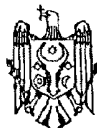




MD 1725 C2 2001.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1725** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) **Int. Cl.⁷**: G 01 N 27/12

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) **Nr. depozit:** a 2000 0083
(22) **Data depozit:** 2000.05.04

(45) **Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:**
2001.08.31, BOPI nr. 8/2001

(71) **Solicitanți:** ȚIULEANU Dumitru, MD; MARIAN Svetlana, MD; MIRON Valeriu, MD; POTJE-
KAMLOTH KARIN Petru, DE; LIESS HANS-DIETER Erwin, DE

(72) **Inventatori:** ȚIULEANU Dumitru, MD; MARIAN Svetlana, MD; MIRON Valeriu, MD; POTJE-
KAMLOTH KARIN Petru, DE; LIESS HANS-DIETER Erwin, DE

(73) **Titulari:** ȚIULEANU Dumitru, MD; MARIAN Svetlana, MD; MIRON Valeriu, MD; POTJE-
KAMLOTH KARIN Petru, DE; LIESS HANS-DIETER Erwin, DE

(54) **Sesizor de gaze toxice**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la aparate sensibile la gaze, în special la sesizori de gaze toxice pe bază de semiconductori.

Esența invenției constă în aceea că sesizorul de gaze toxice pe baza peliculelor subțiri de semiconductori conține un substrat izolator pe care este depus un strat sensibil la gaze din semiconductor calcogenic ce conține telur sau aliajele lui. Pe stratul sensibil sunt depuși doi electrozi metalici, situați longitudinal sau transversal.

2

Rezultatul invenției constă în realizarea unui sesizor cu viteză de reacție ce funcționează la temperatura camerei.

Revendicări: 2

Figuri: 3

5

10

15

MD 1725 C2 2001.08.31

MD 1725 C2 2001.08.31

3

Descriere:

Invenția se referă la aparate sensibile la gaze, și anume la senzori de gaze toxice pe bază de semiconductori.

5 Sunt cunoscuți mai mulți senzori pe bază de semiconductori pentru detecția și controlul gazelor toxice și poluante. 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 [1].

Fiind compacți, ieftini și consumând puțină energie acești senzori posedă o sensibilitate insuficientă pentru detecția unor gaze poluante.

10 Pentru îmbunătățirea sensibilității acestor senzori de gaze se folosesc catalizatori din metale, cele mai importante din ele fiind Sb, Pt, Pd, Au, Cd, Ni, W, Fe, In, Co [2]. Fabricarea lor are loc prin reacții chimice ale substanțelor ce conțin metalele indicate, urmate de o serie de proceduri mecanice și termice, pe un substrat izolator se formează un strat sensibil la gaze cu depunerea pe el a electrozilor metalici prin metoda evaporării în vid.

15 Dezavantajul acestor senzori constă în aceea că ei funcționează numai la temperaturi înalte cuprinse între 200 ... 400°C și necesită un timp îndelungat (aproximativ 30 min) de răspuns la existența gazului poluant. Un alt dezavantaj este procedeul complicat de fabricare, care include câteva procese tehnologice: reacții chimice, proceduri termice și mecanice, tehnologia depunerii în vid.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui senzor de gaze poluante ieftin și eficient, care ar funcționa la temperatura camerei și ar manifesta sensibilitate la nivel de ppm.

20 Problema stipulată este rezolvată prin aceea că senzorul de gaze toxice pe baza peliculelor subțiri de semiconductori conține un substrat izolator pe care este depus un strat sensibil la gaze din semiconductor calcogenic ce include telur ori aliajele lui. Pe stratul sensibil sunt depuși doi electrozi metalici, situați longitudinal sau transversal. Pe planul longitudinal electrozii pot fi simpli ori interdigitali.

25 Rezultatul invenției constă în realizarea unui senzor de gaze poluante cu sensibilitate majorată la concentrații minime de gaze ce funcționează la o scară reală a timpului la temperatura camerei.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3 care reprezintă:

fig. 1, secțiunea transversală a senzorului de gaze pe baza semiconductorului calcogenic;

fig. 2, dependentele sensibilității și sensibilității pe un ppm de concentrația dioxidului de azot;

30 fig. 3, caracteristicile cinetice de detectare a dioxidului de azot cu senzorul planar la polarizare constantă.

Structura schematică a senzorului de gaze pe baza semiconductorilor calcogenici este reprezentată în fig. 1. Senzorul constă dintr-un substrat izolator 1, peliculă sensibilă din semiconductor calcogenic 2, electrozi de contact 3, sursă de alimentare cu curent continuu 4, aparat de măsurare 5.

35 Substratul izolator poate fi fabricat din sticlă pirex, ceramică, Al_2O_3 , monocristal de siliciu cu un strat de SiO_2 ori din alți izolanti solizi cu rezistența mai mare de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Pelicula calcogenică sensibilă la gaze este crescută din Te sau aliajele lui cum ar fi As - Te, Sb - Te, Ge - Te sau altele descrise în revendicările invenției. Electrozii de contact sunt realizați din metale cum ar fi Al, Pt, Ni sau Cr la care se conectează circuitul exterior.

40 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. Pelicula sensibilă la gaze este depusă prin evaporare în vid a materialului calcogenic preliminar sintetizat.

Evaporarea se realizează la presiuni mai mici de $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa. Grosimea peliculei este de 0,05...5,0 μm .

45 Electrozii de contact se depun pe pelicula sensibilă de semiconductor calcogenic prin măști speciale, de asemenea utilizând evaporarea termică în vid.

Senzorul funcționează în modul următor.

50 Între electrozii laterali 3 se aplică o polarizare și concomitent se măsoară variația intensității curentului cauzată de prezența gazului respectiv în mediul ambiant. Gazul considerat poate fi toxic cum ar fi dioxidul de azot (NO_2), propilamina (PrNH_2) sau oxidul de carbon (CO). Moleculele de gaz sunt adsorbite în suprafața peliculei sensibile de calcogen și alterează conductivitatea ei electrică. Efectul gazului adsorbit poate fi oxidarea sau reducerea, de aceea influența lui poate duce la micșorarea sau creșterea respectivă a rezistenței electrice a senzorului.

55 Fig. 2 reprezintă sensibilitatea senzorului față de dioxidul de azot în funcție de concentrația gazului. Sensibilitatea este definită ca variație relativă a rezistenței senzorului exprimată în procente:

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_g} \cdot 100, \text{ unde}$$

MD 1725 C2 2001.08.31

4

R_a și R_g sunt rezistența sesizorului în aerul ambiant și în prezența gazului toxic respectiv. Se observă că dioxidul de azot are o influență reductivă.

5 Sensibilitatea crește brusc cu creșterea concentrației gazului, urmată de un prag la concentrația de 1 ppm. După acest prag sensibilitatea continuă să crească, dar mult mai lent, aproximativ liniar. În fig. 2 este reprezentată și dependența sensibilității raportată la un ppm de gaz (la concentrația dată) de concentrația acestui gaz. Se observă că această dependență este inversă, adică acest parametru are valori mari la concentrații mici (zecimi de ppm) și se micșorează cu creșterea concentrației gazului.

10 Fig. 3 reprezintă caracteristica de tranziție aer-amestec de aer cu dioxid de azot la polarizare constantă. Ciclurile de trecere la amestecul de NO_2 nu sunt periodice. Schema variației compoziției mediului gazos este indicată cu o linie întreruptă. Fiecare treaptă corespunde amestecurilor 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 adsorbție - desorbție.

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 5 și 60 min, respectiv. Tranziția curentului de răspuns și recuperare în cazul trecerii de la amestecul cu concentrația 0,75 ppm la cel cu concentrația 1,5 ppm invers este mult mai rapidă, constituind doar 1 min. Este semnificativ și faptul că curentul de răspuns la existența dioxidului de azot în mixtură atinge valori foarte mari. La tranziția de la aerul pur la mixtura de aer cu concentrația de NO_2 0,75 ppm curentul indus atinge valoarea de 120 $\mu\text{A/ppm}$.

20 Sesizorul propus permite detectarea gazelor toxice și poluante cum ar fi dioxidul de azot în concentrații deosebit de mici, inclusiv în regiunea ppm la temperatura camerei, cu durată mică de răspuns, fiind ieftin și consumând puțină energie de alimentare.

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

25

(57) Revendicări:

1. Sesizor de gaze toxice pe baza peliculelor subțiri de semiconductori ce conține un substrat izolator, pe care este format un strat sensibil la gaze, pe suprafața căruia sunt depuși doi electrozi metalici, **caracterizat prin aceea că** stratul sensibil este realizat din semiconductor calcogenic ce conține telur sau aliajele lui.

30 2. Sesizor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** electrozii pe stratul sensibil sunt depuși longitudinal.

3. Sesizor conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** electrozii pe stratul sensibil sunt depuși transversal.

35

(56) Referințe bibliografice:

1. DE 2651160 B
2. G. Sberveglieri. Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors. Sensors and Actuators, B23, 1995, p. 103-109

Șef Secție: COZMA Valeriu

Examinator: NASTAS Xenia

Redactor: ANDRIUȚĂ Victoria

MD 1725 C2 2001.08.31

5

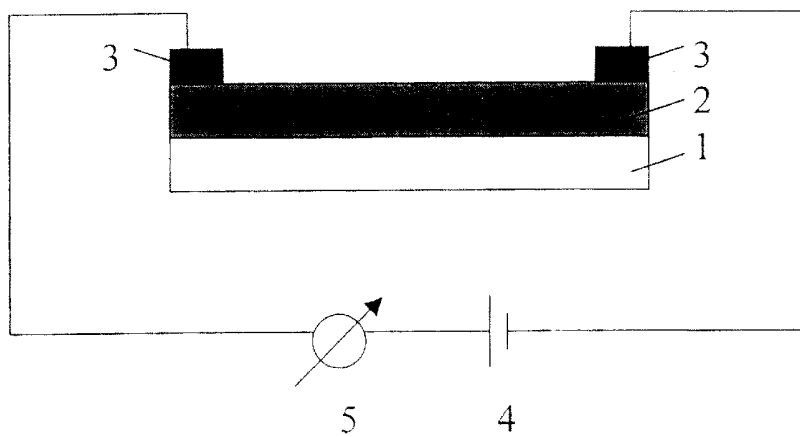


Fig. 1

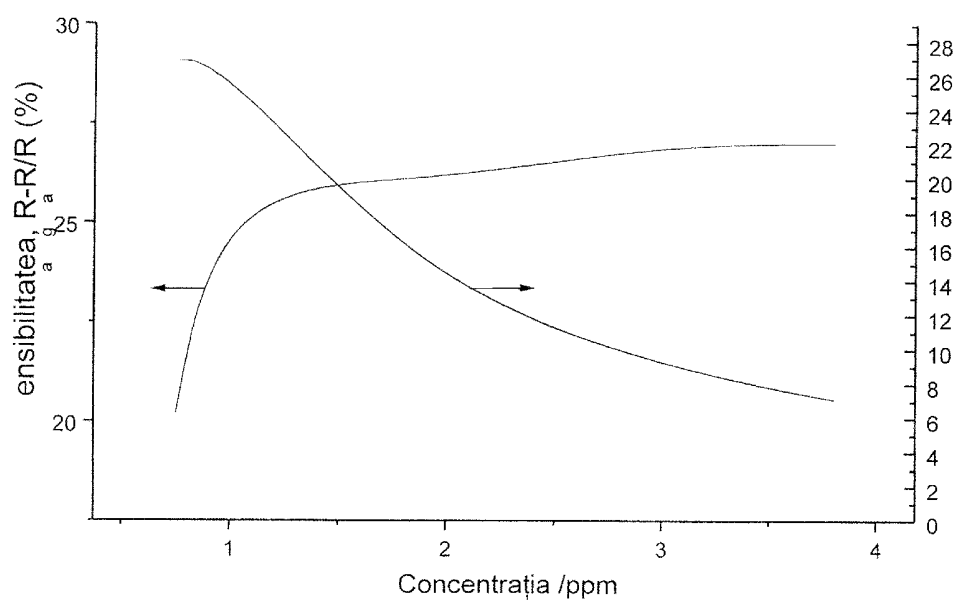


Fig. 2

MD 1725 C2 2001.08.31

6

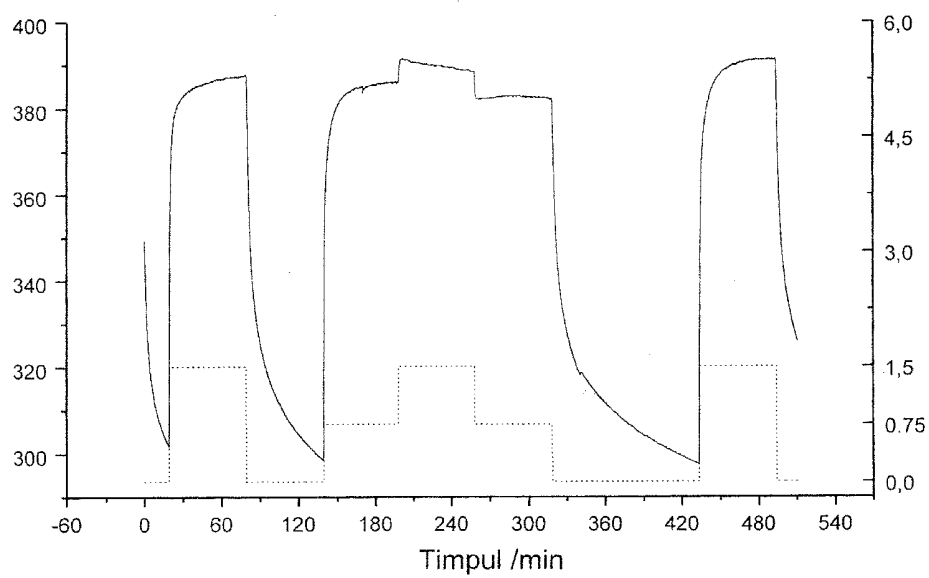


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2000 0083	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2000.05.04	(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: (32) data : (33) țara : (51) Int. Cl. (7) : G 01 N 27/12 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Senzor de gaze toxice (71) Solicitantul : Țiuleanu Dumitru Ion, MD; Marian Svetlana Ilie, MD; Miron Valeriu Semion, MD; Potje-Kamloth Karin Petru, DE; Liess Hans-Dieter Erwin, DE Termeni caracteristici : a) limba română: sensor de gaze; sensor de gaze toxice b) limba engleză: semiconducting AND gas AND sensor;	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare 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 developments in semiconducting thin-film gas sensors. Sensors and Actuators, B23, 1995, p. 103-109	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	
1. esp@cenet 2. ФИПС RU 3. MD 1994-2000 4. EA 1996-2000	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	DE 2651160 B	4
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		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 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 data 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 efectuării de documentare 2001.06.11		
Examinatorul Nastas Xenia		

032 / NX / 05 / A / I

RAPORT DE DOCUMENTARE

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