzorul include un substrat izolator, pe care este depus un strat sensibil, și electrozi. Stratul sensibil conține un strat din sticlă calcogenică semiconductoră, pe care este depus un strat de telur sau aliajele lui.

Rezultatul invenției constă în majorarea sensibilității senzorului, ceea ce permite detectarea concentrațiilor de sute de ppm ale gazelor toxice într-o perioadă de timp redusă.

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

fig. 1, secțiunea transversală a senzorului heterojuncțional de gaze toxice;

fig. 2, caracteristicile cinetice de detectare a dioxidului de azot cu senzorul heterojuncțional la polarizare constantă;

30 fig. 3, răspunsul senzorului heterojuncțional la acțiunea amesturii de dioxid de azot cu concentrații diverse;

fig. 4, dependențele sensibilității și sensibilității pe un ppm de concentrația dioxidului de azot.

35 Structura schematică a senzorului heterojuncțional de gaze pe bază de semiconductori este reprezentată în fig. 1. Senzorul constă dintr-un substrat izolator 1, electrodul de jos (contraelectrod) 2, un strat de sticlă calcogenică semiconductoră 3; un strat sensibil de telur ori aliajele lui 4, sursă de alimentare cu curent continuu 5, aparat de măsurare 6.

40 Substratul izolator poate fi fabricat din sticlă pirex, ceramică, Al_2O_3 , monocristal de siliciu cu un strat de SiO_2 sau din alți izolatori solizi cu rezistența mai mare de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Stratul sensibil la gaze este compus dintr-un strat din sticlă calcogenică semiconductoră pe care este depus un strat de telur ori aliajele lui, cum ar fi As-Te, Sb-Te, Ge-Te, etc. Electrodul de jos poate fi realizat din metale cum ar fi Al, Pt, Ni ori Gr la care, prin bonderizare, se conectează circuitul exterior.

45 Substratul din sticlă pirex se pregătește prin tăiere de plăci cu dimensiuni ce ar permite fixarea în celula respectivă a senzorului, spălarea lor în acetonă și apă distilată urmată de uscare. Stratul de sticlă calcogenică semiconductoră trebuie să aibă o rezistență electrică comparabilă cu rezistența electrică a stratului sensibil la gaze toxice și poate fi realizată, de exemplu, din materiale de sticlă semiconductoră cum ar fi sistemul ternar As-S-Ge.

Stratul sensibil la acțiunea gazelor toxice (electrodul de deasupra) se realizează din telur ori aliajele lui.

50 Senzorul se confecționează prin depunerea succesivă în vid a electrodului metalic de jos – stratului de sticlă calcogenică semiconductoră – stratului sensibil (electrodului de deasupra) pe substratul izolator.

55 Depunerea straturilor componente ale senzorului se efectuează prin evaporarea în vid a substanțelor respective. Evaporarea se realizează la presiuni mai mici de 10^{-5} Torr. Grosimea stratului sensibil (electrodului de deasupra) este de $0,05 \dots 5,0 \mu$. Grosimea stratului de sticlă calcogenică semiconductoră se alege reieșind din condiția realizării comparării rezistenței electrice a acestui strat cu rezistența electrică a electrodului de deasupra (stratului sensibil). Electrozii de contact se depun pe heterojuncțiune prin măști speciale, ce permit bonderizarea circuitului exterior.

60 Senzorul funcționează în modul următor. Între electrozii 2-4 se aplică tensiune electrică și concomitent se măsoară devierea intensității curentului cauzată de prezența gazului respectiv în mediul ambiant. Gazul considerat poate fi toxic, cum ar fi dioxidul de azot (NO_2), propilamina sau oxidul de carbon (CO). Moleculele de gaz sunt absorbite la suprafața peliculei sensibile de telurid și

MD 2220 C2 2003.07.31

4

alterează conductivitatea ei electrică. În funcție de tipul gazului toxic poate avea loc micșorarea ori creșterea respectivă a rezistenței electrice a stratului sensibil.

5 Variația conductivității electrice a stratului sensibil de telur (ori telurid) la interacțiunea cu gazul toxic are loc datorită efectului de dopare ce conduce la variația lucrului de ieșire a sarcinilor electrice din acest material semiconductor. Drept consecință are loc variația înălțimii barierei de contact la interfața heterojuncțiunii telur (ori telurid) – sticlă calcogenică semiconductoră.

În câmp electric exterior variația înălțimii barierei de contact este însoțită de variația bruscă a fluxului de electroni prin interfața heterojuncțiunii, creșterea sau micșorarea rapidă și esențială a rezistenței totale a sensorului.

10 Fig. 2 reprezintă caracteristica de tranziție aer-mixtură de aer cu dioxid de azot la polarizare constantă. Ciclurile de trecere la mixtură de NO_2 nu sunt periodice. Schema variației compoziției mediului gazos este indicată cu o linie întreruptă. Fiecare treaptă corespunde mixturilor cu concentrația dioxidului de azot de 0; 0,75 sau 1,5 ppm. Se vede că curentul electric în structura sensibilă variază după aceeași schemă cu diverse perioade de atingere a valorilor de saturație pentru procesele de absorbție-disorbție.

15 Perioadele de răspuns și de recuperare (definite ca perioade de atingere a valorii de 90% din starea de saturație a curentului) sunt aproximativ de 2 și 50 min, respectiv.

20 Timpul de recuperare este mult mai mic dacă măsurarea concentrației gazului toxic are loc imediat după măsurarea respectivă într-o altă mixtură cu altă concentrație a acestui gaz toxic. De exemplu, tranziția de recuperare în cazul trecerii de la mixtura cu concentrația de 0,75 ppm la mixtura cu concentrația de 1,5 ppm de NO_2 constituie doar 30 s. Această performanță este ilustrată în fig. 3, care reprezintă caracteristica de tranziție a sensorului la diverse concentrații ale mixturii de dioxid de azot. Polarizarea aplicată este constantă și directă.

25 Fig. 3 indică clar și faptul că sensorul este foarte sensibil și detectează dioxidul de azot cu concentrații extrem de mici până la 0,075 ppm.

Fig. 4 reprezintă sensibilitatea sensorului față de dioxidul de azot în funcție de concentrația gazului. Sensibilitatea este definită ca variație relativă a rezistenței sensorului luată în procente.

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_g} \cdot 100\%, \text{ unde}$$

30 R_a și R_g este rezistența sensorului în aer ambiant și în prezența gazului toxic, respectiv. Se observă că dioxidul de azot are o influență reductivă.

Sensibilitatea crește brusc cu creșterea concentrației gazului. La concentrații mai mari de 0,2 ppm crește mai lent, aproximativ liniar. În fig. 4 este reprezentată și dependența sensibilității raportată la un ppm de gaz, se observă că această dependență este inversă, adică acest parametru are valori mari la concentrații mici (sutimi de ppm) și se micșorează odată cu creșterea concentrației gazului.

35 Sensorul propus permite detectarea gazelor toxice și poluante, cum ar fi dioxidul de azot, în concentrații deosebit de mici, inclusiv în regiunea subppm la temperatura camerei, necesitând durate mici de recuperare a stării inițiale după înlăturarea mediului toxic.

Sensorul poate fi utilizat pentru controlul și monitorizarea nivelului de poluare a mediului ambiant.

40

MD 2220 C2 2003.07.31

5

(57) Revendicare:

5 Sensor heterojonțional de gaze toxice care include un substrat izolator, pe care este depus un strat sensibil, și electrozi, **caracterizat prin aceea că** stratul sensibil conține un strat din sticlă calcogenică semiconductoare, pe care este depus un strat de telur sau aliajele lui.

(56) Referințe bibliografice:

1. G. Sberveglieri, Recent developmends in semiconductor thin-film gas sensors, Sensor and Actuators B23, 1995, p. 103-109
2. MD 1725 2001.08.31

Șef Secție:

NEKLIUDOVA Natalia

Examinator:

COJOCARU Ala

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

MD 2220 C2 2003.07.31

6

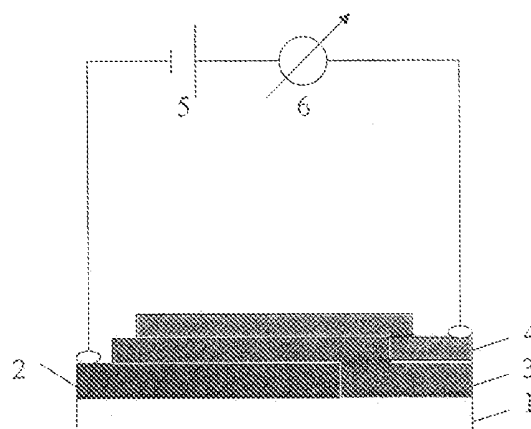


Fig. 1

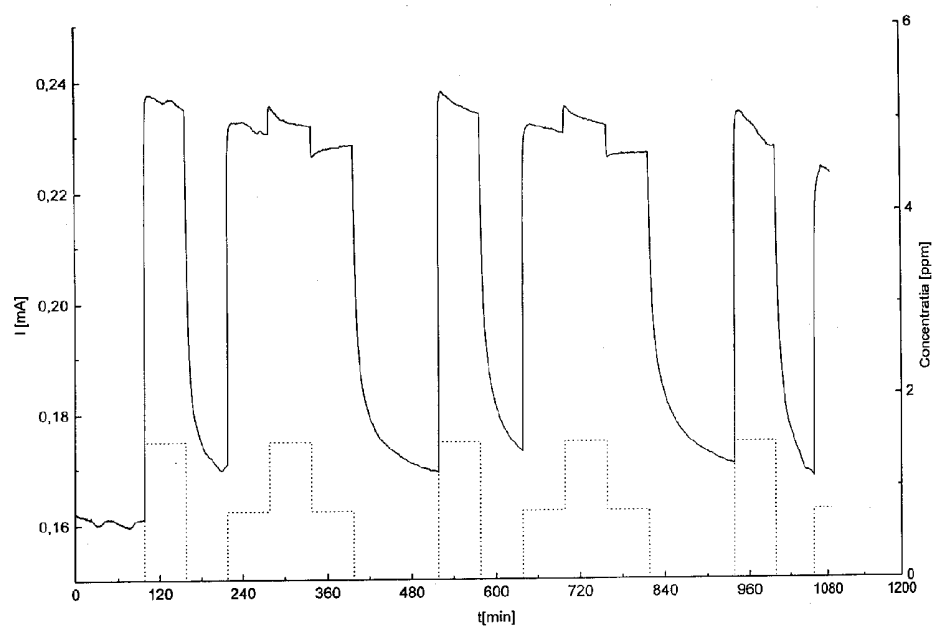


Fig. 2

MD 2220 C2 2003.07.31

7

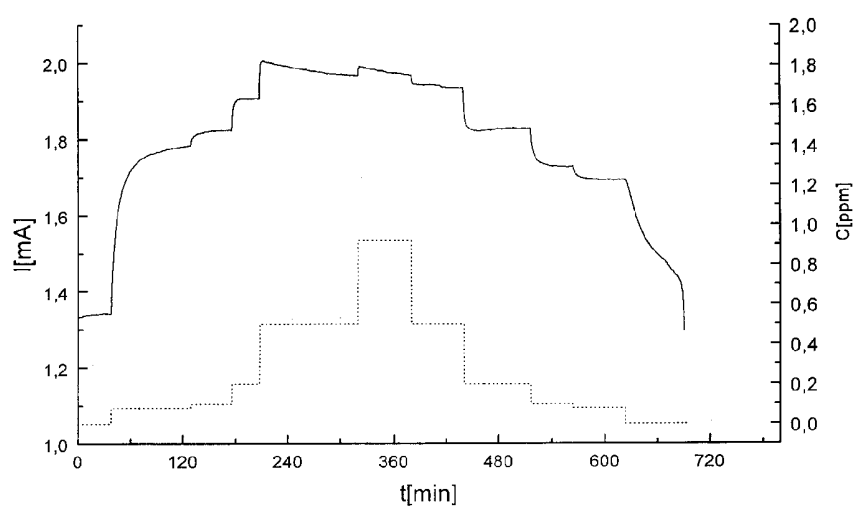


Fig. 3

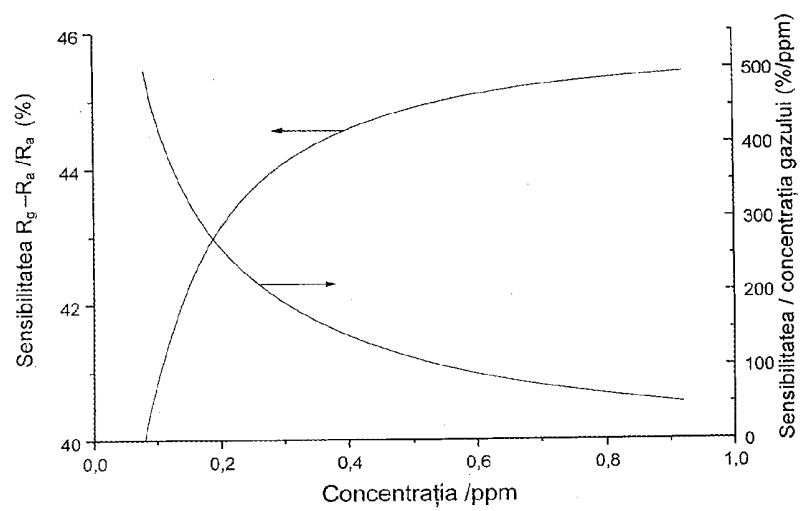


Fig. 4

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2000 0160		
(22) Data depozit: 2000.09.28		
(51) ⁷ : G 01 N 27/12 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Sesizor de gaze toxice (71) Solicitantul : MIRON Valeriu, MD; MARIAN Svetlana, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; ȚIULEANU Constantin, MD Termeni caracteristici : a) limba română: sensor, heteropojuncțiune, gaze toxice b) limba engleză: sensor, heterojunction, toxic gas		
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)		
Int. Cl. ⁷ G01N27/12		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
G. Sberveglieri, Recent developmends Jn semiconductor thin-film gas sensors, Sensor and Actuators B23, 1995, p. 103-109		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
MD, perioada 1994-2003.04 EA, perioada 1996- 2003.04 BD Espacenet SU, perioada 1984-1994		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categorie*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD1725, 2001.08.31	1
A	DE19643920, 1997.05.07	1
A	RU2184957	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data		Y - document de relevanță deosebită: invenția

priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	2003.04.26
Examinatorul	Cojocaru Ala