



MD 4423 C1 2016.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4423** (13) **C1**  
(51) Int.Cl: *G01N 27/12* (2006.01)  
*C01G 3/02* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2015 0001 (22) Data depozit: 2015.01.13	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2016.05.31, BOPI nr. 5/2016
(71) Solicitant: POSTICA Vasile, MD (72) Inventatori: POSTICA Vasile, MD; TROFIM Viorel, MD; ABABII Nicolai, MD; ȘONTEA Victor, MD; LUPAN Oleg, MD (73) Titular: POSTICA Vasile, MD	

(54) Senzor de gaze pe baza oxizilor semiconductori (variante)

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnica electrică de măsurat, în particular la senzori de gaze pe bază de pelicule nanocristaline de oxid de cupru dopate cu argint.

Senzorul de gaze pe baza oxizilor semiconductori, conform primei variante pentru etanol, include un substrat de sticlă, pe una din suprafețele căruia este depusă prin metoda sintezei chimice din soluții o peliculă de  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  cu o grosime de  $1\ \mu\text{m}$ , care este tratată termic la o temperatură de  $650^\circ\text{C}$  timp de 30 min. Contactele ohmice sunt depuse pe peliculă și executate în formă de meandru.

2  
Senzorul de gaze pe baza oxizilor semiconductori, conform variantei a doua pentru hidrogen, include un substrat de sticlă, pe una din suprafețele căruia este depusă prin metoda sintezei chimice din soluții o peliculă de  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  cu o grosime de  $1\ \mu\text{m}$ , care este tratată termic la o temperatură de  $450^\circ\text{C}$  timp de 30 min. Contactele ohmice sunt depuse pe peliculă și executate în formă de meandru.

Revendicări: 2

Figuri: 3

MD 4423 C1 2016.12.31

**(54) Gas sensor based on semiconductor oxides (embodiments)****(57) Abstract:**

1

The invention relates to electrical measuring engineering, in particular to gas sensors based on nanocrystalline films of copper oxide doped with silver.

The gas sensor based on semiconductor oxides, according to a first embodiment for ethanol, comprises a glass substrate, on one surface of which is deposited by the method of chemical synthesis from solutions a  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  film of a thickness of 1  $\mu\text{m}$ , which is thermally treated at 650°C for 30 min. The ohmic contacts are deposited on the film and are made in the form of a meander.

2

The gas sensor based on semiconductor oxides, according to a second embodiment for hydrogen, comprises a glass substrate, on one surface of which is deposited by the method of chemical synthesis from solutions a  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  film of a thickness of 1  $\mu\text{m}$ , which is thermally treated at 450°C for 30 min. The ohmic contacts are deposited on the film and are made in the form of a meander.

Claims: 2

Fig.: 3

**(54) Газовый сенсор на основе полупроводниковых оксидов (варианты)****(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к электроизмерительной технике, в частности к газовым сенсорам на основе нанокристаллической пленки из оксида меди легированного серебром.

Газовый сенсор на основе полупроводниковых оксидов, согласно первому варианту для этанола, включает стеклянную подложку, на одной из поверхностей которой осаждена методом химического синтеза из растворов пленка  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  толщиной 1  $\mu\text{m}$ , которая обрабатывается термически при температуре 650°C в течение 30 мин. Омические контакты осаждены на пленке и выполнены в виде меандра.

2

Газовый сенсор на основе полупроводниковых оксидов, согласно второму варианту для водорода, включает стеклянную подложку, на одной из поверхностей которой осаждена методом химического синтеза из растворов пленка  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  толщиной 1  $\mu\text{m}$ , которая обрабатывается термически при температуре 450°C в течение 30 мин. Омические контакты осаждены на пленке и выполнены в виде меандра.

П. формулы: 2

Фиг.: 3

**Descriere:**

Invenția se referă la tehnica electrică de măsurat, în particular la senzori de gaze pe bază de pelicule nanocristaline de oxid de cupru dopate cu argint.

5 Nanostructurile de oxid de cupru sunt semiconductori cu o conductibilitate electrică de tip p și se folosesc pe larg pentru senzori de gaze ( $H_2$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ), elemente fotovoltaice, catalizatori de oxidare a  $CO$ , catalizatori eterogeni variați, din cauza lățimii benzii interzise mici, absorbției optice înalte, activității catalitice înalte, naturii non-toxice, și prețului scăzut.

10 Sunt cunoscuți senzori bazați pe nanostructurile de  $CuO$ , sintetizate prin oxidarea directă a firelor de  $Cu$  în aer la temperatura de  $400^\circ C$  timp de 2 ore, care pot detecta numai concentrații relativ înalte de hidrogen (10 ppm...60 ppm) la temperatura de operare de  $250^\circ C$ , iar sensibilitatea este de ~25%, pentru 10 ppm de  $H_2$  în aer [1].

15 Dezavantajul acestor senzori este sensibilitatea mică la concentrații destul de mari ale hidrogenului în aer.

De asemenea sunt cunoscuți senzori bazați pe un singur nanofir de  $CuO$  sintetizat prin procedeu de oxidare a foliilor de cupru la temperatura de  $500^\circ C$  timp de 10 ore, care posedă o selectivitate la  $CO$  de ~200% pentru 500 ppm, iar la etanol și hidrogen de ~60% pentru 500 ppm. Pentru 100 ppm de etanol, sensibilitatea este de 20% la temperatura de operare de  $200^\circ C$  [2].

20 Dezavantajele acestei metode constau în lipsa selectivității la etanol și hidrogen și sensibilitatea relativ mică.

Cea mai apropiată soluție sunt senzorii bazați pe pelicule mezoporoase de  $CuO$  obținute prin metoda sintezei chimice din soluții pe bază de soluție de hidrat de cupru(II) și celuloză etilică, care au demonstrat o sensibilitate de ~25% pentru 100 ppm de  $H_2$  și ~55% pentru 100 ppm de  $C_2H_5OH$ , la temperatura de operare de  $300^\circ C$ . Timpul de răspuns al acestor senzori este de ~270 s la temperatura de operare de  $300^\circ C$  [3].

30 Dezavantajul principal al acestor senzori este timpul de răspuns destul de mare de ~270 s.

Toți senzorii enumerați au dezavantaje comune și foarte importante, și anume lipsa selectivității și lipsa metodelor de schimbare a selectivității pentru anumite gaze, în special hidrogen și etanol.

35 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în elaborarea unui senzor de gaze pe baza peliculelor nanostructurate de  $CuO:Ag$  cu o înaltă sensibilitate și selectivitate la hidrogen și etanol cu timp mic de răspuns/recuperare.

Senzorul de gaze pe baza oxizilor semiconductori, conform primei variante, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include un substrat de sticlă, pe una din suprafețele căruia este depusă prin metoda sintezei chimice din soluții o peliculă de  $Cu_2O:Ag$  cu o grosime de 1  $\mu m$ , care este tratată termic la o temperatură de  $650^\circ C$  timp de 30 min, iar contactele ohmice sunt depuse pe peliculă și executate în formă de meandru.

45 Senzorul de gaze pe baza oxizilor semiconductori, conform variantei a doua, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include un substrat de sticlă, pe una din suprafețele căruia este depusă prin metoda sintezei chimice din soluții o peliculă de  $Cu_2O:Ag$  cu o grosime de 1  $\mu m$ , care este tratată termic la o temperatură de  $450^\circ C$  timp de 30 min, iar contactele ohmice sunt depuse pe peliculă și executate în formă de meandru.

50 Procedeu de sinteză a senzorilor pe baza peliculelor nanocristaline de oxid de cupru, conform invenției, include următorii pași: pe un substrat de sticlă se depune prin metoda chimică din soluții o peliculă nanocristalină de  $Cu_2O$  dopat cu  $Ag$  și cu o grosime de 1  $\mu m$ . Doparea cu  $Ag$  a fost efectuată prin adăugarea la soluția complexă a azotatului de argint ( $AgNO_3$ ).

55 În continuare peliculele de  $Cu_2O$  sunt tratate termic în cuptorul electric la anumite regimuri pentru a obține selectivitatea necesară. În urma tratamentului termic, peliculele își schimbă complet sau parțial faza cristalină din  $Cu_2O$  în  $CuO$ .

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

- fig. 1, imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline de  $CuO$  tratate la: (a)  $450^\circ C$ ; (b)  $650^\circ C$ ;

- fig. 2, sensibilitatea la 100 ppm de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_5OH$  ale probelor de CuO tratate la 450°C și 650°C;

- fig. 3, răspunsul dinamic al senzorilor la 100 ppm: (a) hidrogen și (b) etanol.

5 In fig. 1 sunt prezentate imaginile SEM ale peliculelor nanocristaline de CuO (1,8% mas. Ag) tratate la: (a) 450 °C timp de 30 min; (b) 650 °C timp de 30 min. După cum se observă, pelicula este mezoporoasă, în plus se observă și creșterea nanofirelor de CuO pe suprafața peliculelor în cazul tratamentului la 450°C.

10 În fig. 2 sunt prezentate rezultatele măsurărilor senzorilor la gaze (100 ppm) pentru peliculele ne-dopate și dopate cu două cantități de Ag: 1,8% mas. Ag și 3,0% mas. Ag la temperatura de operare de 400°C. Se observă că în urma dopării cu Ag s-a ridicat sensibilitatea pentru 100 ppm de hidrogen și etanol. Cele mai mari valori ale sensibilității le au probele cu 3,0% mas. Ag. Selectivitatea se schimbă prin temperatura de tratare. La 450°C timp de 30 min, probele devin selective la hidrogen, iar la tratarea la 650°C timp de 30 min, probele devin selective la etanol. Ca rezultat, s-a obținut o sensibilitate de ~190% pentru 100 ppm de  $H_2$  pentru proba cu 3,0% mas. Ag tratată la 450 °C timp de 30 min și o sensibilitate de ~145% pentru 100 ppm  $C_2H_5OH$  pentru proba cu 3,0% mas. Ag tratată la 650°C timp de 30 min.

15 Selectivitatea probelor se poate explica prin diametrul porilor formați în urma tratamentului termic, astfel cu cât este mai mare temperatura de tratament, cu atât mai mare este diametrul porilor, ca rezultat pe suprafață se pot adsorbi mai multe molecule de etanol, care în urma reacției cu atomii de oxigen ( $O$ ,  $O^2$ ) adsorbiți la suprafață sau cu atomii din rețea, eliberează mai mulți electroni decât în urma reacției cu  $H_2$ .

20 În fig. 3 este prezentat răspunsul dinamic al probelor de CuO cu 3,0% mas. Ag: (a) tratată la 450 °C pentru 100 ppm hidrogen; (b) tratată la 650°C pentru etanol. După cum se observă, timpul de răspuns și recuperare este relativ mic, ~ 20...25 s.

Exemplu de realizare

30 Pe un substrat de sticlă se depune prin metoda chimică din soluții o peliculă de  $Cu_2O$  cu grosimea de ~1  $\mu m$ . În continuare se expune la tratamentul termic în cuptor electric la regimul necesar pentru obținerea selectivității dorite (pentru etanol la 650 °C timp de 30 min, iar pentru hidrogen la 450 °C timp de 30 min). În final se depun contacte ohmice din Al în instalația BYII-4 cu ajutorul unei măști de tip meandru (cu grosimea de 1 mm), astfel între contacte se obține o distanță de ~1 mm.

35

## (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Quy, Mai Anh Tuan, Nguyen Van Hieu, Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures* (Impact Factor: 2). 12/2009; 42(2):146-149
2. L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu et. al. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors, *Nanotechnology*. 2009 Feb 25;20(8):085203
3. Yun-Hyuk Choi, Dai-Hong Kim, Seong-Hyeon Hong, Kug Sun Hong, H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route, *Sensors and Actuators B: Chemical* 178, 395-403

## (57) Revendicări:

1. Senzor de gaze pe baza oxizilor semiconductori pentru etanol, care include un substrat de sticlă, pe una din suprafețele căruia este depusă prin metoda sintezei chimice din soluții o peliculă de Cu<sub>2</sub>O:Ag cu o grosime de 1 μm, care este tratată termic la o temperatură de 650°C timp de 30 min, iar contactele ohmice sunt depuse pe peliculă și executate în formă de meandru.

2. Senzor de gaze pe baza oxizilor semiconductori pentru hidrogen, care include un substrat de sticlă, pe una din suprafețele căruia este depusă prin metoda sintezei chimice din soluții o peliculă de Cu<sub>2</sub>O:Ag cu o grosime de 1 μm, care este tratată termic la o temperatură de 450°C timp de 30 min, iar contactele ohmice sunt depuse pe peliculă și executate în formă de meandru.

**Șef adjunct Direcție Brevete:**

IUSTIN Viorel

**Șef Secție Examinare:**

LEVIȚCHI Svetlana

**Examinator:**

GHIȚU Irina

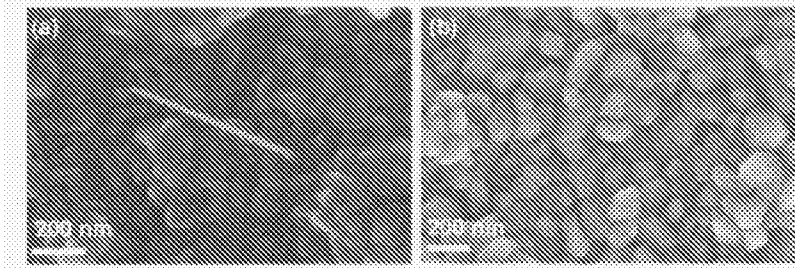


Fig. 1

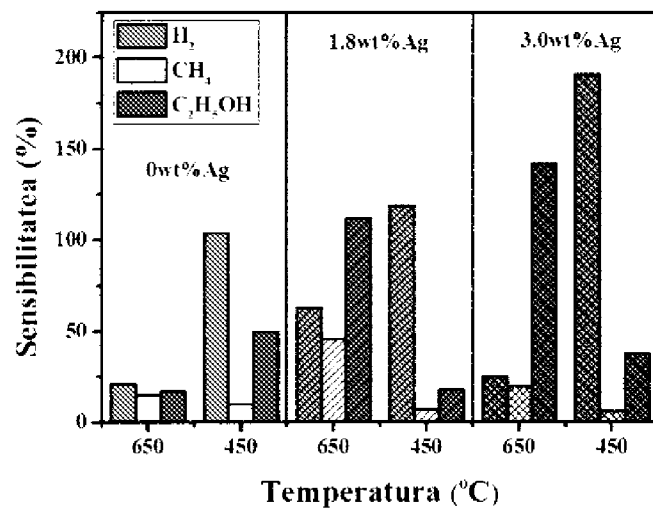


Fig. 2

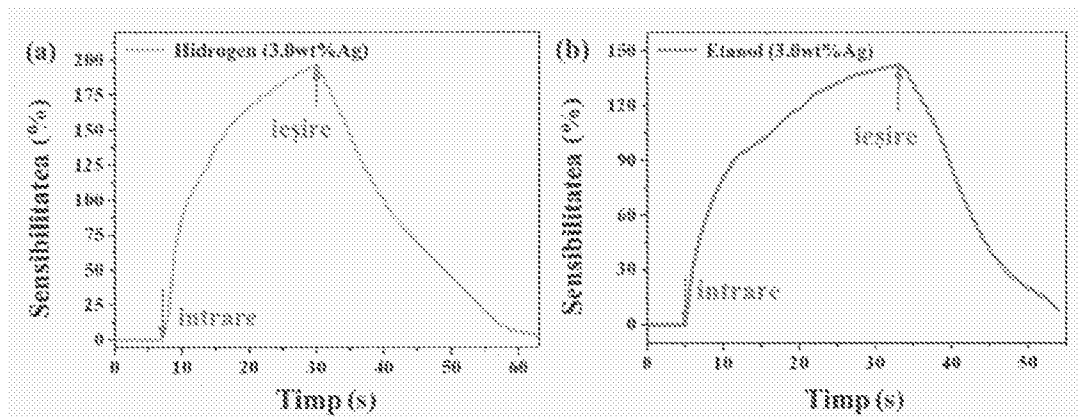


Fig. 3

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2015 0001		
(22) Data depozit: 2015.01.13		
(71) Solicitant: <b>POSTICA Vasile, MD</b>		
(54) <b>Titlul: Senzori de gaze</b>		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) <b>Int.Cl: G01N 27/12</b> (2006.01) <b>C01G 3/02</b> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
<b>MD - Intern « Documentare Invenții »</b> (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): G01N 27, senzor, gaze, senzor and gaze, senzor and CuO, gaze and CuO		
<b>"Worldwide" (Espacenet):</b> G01N 27*, C01G 3*, G01N 27* and gas*, G01N 27* and sensor*, G01N 27* and C01G 3*, C01G 3* and gas*, C01G 3* and sensor*, hydrogen and ethanol and sensing, hydrogen and C01G 3* and ethanol		
<b>SU, EA, CIS (Earpatis):</b> (оксид*\AB) AND (сенсор*\AB) AND (мед*\AB), (сенсор*\AB) AND (этанол*\AB), (C01G003*\IC) AND (сенсор*\AB)		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
<a href="http://www.google.com">www.google.com</a> <a href="http://ru.wikipedia.org">ru.wikipedia.org</a>		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 2154 B1 2003.04.30	1, 2
A	MD 2220 B2 2003.07.31	1, 2
A	MD 3018 F1 2006.03.31	1, 2
A	MD 3086 F1 2006.06.30	1, 2
A	US 8702962 B1 2014.04.22	1, 2
A	CN 101913645 A 2010.12.15	1, 2
A	GB 2270762 A 1994.03.23	1, 2
A, D	Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Quy, Mai Anh Tuan, Nguyen Van Hieu, Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties, Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures (Impact Factor: 2). 12/2009; 42(2):146-149	1, 2
A, D	L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu et al. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field	1, 2

	effect transistors and CO gas sensors, Nanotechnology. 2009 Feb 25;20(8):085203	
A, D, C	Yun-Hyuk Choi, Dai-Hong Kim, Seong-Hyeon Hong, Kug Sun Hong, H2 and C2H5OH sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route, Sensors and Actuators B: Chemical 178, 395-403	1, 2
<b>* categoriile speciale ale documentelor citate:</b>		
<b>A</b> – document care definește stadiul anterior general	<b>T</b> – 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	
<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet	
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării 2016.03.25		
Examinator GHIȚU Irina jr.		