



MD 4001 F1 2009.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4001** (13) **F1**
(51) Int. Cl.: *G01N 27/12* (2006.01)
C01G 28/00 (2006.01)
C01B 19/04 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
H01L 21/302 (2006.01)
H01L 21/203 (2006.01)
G03H 1/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2008 0129 (22) Data depozit: 2008.05.14	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.12.31, BOPI nr. 12/2009
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DMITRIEV Serghei, MD; DEMENTIEV Igor, MD; GOGLIDZE Tatiana, MD; CHIRIȚA Arcadii, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

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

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la dispozitivele semiconductoare, în particular la detectoare de gaze și poate fi utilizată pentru detectarea gazelor toxice în atmosferă.

Detectorul de gaze în baza semiconductorilor halcogenici sticloși conține un suport izolant, pe care sunt amplasate consecutiv un strat sensibil la gaze în baza unui semiconductor halcogenic sticlos,

2
obținut prin metoda evaporării în vid de As_2S_3 , As_2Se_3 sau a soluțiilor lor solide, și doi electrozi.
5 Totodată stratul sensibil la gaze are o suprafață reliefată cu o periodicitate strictă, executată sub formă de rețea de difracție prin metoda holografică.

Revendicări: 1
Figuri: 3

10

MD 4001 F1 2009.12.31

Descriere:

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

5 Sunt bine cunoscute detectoarele de gaze (DG) în baza semiconducătorilor oxizilor metalici, așa ca SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃, WO₃, ZrO₂ etc., suprafața cărora este sensibilizată cu metale catalitice active scumpe (Pd, Pt, Au, Cu, Ni) [1].

Neajunsul principal al detectoarelor de gaze în baza semiconducătorilor oxizilor metalici este faptul că detectoarele de tipul dat funcționează doar la temperaturi înalte (200...500°), fapt ce necesită introducerea în construcția DG a unui element în baza materialelor costisitoare (Pt, Pd, Au), ce duce la complicarea construcției și majorarea prețului de cost atât la producere, cât și la exploatarea DG în baza metalo-oxizilor.

15 Este cunoscut detectorul de gaze, care funcționează la temperatura camerei, ce constă dintr-un strat subțire halcogenic de telur (Te) sau aliaje (As-Te, Ge-Te, Sb-Te) și, ca regulă, din doi electrozi (Al, Pt, Ni, Cr). Electrozii pot fi situați, ca și în cazul structurilor planare, sub strat sau pe suprafața lui, precum și pe ambele părți ale stratului gazosensibil (structură „sandwich”) [2].

Neajunsul principal al acestui detector constă în aceea că stratul sensibil la gaze este continuu și ca rezultat suprafața specifică a DG ce interacționează nemijlocit cu mediul gazos nu este suficient de mare ca să asigure o sensibilitate gazoasă înaltă.

20 Problema pe care o rezolvă invenția constă în majorarea sensibilității gazoase a DG în baza stratului subțire de semiconductor halcogenic sticlos (SHS).

Detectorul de gaze în baza semiconducătorilor halcogenici sticloși conține un suport izolant, pe care sunt amplasați consecutiv un strat sensibil la gaze în baza unui semiconductor halcogenic sticlos, obținut prin metoda evaporării în vid de As₂S₃, As₂Se₃ sau a soluțiilor lor solide, și doi electrozi. Totodată stratul sensibil la gaze are o suprafață reliefată cu o periodicitate strictă, executată sub formă de rețea de difracție prin metoda holografică.

25 Rezultatul invenției constă în majorarea suprafeței active a DG prin intermediul modulării consecutive cu creșterea de la 20 până la 60% și ca rezultat are loc majorarea sensibilității detectorului cu 20...25% comparativ cu cele cu suprafață continuă.

30 Mărirea sensibilității DG este direct proporțională cu aria suprafeței de lucru a elementului sensibil la gaze. Majorarea suprafeței de lucru a detectorului de gaze este posibilă doar în urma controlului strict al procesului de modulare a suprafeței.

35 Pentru soluționarea problemei suprafeței stratului halcogenic sticlos în baza soluțiilor solide ale sistemului (As₂S₃)_x-(As₂Se₃)_{1-x} preventiv era iluminată de două fluxuri monocromatice ale unui laser cu lungimea de undă convergentă λ fixată. Alegerea lungimii de undă λ a laserului este determinată de componența chimică a stratului SHS. În urma interferenței ambelor fluxuri în interiorul stratului subțire avea loc înscrierea rețelei de difracție de frecvență regulată în funcție de unghiul de convergență. Sub acțiunea luminii monocromatice asupra stratului subțire SHS pe sectoarele iluminate se produc transformări fotostructurale și, prin urmare, în aceste sectoare are loc modificarea solubilității materialului halcogenic. Prelucrarea ulterioară a unui astfel de strat într-un corodant duce la corodarea sectoarelor cu o solubilitate mai mare și formarea reliefului de suprafață cu capacitatea de rezoluție de la 100 până la 1000 mm⁻¹ (și mai mult).

40 Pentru formarea rețelei de difracție în straturile As₂S₃ s-a folosit laserul cu lungimea de undă $\lambda=532$ nm și puterea de 20 mW. Timpul de iluminare este de 10 min. Unghiul de întretăiere a fluxurilor este de 36°. După terminarea procesului de transformare fotostructurală a stimulării optice în stratul subțire As₂S₃ eșantioanele erau supuse corodării în soluția KOH cu conținutul de 8 g/l. Timpul corodării constituie de la 30 până la 60 s. Efectuarea proceselor de transformare fotostructurală a stimulării optice și tratării chimice permite obținerea reliefului de suprafață în formă de rețea de difracție cu frecvența de 600 mm⁻¹ și majorarea ariei de interacțiune a stratului halcogenic cu faza gazoasă mai mult de 20% la adâncimea de 1 μ m.

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

- fig. 1, schema DG în baza stratului subțire SHS cu suprafață modulată regulat:

a) proiecție de sus;

b) secțiunea transversală (A) a detectorului de gaze: 1 – suport izolant; 2 - strat sensibil la gaze în baza unui semiconductor halcogenic sticlos; 3 - electrozi (Al, In, Bi, Sb);

55 - fig. 2, fotografia suprafeței stratului sensibil la gaze de As₂S₃ obținută în urma modulării holografice și corodată în soluție KOH;

- fig. 3, curbele cinetice ale răspunsului la debitarea în camera de măsurat a amestecului de gaz și aer, ce conține 50 ppm NH₃.

60 Structura detectorului de gaze elaborată schematic este reprezentată în fig. 1, unde 1 – suport izolant, 2 - strat sensibil la gaze în baza unui semiconductor halcogenic sticlos, 3 - electrozi.

În calitate de suport izolant 1 pot fi utilizate plachete din sticlă, ceramică policristalină (sital, policolor) cu rezistivitate de 10¹⁴...10¹⁵ Ω -cm. Preventiv suporturile erau supuse următoarelor etape chimice: 1) spălare în acetonă; 2) curățire în soluție cromatică; 3) spălare în apă deionizată; 4) curățire ulterioară în alcool izopropilic; 5) curățire în vapori de alcool izopropilic.

65

În detectorul de gaze stratul sensibil la gaze 2 este format dintr-un strat subțire de As_2S_3 . Straturile sunt depuse folosind o mască prin metoda evaporării termice în vid la presiune remanentă $P=10^{-5}$ Torr la temperatura suportului de $20...25^{\circ}C$ și temperatura evaporatorului $T_{ev}=350^{\circ}C$. Grosimea stratului depus este de $2...4 \mu m$.

5 Fotografia suprafeței elementului gazosensibil în baza SHS după procesul holografic de modulare este ilustrată în fig. 2.

Electrozii 3 cu lățimea de 2 mm și grosimea $0,1...0,2 \mu m$ erau depuși peste stratul gazosensibil prin metoda evaporării termice în vid a Sb metallic, distanța dintre electrozi fiind de 1 mm.

10 Principiul de funcționare al DG elaborat constă în următoarele. Detectorul este instalat în camera de măsurare și testat prin debitarea în cameră a amestecului de gaz-aer ce conține 50 ppm NH_3 (amoniac). Vaporii de amoniac sunt un gaz de tip donor și la interacțiunea cu suprafața semiconductorului cedează electroni în banda de conducție a ultimului, modificând în așa mod concentrația purtătorilor de sarcină în stratul sensibil la gaze. Întrucât semiconductorii halcogenici ai sistemului $(As_2S_3)_x-(As_2Se_3)_{1-x}$ posedă o conductibilitate de tipul p , atunci la interacțiunea suprafeței DG în baza sistemului As-S-Se cu gazul donor trebuie să se mărească conductibilitatea stratului SHS și corespunzător să se majoreze curentul ce trece prin strat. Sensibilitatea gazoasă S a DG elaborat se determină prin formula:

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

unde I_{aer} - mărimea curentului ce trece prin stratul SHS în aer, iar I_{gaz} - mărimea curentului în prezența impurității gazoase în aer.

20 În fig. 3 sunt prezentate curbele cinetice de modificare a mărimii curentului, ce trece prin As_2S_3 pentru stratul halcogenic cu suprafață regulată (a) și modulată (b) la debitarea amestecului în camera de măsurare.

Valoarea determinată a sensibilității gazoase S a DG conform formulei a constituit 23,3%.

25

(57) Revendicări:

30 Detector de gaze în baza semiconductorilor halcogenici sticloși, care conține un suport izolant, pe care sunt amplasate consecutiv un strat sensibil la gaze în baza unui semiconductor halcogenic sticlos, obținut prin metoda evaporării în vid de As_2S_3 , As_2Se_3 sau a soluțiilor lor solide, și doi electrozi, totodată stratul sensibil la gaze are o suprafață reliefată cu o periodicitate strictă, executată sub formă de rețea de difracție prin metoda holografică.

35

(56) Referințe bibliografice:

1. Capone S., Forleo A., Francisoso L. et al. Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. J. of Optoelectronics and Advanced Materials, v. 5, 2003, p. 1335-1348
2. DE 10019010 A1 2001.10.25

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

CANȚER Svetlana

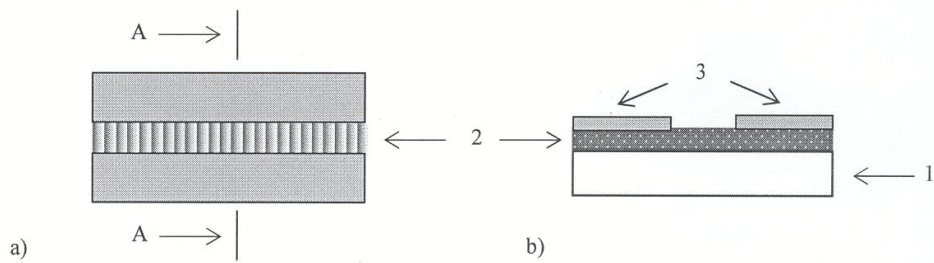


Fig. 1

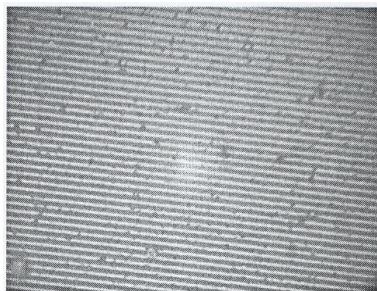


Fig. 2

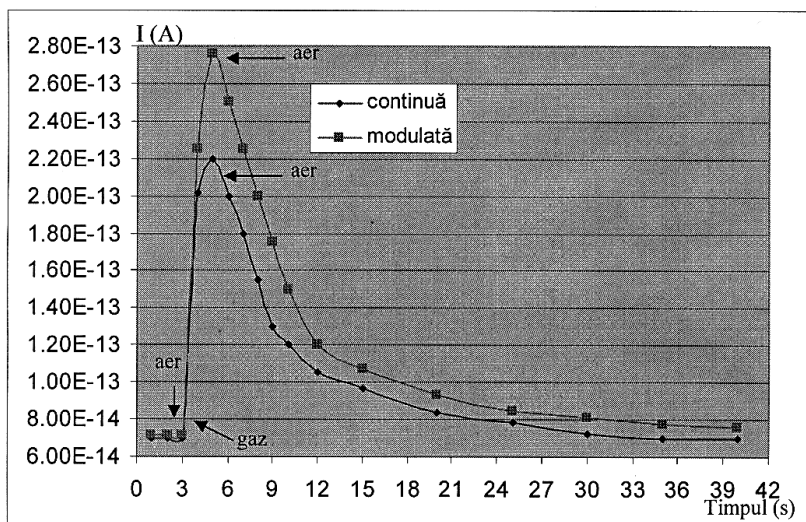


Fig. 3