



MD 1520 Y 2021.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1520** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *G01N 27/12* (2006.01)

**(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2020 0001 (22) Data depozit: 2020.01.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2021.04.30, BOPI nr. 4/2021
(71) Solicitanți: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; CIOBANU Marina, MD; MONAICO Eduard, MD; AFANASIEV Andrei, MD	
(72) Inventatori: ȚIULEANU Dumitru, MD; CIOBANU Marina, MD; MONAICO Eduard, MD; AFANASIEV Andrei, MD	
(73) Titulari: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; ȚIULEANU Dumitru, MD; CIOBANU Marina, MD; MONAICO Eduard, MD; AFANASIEV Andrei, MD	

(54) Senzor de gaze toxice

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la dispozitive sensibile la gaze, în particular la senzori de gaze toxice din material calcogenic pe bază de telur sau aliajele lui, și poate fi utilizată la detectarea rapidă a gazelor toxice în concentrații mici, la temperatura camerei.

Senzorul de gaze toxice, conform invenției, conține un substrat, pe care este crescut un film izolator, pe care sunt depuși electrozi metalici la o distanță de 10...500 μm,

2
și un strat sensibil la gaze, executat din material calcogenic pe bază de telur sau aliajele lui cu o grosime mai mică decât grosimea electrozilor metalici, și crescut între aceștia. Funcția de lucru a electrozilor metalici este mai mare decât funcția de lucru a materialului calcogenic, sensibil la gaze.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 1520 Y 2021.04.30

(54) Toxic gas sensor**(57) Abstract:**

1
The invention relates to gas-sensitive devices, in particular to sensors for toxic gases from chalcogenide materials based on tellurium or its alloys, and can be used for the rapid detection of toxic gases in low concentrations at room temperature.

The toxic gas sensor, according to the invention, comprises a substrate, on which is grown an insulating film, on which are applied metal electrodes at a distance of 10...500 μm ,

2
and a gas-sensitive layer, made of chalcogenide material based on tellurium or its alloys with a thickness less than the thickness of the metal electrodes, and grown between them. The work function of the metal electrodes is greater than the work function of the gas-sensitive chalcogenide material.

Claims: 1

Fig.: 5

(54) Датчик токсических газов**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к газочувствительным устройствам, в частности к датчикам токсичных газов из халькогенидных материалов на основе теллура или его сплавов, и может быть использовано для быстрого обнаружения токсичных газов в низких концентрациях, при комнатной температуре.

Датчик токсических газов, согласно изобретению, содержит подложку, на которой выращена изолирующая пленка, на которую нанесены металлические

2
электроды на расстоянии 10...500 мкм, и газочувствительный слой, выполненный из халькогенидного материала на основе теллура или его сплавов толщиной меньше толщины металлических электродов, и выращенный между ними. Работа выхода металлических электродов больше работы выхода газочувствительного халькогенидного материала.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

Descriere:

5 Invenția se referă la dispozitive sensibile la gaze, în particular la senzori de gaze toxice din material calcogenic pe bază de telur sau aliajele lui, și poate fi utilizată la detectarea rapidă a gazelor toxice în concentrații mici, la temperatura camerei.

Sunt cunoscuți mai mulți senzori pe bază de semiconductori pentru detectarea și controlul gazelor toxice și poluante. Acești senzori sunt elaborați pe baza semiconductoarelor din oxizi de metale, cum ar fi SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , SiO_2 , GeO_2 , LiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , Eu_2O , La_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , MgO , NiO , ZnO , Mn_2O , Cr_2O_3 [1].

Dezavantajele acestor senzori conțin în aceea că aceștia posedă o sensibilitate insuficientă pentru detectarea unor gaze poluante și funcționează numai la temperaturi înalte, cuprinse între 200...400°C.

15 Cea mai apropiată soluție este un senzor de gaze toxice, care funcționează la temperatura camerei și posedă timp relativ scurt de răspuns la detectarea gazului toxic. Acesta constă dintr-o peliculă sensibilă din material calcogenic semiconductor ce conține telur (Te) sau aliajele lui, în raport cu care longitudinal sau transversal sunt aranjați doi electrozi metalici de contact [2].

Dezavantajul acestui senzor constă în durata mare de răspuns la aplicarea gazului toxic, care constituie câteva sute de secunde (300 sec), precum și a celei de recuperare a stării inițiale, după înlăturarea mediului toxic, care constituie zeci de minute (60 min).

Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui senzor de gaze toxice sau poluante ieftin și viabil, care ar funcționa la temperatura camerei, manifestând sensibilitate la nivel de sutimi de ppm cu o reacție de răspuns într-un interval de câteva secunde, precum și a timpului de recuperare a stării inițiale a lui după acțiunea gazelor toxice, într-un interval de câteva minute.

25 Senzorul, conform invenției, elimină dezavantajul menționat mai sus prin aceea că conține un substrat, pe care este crescut un film izolator, pe care sunt depuși electrozi metalici la o distanță de 10...500 μm , și un strat sensibil la gaze, executat din material calcogenic pe bază de telur sau aliajele lui cu o grosime mai mică decât grosimea electrozilor metalici, și crescut între aceștia, totodată funcția de lucru a electrozilor metalici este mai mare decât funcția de lucru a materialului calcogenic, sensibil la gaze.

Rezultatul invenției constă în realizarea unui senzor de gaze toxice și/sau poluante, cu o funcționalitate sporită față de cele precedente prin micșorarea esențială a timpului de răspuns la sesizarea gazului toxic la concentrații de până la limita standard admisă, ceea ce permite detectarea și monitorizarea mediului ambiant toxic în scară reală de timp, precum și prin reducerea esențială a duratei de recuperare a stării inițiale a suprafeței senzorului la dispariția mediului toxic și pregătirea lui pentru măsurări succesive.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- fig. 1, secțiunea transversală schematică a senzorului de gaze toxice pe baza peliculelor subțiri de semiconductori;
- 40 - fig. 2, caracteristica tranzitorie a intensității curentului electric prin structura funcțională la aplicarea pulsului de gaz toxic în mediul ambiant;
- fig. 3, a) microimaginea frontală SEM (Microscopul Electronic cu Baleiaj) și b) grosimea electrozilor de Pt (Microscopul Atomic de Forță) a senzorului de gaze realizat pe bază de Te;
- fig. 4, a), b) dimensiunile stratului sensibil de Te conform AFM (Microscopului Atomic de Forță);
- 45 - fig. 5, caracteristicile cinetice ale senzorului de detectare a dioxidului de azot, a) timpul de răspuns și b) timpul de recuperare a stării inițiale.

Senzorul de gaze toxice pe baza peliculelor subțiri de semiconductori (fig. 1) conține substratul 1, pe care este crescut filmul izolator 2, electrozii metalici de contact 3, stratul 4 sensibil la gazele toxice, sursa de alimentare cu curent continuu 5 și dispozitivul de măsurare 6.

Substratul 1 se pregătește prin tăierea plăcii de siliciu pe care deja este crescut un film izolator din SiO_2 cu rezistivitatea mai mare de $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$. Dimensiunile substratului vor permite fixarea lui în celula respectivă a senzorului. Electrozii de contact la care se conectează circuitul exterior sunt realizați din metale cu funcția de lucru mai mare de 5,0 eV, cum ar fi Pt (platină) (5,65 eV), Ni (nichel) (5,15 eV), sau Pd (paladiu) (5,12 eV), și se depun pe substratul izolator 2 de oxid de siliciu, utilizând metoda fotolitografică. Grosimea electrozilor metalici de contact 3 este mai mare decât grosimea stratului 4 sensibil la gaze.

Stratul 4 sensibil la gaze este crescut prin evaporarea termică în vid a materialului calcogenic prealabil sintetizat, care poate fi Te elementar sau aliajele lui binare, ternare sau

cuaternare, cum ar fi As-Te, Sb-Te, Ge-Te, As-Sb-Te, As-Ge-Te, Ge-Sb-Te, As-Ge-Se-Te, Ag-Se-Ge-Te, Ge-Sb-Se-Te sau altele.

Evaporarea este realizată la presiuni mai mici de $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa. Pentru micșorarea perioadelor de răspuns și de recuperare sunt crescute filme ultrasubțiri de grosimea 30...50 nm. Deoarece grosimea electrozilor metalici de contact 3 este mai mare, constituind aproximativ 100 nm, stratul 4 sensibil la gaze din material calcogenic, își pierde continuitatea și active rămân doar porțiunile ce nimeresc între electrozii de metal 3.

Senzorul funcționează în modul următor.

Între electrozii interdigitali 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), sulfura de hidrogen (H_2S) propilamina (PrNH_2) sau oxidul de carbon (CO). Moleculele de gaz sunt adsorbite pe suprafața stratului 4 din material calcogenic și alterează conductivitatea ei electrică. Efectul gazului adsorbit poate fi oxidarea sau reducerea, de aceea influența lui poate conduce la micșorarea sau creșterea respectivă a rezistivității senzorului.

Interacțiunea suprafeței stratului 4 din material calcogenic cu gazele, inclusiv cu dioxidul de azot poate fi explicată ținând cont de principala particularitate a materialelor calcogenice, care constă în faptul că partea de sus a benzii de valență este formată din stările electronilor solitari p. Dacă rețeaua spațială a acestor materiale conține defecte, cum ar fi legături chimice nesaturate, atunci aceste defecte interacționează cu electronii solitari ai atomilor vecini ai stratului din material calcogenic, eliberând concomitent $10^{13} \dots 10^{15}$ goluri/cm³, fapt ce cauzează tipul p de conducție a acestor materiale. Deoarece la suprafața stratului rețeaua spațială se întrerupe, concentrația legăturilor chimice nesaturate la suprafață devine maximală, iar în domeniul adiacent suprafeței are loc o acumulare a golurilor și se creează un domeniu de sarcină spațială (DSS) încărcat pozitiv. Când stratul din material calcogenic este introdus în mediul gazos, are loc adsorbția moleculelor de gaze care pot crea donori ori acceptori. Dacă se consideră dioxidul de azot, atunci la adsorbția lui pe suprafața stratului din material calcogenic se creează nivele acceptoare [2], care captând electroni solitari ai atomilor din stratul din material calcogenic eliberează goluri adiționale în domeniul aferent suprafeței. Ca rezultat, crește conductivitatea electrică pe suprafață și se micșorează rezistivitatea integrală a stratului. Acest fapt într-adevăr se observă experimental prin creșterea intensității curentului prin structura funcțională la aplicarea gazului toxic (fig. 2).

Particularitățile constructive ale senzorului revendicat, permite implicarea unor fenomene fizice suplimentare în mecanismul lui de funcționare, care permit micșorarea esențială a timpului de reacție și a celui de recuperare a stării inițiale, la aplicarea și respectiv eliminarea gazului toxic și anume:

a) grosimea stratului din material calcogenic este mai mică decât grosimea electrozilor de contact, deci la detectarea gazelor, fenomenele de suprafață ce au loc la interfața gaz-material calcogenic, și cele de contact ale acestui material cu electrozii de metal, fiind separate, se implică concomitent;

b) utilizarea electrozilor de contact (Pt, Ni, Pd) cu funcția de lucru mai mare decât funcția de lucru a materialului calcogenic aduce la formarea DSS adiacent contactelor îmbogățite cu goluri, adică cu purtători de sarcină majoritari;

c) distanța foarte mică dintre electrozii de contact admite apropierea DSS adiacente contactelor;

d) grosimea ultrasubțire a filmului izolator permite pătrunderea DSS, creată de adsorbția gazului țintă, până la filmul izolator de SiO_2 , realizând un "scurt circuit" între DSS ale contactelor de metal;

În așa mod, adsorbția gazului toxic funcționează ca o cheie electronică ce unește două domenii cu conductivitate electrică avansată, fapt ce conduce la dispariția domeniului cu rezistivitate înaltă a stratului din material calcogenic, și respectiv, la micșorarea duratei de răspuns și recuperare.

Microimaginea frontală SEM (Microscopul Electronic cu Baleiaj) a unui exemplu de realizare a senzorului de gaze pe bază de Te elementar este reprezentată în fig. 3. Senzorul include substratul de siliciu pe care este crescut stratul izolator de dioxid de siliciu (SiO_2), deasupra căruia, sunt depuși o serie de electrozi metalici din Pt, distanța dintre care este între 11...23 μm (fig. 3a) și grosimea de aproximativ 0,1 μm (fig. 3b). Între acești electrozi au fost crescute filme pe bază de Te cu grosimea de ~30 nm (fig. 4 a,b), adică de aproximativ trei ori mai subțiri decât stratul metalic de Pt. La testarea mostrei prin sesizarea dioxidului de azot s-a demonstrat că timpul de răspuns (definit ca perioade de atingere a valorii de 90% din starea de saturație a curentului) a fost

redus până la o valoare practic instantanee de timp de numai 2...3 sec (fig. 5a). Perioada de recuperare este la fel destul de scurtă și durează nu mai mult de 60 sec (fig. 5b). Este important și faptul că curentul de răspuns la apariția dioxidului de azot în mixtură de aer atinge valori mari, fapt ce reduce influența adițională a zgomotului aleatoriu. În fig. 5 (a,b) se vede că la tranziția de la aerul pur la mixtura de aer cu concentrația de NO₂ de 1 ppm, curentul indus atinge valoarea de aproximativ 70 μA.

5

Senzorul propus permite detectarea rapidă a gazelor toxice și poluante, cum ar fi dioxidul de azot, în concentrații deosebit de mici, inclusiv în regiunea valorilor de ppm, este operabil la temperatura camerei, ieftin și efektiv, consumând puțină energie de alimentare.

10

Senzorul poate fi utilizat pentru controlul și monitorizarea nivelului de poluare a mediului ambiant, precum și a proceselor tehnologice în industria chimică și cea alimentară.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. DE 2651160 A1 1977.05.18
2. MD 1725 B1 2001.08.31

(57) Revendicări:

Senzor de gaze toxice pe baza peliculelor subțiri de semiconductori, care conține un substrat, pe care este crescut un film izolator, pe care sunt depuși electrozi metalici la o distanță de 10...500 μm, și un strat sensibil la gaze, executat din material calcogenic pe bază de telur sau aliajele lui cu o grosime mai mică decât grosimea electrozilor metalici, și crescut între aceștia, totodată funcția de lucru a electrozilor metalici este mai mare decât funcția de lucru a materialului calcogenic, sensibil la gaze.

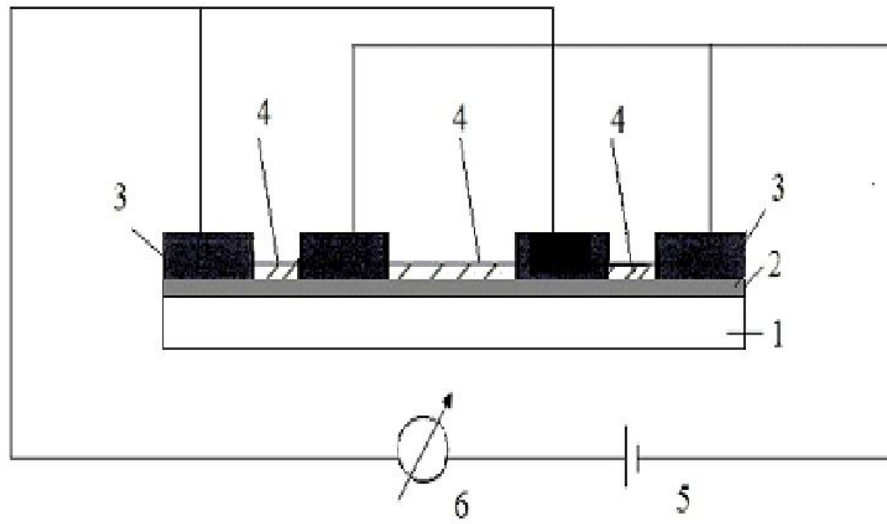


Fig. 1

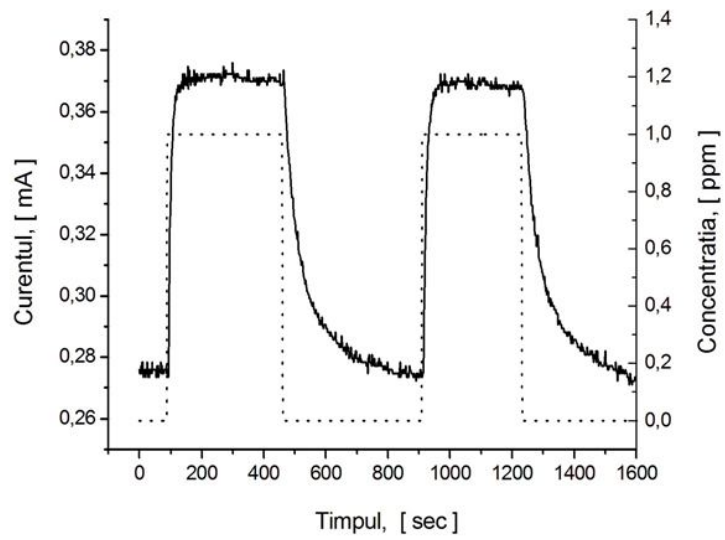
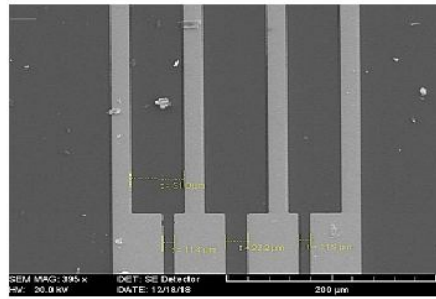


Fig. 2

7

a)



b)

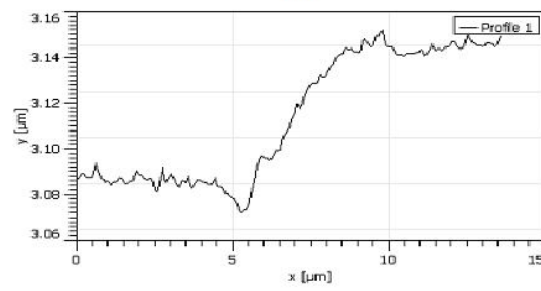
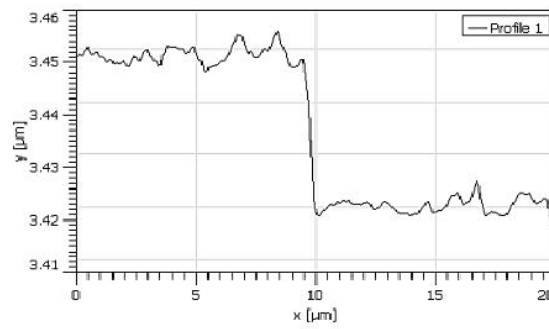


Fig. 3

a)



b)

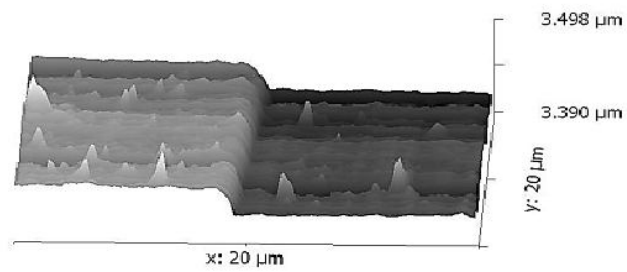
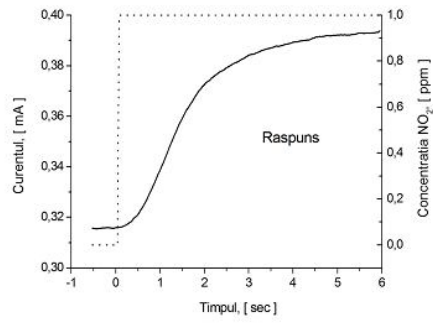


Fig. 4

a)



b)

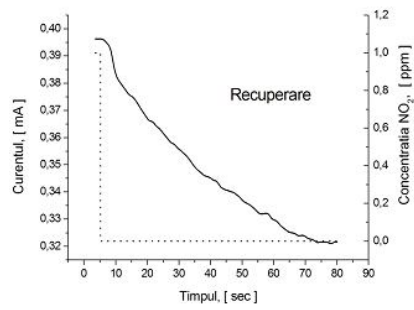


Fig. 5