



MD 3894 G2 2009.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3894** ⁽¹³⁾ **G2**

(51) Int. Cl.: *G01N 27/12* (2006.01)

C01G 28/00 (2006.01)

C01B 19/04 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

H01L 21/18 (2006.01)

H01L 21/203 (2006.01)

H01L 23/15 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2008 0056 (22) Data depozit: 2008.02.22	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.04.30, BOPI nr. 4/2009
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DMITRIEV Serghei, MD; DEMENTIEV Igor, MD; GOGLIDZE Tatiana, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Sesizor de gaze în baza semiconductorilor halcogenici sticloși**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la dispozitive cu semiconductoare, în particular la sesizoare de gaze și poate fi utilizată pentru detectarea gazelor toxice în atmosferă.

Sesizorul de gaze în baza semiconductorilor halcogenici sticloși include un suport izolator, pe care sunt amplasate consecutiv un strat-electrod, un strat sensibil la gaze și un electrod cu suprafață

2

5 mică. Totodată stratul sensibil la gaze reprezintă o peliculă nanodimensională depusă prin metoda evaporării în vid de As_2S_3 , As_2Se_3 sau soluțiile lor solide, iar suprafața peliculei este executată poroasă prin corodare chimică.

Revendicări: 1

Figuri: 3

10

MD 3894 G2 2009.04.30

MD 3894 G2 2009.04.30

3

Descriere:

Invenția se referă la dispozitive semiconductoare, în particular la sesizoarele de gaze și poate fi utilizată pentru detectarea gazelor toxice în atmosferă.

5 Sunt cunoscute pe larg sesizoarele de gaze în baza semiconducătorilor utilizate în industrie, confecționate pe baza oxizilor de metale, așa ca SnO_2 , ZnO , TiO_2 , In_2O_3 , WO_3 , etc., suprafața cărora este sensibilizată cu ajutorul metalelor prețioase, catalitic active (Pd, Pt, Au, Cu, Ni) [1].

10 Dezavantajul sesizoarelor de gaze metalooxidice în baza semiconducătorilor este faptul că detectoarele de acest tip funcționează doar la temperaturi înalte ($200\dots 500^\circ\text{C}$). Aceasta necesită includerea în construcția sesizoarelor de gaze a unui încălzitor pe bază de metale prețioase (Pd, Pt, Au), complicând astfel construcția lor și majorând prețul de cost atât al producției, cât și al exploatarea sesizoarelor metalooxidice.

15 Este cunoscut un senzor în bază de semiconducători, care funcționează la temperatura camerei, ce constă dintr-un strat subțire de halcogen (Te) ori aliaje ale lui (As-Te, Ge-Te, Sb-Te) și, ca regulă, doi electrozi (Al, Pt, Ni, Cr). Electrozii pot fi amplasați ca în cazul structurii planare sub peliculă ori pe suprafața ei, precum și de ambele părți ale peliculei sensibile la gaze (structura „sandwich”) [2].

Dezavantajul acestor detectoare este faptul că stratul sensibil este integru, ca rezultat, suprafața activă a senzorului de gaze, care interacționează cu mediul gazos, este insuficientă pentru a asigura o sensibilitate mai înaltă la gaze.

20 Problema pe care o soluționează invenția este majorarea sensibilității la gaze a senzorului de gaze (SG) pe baza semiconducătorilor halcogenici sticloși.

25 Senzorul de gaze în baza semiconducătorilor halcogenici sticloși include un suport izolator, pe care sunt amplasate consecutiv un strat-electrod, un strat sensibil la gaze și un electrod cu suprafață mică, totodată stratul sensibil la gaze reprezintă o peliculă nanodimensională depusă prin metoda evaporării în vid de As_2S_3 , As_2Se_3 sau soluțiile lor solide, iar suprafața peliculei este executată poroasă prin corodare chimică.

Rezultatul invenției este majorarea sensibilității gazoase a senzorului de gaze cu suprafață poroasă a stratului semiconducător cu 15% față de senzorul de gaze cu suprafață activă integră a stratului sensibil la gaze.

30 În structurile de tipul metal-semiconducător, datorită fenomenelor de contact are loc separarea sarcinilor electrice la frontiera de separare metal-semiconducător și apare o forță electromotoare (f.e.m.) inițială chiar și în condiții de vid. Un aport suplimentar în apariția f.e.m. la frontiera de separare metal-semiconducător îl aduce absorbția gazelor, în particular, a aerului, pe suprafața semiconducătorului. Modificarea valorii f.e.m. se produce la modificarea componenței atmosferei, adică la apariția în aer a impurităților gazoase (de tip donor ori acceptor). Acestea, absorbindu-se pe suprafețele semiconducătorului, cedează ori captează purtători de sarcină liberi în regiunea superficială a peliculei semiconductoare, modificând concentrația purtătorilor de sarcină în ea și, corespunzător, valoarea f.e.m. la frontiera de separare metal-semiconducător.

Invenția se explică prin fig. 1...3, care reprezintă:

40 - fig. 1, structura senzorului de gaze elaborat, ilustrată în mod schematic care reprezintă secțiunea transversală a senzorului, format din stratul 1 sensibil la gaze din semiconducător halcogenic, suportul izolator 2 și electrozii inferior 3 și frontal 4;

- fig. 2, structura suprafeței stratului sensibil la gaze în baza soluțiilor solide

As-S-Se până (a) și după (b) corodare în soluție apoasă de KOH;

45 - fig. 3, cinetica răspunsului senzorului de gaze la aplicarea în celula de măsurare a unui amestec gazos, care conține 300% de NH_3 (0,03% din volumul aerului).

50 În scopul obținerii rezultatului invenției, suprafața suportului 1 sensibil la gaze din semiconducător halcogenic era supusă corodării în soluție apoasă de KOH cu concentrația de 8 g/L. Durata corodării varia în intervalul 12...120 s în funcție de componenta compozițională a peliculei semiconductoare halcogenice. Efectuarea operațiunii de corodare a permis obținerea suprafeței poroase modificate și majorarea în acest fel a suprafeței de interacțiune a stratului halcogenic cu faza gazoasă. Suprafața stratului până la și după corodare este ilustrată în fig. 2.

55 Însuși stratul sensibil la gaze al senzorului de gaze este creat din stratul nanometric de semiconducător halcogenic sticlos pe baza soluțiilor solide ale sistemului $(\text{As}_2\text{S}_3)_x - (\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ ($x=0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$). Straturile se depun cu ajutorul măștii prin metoda evaporării termice în vid la o presiune remanentă $P=10^{-5}$ Torr, intervalul de temperaturi fiind $350\dots 490^\circ\text{C}$ în funcție de componența materialului depus. Grosimea stratului sensibil la gaze variază de la 100 nm până la 1000 nm.

În calitate de suportul izolator 2 pot fi utilizate plăci de sticlă silicatică, ceramică policristalină (sital, polimer) cu rezistența specifică de $10^{14}\dots 10^{15}$ $\Omega\cdot\text{cm}$. Înainte de corodarea electrodului inferior de SnO_2 substraturile au fost supuse prelucrării chimice conform etapelor:

- 60 1. spălarea în acetona;
2. purificarea cu dicromat de potasiu;
3. spălarea cu apă deionizată;
4. curățirea ultrasonică în alcool izopropilic;
5. curățirea în vapori de alcool izopropilic.

MD 3894 G2 2009.04.30

4

În calitate de electrod inferior 3 servește o peliculă subțire (1...2 μm) cu rezistență joasă (rezistența stratului $R_{s1} = 10...20 \Omega/m^2$) de bioxid de staniu (SnO_2), depusă prin metoda pirolizei injecționale pe toată suprafața substratului.

5 În calitate de electrod frontal 4 servește un strat subțire (0,1...0,2 μm) de metal (Al, Bi, In, Sb), depus în centrul probei cu ajutorul măștii prin metoda evaporării termice în vid. Dimensiunile geometrice ale electrodului frontal variază de la 1 la 3 mm în cazul formei rotunde și 2x4 mm² în cazul formei dreptunghiulare.

10 Sesizorul de gaze elaborat funcționează în felul următor: captorul amplasat în camera de măsurare este testat la aplicarea în cameră a unui amestec gazos, care conține 300% de NH_3 (amoniac). Vaporii de amoniac reprezintă un gaz de tip donor și la interacțiunea cu suprafața semiconductorului cedează electroni în banda de conductibilitate a semiconductorului, modificând astfel concentrația purtătorilor de sarcină în pelicula sensibilă la gaze. Deoarece semiconductorii halcogenici ai sistemului $(As_2S_3)_x - (As_2Se_3)_{1-x}$ posedă o conductibilitate prin goluri, la interacțiunea suprafeței SG pe baza sistemului As-S-
15 Se cu gazul dat are loc majorarea f.e.m. Sensibilitatea la gaze S a SG elaborat se determină conform relației:

$$S = [(U_{aer} - U_{gaz})/U_{aer}] \cdot 100\%,$$

unde U_{aer} – valoarea forței electromagnetice în aer curat; U_{gaz} – forța electromagnetică în cazul prezenței în aer a impurităților gazoase. În fig. 3 sunt prezentate curbele cinetice de modificare a valorii f.e.m. la frontiera de separare metal-semiconductor a sistemului $(As_2S_3)_x - (As_2Se_3)_{1-x}$ în cazul suprafeței ne-modificate (a) și modificate (b) a stratului halcogenic.

20 Variația valorii forței electromagnetice în acest caz a constituit 77% pentru suprafața nemodificată și 90% pentru suprafața poroasă.

25

(57) Revendicări:

30 Sesizor de gaze în baza semiconductorilor halcogenici sticloși, care include un suport izolator, pe care sunt amplasate consecutiv un strat-electrod, un strat sensibil la gaze și un electrod cu suprafață mică, totodată stratul sensibil la gaze reprezintă o peliculă nanodimensională depusă prin metoda evaporării în vid de As_2S_3 , As_2Se_3 sau soluțiile lor solide, totodată suprafața peliculei este executată poroasă prin corodare chimică.

35

(56) Referințe bibliografice:

1. Madou M.J., Morrison S.R. Chemical Sensing with Solid State Devices Academic Press, Boston, 1989
2. DE 10019010 A1 2001.10.25

Șef Secție:

GROȘU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

UNGUREANU Mihail

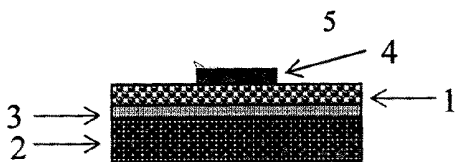


Fig. 1

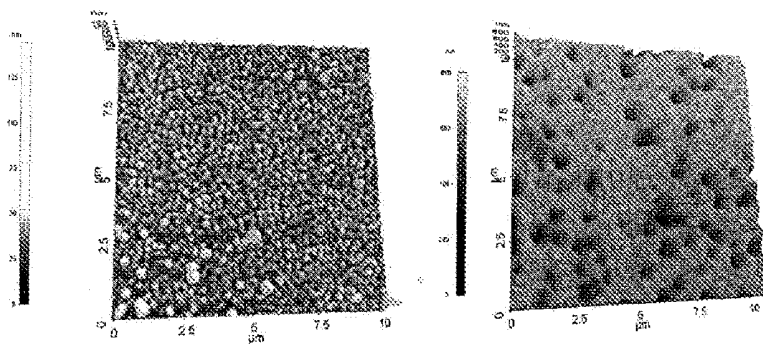


Fig. 2

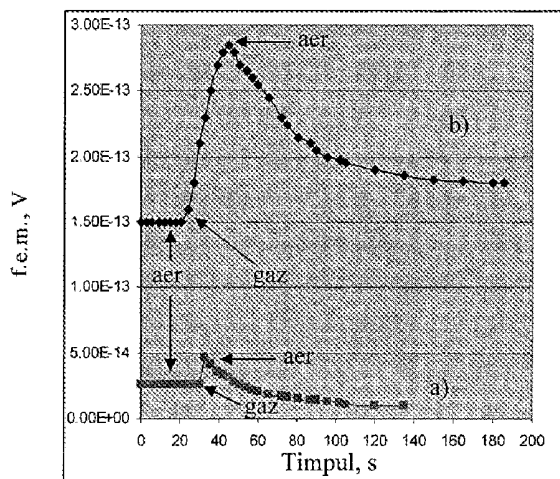


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0056		
(22) Data depozit: 2008.02.22		
(51) : Int. Cl.: <i>G01N 27/12</i> (2006.01) <i>C01G 28/00</i> (2006.01) <i>C01B 19/04</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>H01L 21/18</i> (2006.01) <i>H01L 21/203</i> (2006.01) <i>H01L 23/15</i> (2006.01) Titlul : Senzor de gaze in baza semiconductorilor halcogenici sticloși (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : senzor de gaze, srmiconductor halcogenic steclos, stratul sensibil la gaze poros, pelicula nanometrică		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”)MD 1993-2008; EA 1967-2008; SU-colecția BRTȘ		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	DE 10019010 A1 2001.10.25	1
A	MD 3086 G2 2006.06.30	1
A	Madou M.J., Morrision S.R. Chemical Sensing with Solid State Devices Academic Press, Boston, 1989	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate in continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat inainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune in evidenta principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția 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		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2009.02.09
Examinatorul		Bazarenco Tatiana

ANEXĂ

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate in raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4