

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 881.051

Classif. Internat.: No 1 L / G 0 1 N

Mis en lecture le: 02-05-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 9 janvier 19780 à 10 h 30

au Service de la Propriété Industrielle;

ARRÊTÉ :

Article 1. — Il est délivré à MM. Jean DAUCHOT et André BECO,

resp. : 120 Avenue Jean et Pierre Carsoel, 1180 Bruxelles,

et : 136 Avenue Général de Gaulle, Bte 3, 7000 Mons

un brevet d'invention pour: Éléments sensibles pour la détection des gaz
et vapeurs combustibles,

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 janvier 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

L. SALPÊTEUR
Directeur

BREVET D'INVENTION

FORME PAR: Jean DAUCHOT
et

André HECQ

POUR: Eléments sensibles pour la
détection des gaz et vapeurs combustibles.

Éléments sensibles pour la détection des gaz et vapeurs combustibles

La présente invention concerne l'utilisation de la résistivité électrique de couches très minces pour la détection de gaz toxiques ou combustibles.

On sait, que lorsque les dimensions des cristallites d'un matériau polycristallin deviennent inférieures à 100 Å, le rapport entre le nombre d'atomes de surface et de volume augmente rapidement. Dans ce cas, la nature des gaz adsorbés sur les cristallites influence fortement les propriétés électriques du matériau.

En réduisant l'épaisseur d'une couche à la valeur de la dimension de ses cristallites (100 Å) nous avons obtenu des échantillons dont la résistivité électrique est fortement sensible à la nature de l'adsorbat.

En réduisant encore la quantité de matériau dans la couche à des valeurs inférieures à celles utilisées pour la préparation des échantillons décrits ci-dessus, nous avons obtenu des couches discontinues. Dans ces couches, la conduction électrique est assurée par effet tunnel entre les îlots constituant la couche. La résistivité de ce type d'échantillon a une sensibilité encore beaucoup plus élevée mais de signe opposé. Ce type de couche est cependant instable aux températures supérieures à 80 C° et ne peut être utilisé que dans les cas où les échanges entre adsorbat et phase gazeuse peuvent s'effectuer à des températures inférieures à celle-ci.

La grande sensibilité des couches discontinues peut cependant être utilisée, à plus haute température en utilisant des cermets constitués du matériau sensible et d'un oxyde inerte, électriquement hautement isolant.

Les matériaux sensibles utilisés sont des métaux appartenant au groupe des éléments transitoires de la classification périodique des éléments ou des composés de ces éléments transitoires : oxydes, sulfures, etc..., la liste n'étant pas limitative. Les oxydes inertes utilisés dans la fabrication des cermets sont des oxydes de grande stabilité tels que Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 .

On peut également utiliser les propriétés des couches discontinues en formant des cermets composés d'un métal insensible à l'adsorption tel que l'or et d'un composé isolant, semi-isolant

ou semi-conducteur dont les propriétés électriques sont sensibles à l'adsorption, tels que CuO , ZnO , SnO_2 ... et ce pour autant que la partie de résistivité provenant de la conduction par effet tunnel entre grains d'or soit inférieure à celle provenant de la conduction intrinsèque de cet isolant, semi-isolant ou semi-conducteur.

Nous prendrons, comme exemple, le platine comme élément sensible pour la détection du monoxyde de carbone dans l'air.

A) Préparation et propriétés des couches constituées seulement de l'élément sensible.

Elle est effectuée par évaporation sous vide, par pulvérisation cathodique ou par décomposition d'un composé du platine lui-même obtenu en couche mince par pulvérisation cathodique ou un autre procédé.

Le substrat utilisé dans nos essais est du silicium oxydé (5000 Å de SiO_2) mais peut être n'importe quel matériau électriquement isolant stable dans les conditions expérimentales utilisées.

La taille des résistances et les circuits de prise de contact électrique sont définis par les méthodes habituelles de photolithographie utilisées en technologie de construction de circuits intégrés. La taille de la surface sensible peut donc être très petite et seulement limitée par la valeur de résistance que l'on veut obtenir d'une part et par la méthode de photolithographie utilisée d'autre part.

Les couches obtenues peuvent être de deux types suivant leur épaisseur. Du point de vue morphologique, elles sont caractérisées par une structure en îlots.

1°) Epaisseur plus grande que 40 Å.

Les îlots se touchent et sont donc connectés électriquement en formant une structure filamenteuse; les filaments ainsi formés ont une dimension (100 à 200 Å) inférieure au libre parcours moyen des électrons de conduction dans le platine; l'interaction de ceux-ci avec l'adsorbat est grande; le coefficient thermique de la résistivité électrique est positif.

La résistivité électrique varie de 10 % quand on introduit dans l'air entourant l'échantillon une concentration en monoxyde de carbone inférieure à 0,1 %.

Il faut remarquer que dans le cas de la détection du monoxyde de carbone par la platine, il existe, à une température déterminée, une concentration critique en ce gaz pour laquelle la surface passe brutalement à un recouvrement total en monoxyde de carbone et inversement à un recouvrement total en oxygène quand on augmente ou diminue la concentration en monoxyde de carbone dans la phase gazeuse. A température fixée, la résistance subit donc une brusque chute quand la concentration atteint cette valeur. Celle-ci dépend du mode de préparation de l'échantillon et pour un échantillon donné, la mesure de la température à laquelle la résistance chute est une mesure précise de la concentration.

A l'aide de ce type d'échantillon, il est possible de détecter et de mesurer des concentrations en monoxyde de carbone inférieure à 100 PPM.

On peut élargir la zone de sensibilité au monoxyde de carbone vers les hautes concentrations en ce gaz en déposant sur l'échantillon une membrane perméable aux gaz réactifs comme par exemple le téflon pour laquelle le coefficient de diffusion du monoxyde de carbone est plus faible que celui de l'oxygène. L'échelle de concentration peut ainsi être étendue jusqu'à plusieurs pourcents en monoxyde de carbone; cette limite dépendant de l'épaisseur de la membrane perméable.

Sur un même échantillon, on peut donc réaliser plusieurs résistances recouvertes de différentes membranes ou de membranes d'épaisseurs différentes de façon à couvrir un grand domaine de concentration, l'élément de mesure étant choisi en fonction de la concentration à mesurer.

Ce système permet dans le cas du Platine, une lecture digitale de la concentration, étant donné l'existence d'une concentration critique pour laquelle la surface passe brutalement d'un recouvrement en oxygène à un recouvrement en monoxyde de carbone provoquant une brusque chute de résistance à cette concentration. Sur un même échantillon, on dépose une série de n résistances, on les recouvre d'une épaisseur croissante d'une membrane perméable en allant de la nième à la première. Si on place alors à une température déterminée cet échantillon dans une atmosphère de monoxyde de carbone, les résistances auront la valeur caractéristique d'un recouvrement en oxygène (état haut) jusqu'à une certaine épaisseur de la membrane, et une valeur caractéristique d'un recouvrement en monoxyde de carbone (état bas) en deçà de cette épaisseur.

Après un étalonnage préalable, le numéro de la résistance pour laquelle on passe d'un état haut à un état bas sera une lecture de la concentration.

2°) Epaisseurs inférieures à 40 Å.

Les îlots sont isolés et séparés par des distances de l'ordre de 40 Å afin que le mécanisme de passage des électrons par effet tunnel puisse s'effectuer. La conduction électrique est activée et le coefficient thermique de la résistivité électrique est négatif.

La résistance augmente d'un facteur 5 à 10 quand on introduit du monoxyde de carbone dans l'air entourant l'échantillon. La sensibilité est la même qu'en A 1° mais les phénomènes d'échanges entre l'adsorbat et la phase gazeuse sont plus lents.

B) Le cermet est obtenu par pulvérisation d'une électrode d'alumine en régime radiofréquence et d'une électrode de platine en courant continu. Un tourniquet fait passer successivement l'échantillon au-dessus des deux électrodes.

Les conditions de décharge fixent le rapport platine-isolant dans la couche. La délimitation des résistances se fait de la même manière que pour les échantillons décrits en A.

Suivant l'épaisseur et la richesse en platine de l'échantillon, on obtient des échantillons qui ont les caractéristiques soit du type déjà décrit en A 1° pour les échantillons riches en platine, soit du type décrit en A 2° pour les échantillons pauvres en platine.

Les deux types d'échantillons sont stables jusqu'à 120 C°.



Revendications.

Couches d'un métal ou d'un composé de ce métal, caractérisées :

- 1) Par le fait que la couche de produit sensible a une épaisseur équivalente inférieure à 100 Å.
- 2) Par le fait que le produit sensible est un métal ou un composé de ce métal, celui-ci appartenant au groupe des éléments transitoires de la classification périodiques des éléments.
- 3) Par le fait que si le produit sensible est un métal, il peut être mélangé à un oxyde inerte ou à un composé inerte, électriquement isolant, stable dans les conditions expérimentales utilisées de façon à obtenir, soit des couches dont la résistivité électrique a un coefficient thermique positif, soit des couches dont la résistivité électrique a un coefficient thermique négatif et que dans ces conditions le facteur de sensibilité est augmenté considérablement et leur stabilité bonne.
- 4) Par le fait que si le produit sensible est du point de vue électrique un isolant, un semi-isolant ou un semiconducteur, il peut être mélangé à un métal insensible à l'adsorption de façon à ce que les grains métalliques soient isolés mais suffisamment proches l'un de l'autre pour que la conduction soit assurée par effet tunnel entre ces grains. La modification du semiconducteur, semi-isolant ou isolant entraîne alors une forte variation de la conductivité électrique de la couche.
- 5) Par le fait que ces couches sensibles peuvent être recouvertes d'une membrane perméable et qu'en choisissant la nature et l'épaisseur de cette membrane, on peut ajuster la zone de sensibilité de la couche et permettre un système de détection digital.

4 9/01/1980