



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2006 00941

(22) Data de depozit: 05.12.2006

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 29.06.2012 BOPI nr. 6/2012

(41) Data publicării cererii:
30.07.2009 BOPI nr. 7/2009

(73) Titular:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR. ATOMIȘTILOR NR.1, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

- POPESCU A. MIHAI, ALEEA COMPOZITORILOR NR.11, BL.G 12, ET.7, AP.46, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- LORINCZI ADAM, ALEEA POSTĂVARUL NR.4, BL.C 4, SC.7, ET.3, AP.86, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

- SAVA FLORINEL, STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;
- TOMESCU ADELINA, STR. ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;
- SIMION CRISTIAN, STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;
- MIHĂILESCU N. ION, STR. FIZICIENILOR NR.10, BL.M 6, SC.1, ET.2, AP.9, MĂGURELE, IF, RO;
- SOCOL GABRIEL, STR. FIZICIENILOR NR.19, BL.M 2, SC.1, AP.2, MĂGURELE, IF, RO;
- AXENTE EMANUEL, STR.HĂȚIȘULUI NR.5, BL.H 12, SC.B, ET.4, AP.28, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- MICLOȘ SORIN, CALEA GRIVIȚEI NR.160, BL.B, SC.A, ET.9, AP.42, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- SAVASTRU DAN, STR.BUZOIANI IANI NR.3, BL.16, SC.A, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- DE 10019010 A1; RO 103521;
- JP 61003038 A

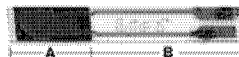
(54) MATERIAL SENSIBIL LA GAZUL METAN ȘI SENZOR DE PRAG PENTRU DETECȚIA METANULUI

(57) Rezumat:

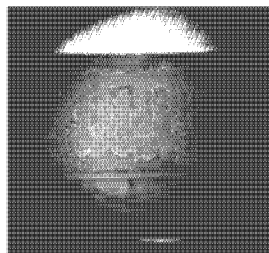
Invenția se referă la un senzor de prag pentru detecția gazului metan într-o atmosferă poluată. Senzorul de prag, conform invenției, este alcătuit dintr-o plăcuță de aluminiă, prevăzută cu doi electrozi de platină, pe care este depus, folosind pulsuri laser, un strat subțire de SnSe₂.

Revendicări: 2

Figuri: 4



a



b

Fig. 1

Examinator: fizician RADU ROBERT



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123461 B1

1 Prezenta invenție se referă la producerea unui material semiconductor calcogenic,
sensibil la acțiunea gazului metan, și la un senzor de prag pentru concentrația gazului metan
3 în atmosferă.

5 Se știe că la depășirea unui nivel de 5000 ppm concentrație de metan în atmosferă,
există posibilitatea producerii de explozii în spații închise: mine de cărbune, subsoluri
prevăzute cu conducte, hale industriale în industria chimică și petrochimică.

7 Se cunoaște faptul că evitarea accidentelor catastrofale, în special în minerit, depinde
de măsurarea precisă a concentrației gazului metan în amestec cu aerul ambiental (cu și fără
9 umiditate).

11 Proprietățile electronice ale straturilor subțiri semiconductoare sunt sensibile la
adsorbția moleculelor de gaz și astfel straturile pot fi utilizate în senzorii de gaze (Gas
sensors, Editor G. Sberveglieri, Kluwer, Dordrecht, 1992). Adsorbția poate modifica concen-
13 trația de purtători prin dopare, prin schimbarea concentrației de defecte electronice sau, în
cazul moleculelor polare, prin curbarea benzilor de energie la suprafață. Mobilitatea poate
15 fi de asemenea afectată, dacă există o schimbare în procesul de conducție, de exemplu o
alterare a înălțimii barierei de potențial dintre cristalite. Asemenea efecte se pot manifesta
17 în modificările de de fotoconducție și conducție la întuneric, precum și în fotoluminescență.

19 Conductivitatea poate fi mărită sau micșorată prin aceste efecte, care pătrund în strat
până la diferite adâncimi, și pot astfel influența atât proprietățile de suprafață, cât și de
volum. Morfologia stratului joacă, de asemenea, un rol semnificativ.

21 Prin selecția unor straturi potrivite, sensibilitatea la anumite gaze poate fi mărită, ceea
ce oferă posibilitatea unei discriminări între speciile adsorbite. Deseori, gaze diferite produc
23 schimbări similare în conductivitate și, de aceea, alte măsurări, ca, de pildă, timpul de
răspuns sau energia de activare sunt necesare pentru a distinge între diferite compoziții
25 gazoase.

27 Se cunosc senzori de gaze poluante, bazați pe straturi calcogenice evaporate de
dimorfrit (As_4S_3) și aliaje As-Ge-Te au fost dezvoltate de Tsiuleanu și colab. (*J. Optoelectron.*
Adv. Mat. 5(5), 1349 (2003)); brevet **DE 10019010 A1** (de Tsiuleanu Dumitru și Marian
29 Svetlana din Chișinău, Republica Moldova, respectiv, de Potje-Kamloth Karin și Liep
Hans-Dieter din Münsing, Germania).

31 Au mai fost dezvoltați senzori calcogenici de umiditate, bazați pe dependența
conductivității de volum de umiditatea gazului ambient (autori A. M. Andriesch și colab.).

33 Senzorii rezistivi pe bază de straturi calcogenice dau un răspuns puternic la dioxid
de carbon și propilamină, reacționează rapid și au reproductibilitate bună. Ei funcționează
35 la temperatura camerei. Se știe că materialul semiconductor SnO_2 , utilizat în senzorii clasici
de gaze, "simte" gazul metan prin modificarea (scăderea) rezistenței electrice a unui strat
37 subțire de dioxid în prezența gazului. Senzorii de gaze bazați pe dioxidul de staniu sunt de
interes comercial și au fost studiați pe scara largă (W. Goepel, K. -D. Schierbaum, *Sensors*
39 *and Actuators*, B 26-27, 1, 1995).

41 Principala problemă pe care o ridică senzorii de gaze cu SnO_2 este îmbătrânirea
rapidă a acestora, datorită structurii poroase care se reduce în timp. Suprafața specifică
descrește, sensibilitatea senzorului se reduce.

43 Se mai știe că selectivitatea la gaze a dioxidului de staniu depinde de temperatura
de lucru. Pentru sensibilitate și selectivitate la metan, se recomandă temperaturi ale stratului
45 sensibil de peste 500°C.

47 Dezavantajul principal al senzorilor de dioxid de staniu este instabilitatea structurii
poroase, care reduce sensibilitatea acestor senzori de-a lungul timpului de funcționare la
temperaturi înalte de lucru. Pentru îmbunătățire, se adaugă dopanți în cantitate mică,
49 elemente cu rol catalitic, ca de exemplu platină sau paladiu.

RO 123461 B1

Problema rezolvată de actuala invenție constă în îmbunătățirea stabilității în timp a	1
senzorului de gaze. Aceasta se realizează prin utilizarea la prepararea stratului sensibil a	
unui nou material, un material calcogenic, bazat pe seleniura de staniu (SnSe_2).	3
Procesul de preparare a stratului sensibil, potrivit invenției, înlătură dezavantajele	
stratului de oxid de staniu preparat prin metoda ceramică, legate de tratamentele termice la	5
temperaturi strict controlate și producerea unei porozități avansate. În plus, este simplu, ieftin	
și fără consum mare de energie.	7
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...4,	
care:	9
- fig. 1a reprezintă senzorul cu strat de SnSe_2 ;	
- fig. 1b reprezintă fotografia la microscop a stratului de SnSe_2 depus pe un suport	11
de alumină;	
- fig. 2 reprezintă diagrama de difracție a radiației X pe structura menționată în fig. 1b;	13
- fig. 3 reprezintă graficul de răspuns al materialului sensibil la gaz metan, la diferite	
concentrații, obținută într-o incintă dedicată pentru realizarea de amestecuri controlate de	15
gaze;	
- fig. 4 reprezintă graficul sensibilității materialului la diferite concentrații de gaz, la un	17
interval de 9 zile între două măsurători.	
Potrivit invenției de față, se prepară un lingou format din elementele staniu și seleniu,	19
amestecate în proporție stoichiometrică (33% at. staniu). Amestecul este înfiolat și se	
încălzește până la temperatura de topire a amestecului. Se menține fiola la temperatura de	21
$750\div 800^\circ\text{C}$, timp de două ore, cu agitarea periodică a acesteia, pentru omogenizare. Fiola	
este răcită prin scoatere directă în atmosfera ambiantă.	23
În etapa următoare, se taie o rondelă din lingoul solid, răcit. Rondela este folosită	
pentru depunerea din ea a unui strat subțire de material pe o plăcuță milimetrică de alumină	25
(corindon) prevăzută cu doi electrozi de platină (sistem pieptene).	
Depunerea se face într-o cameră specială, vidată la 2×10^{-6} Torr, prin aplicarea unor	27
pulsuri laser, care determină ablaarea materialului țintei și depunerea acestuia pe plăcuța de	
alumină prevăzută cu electrozi. Pentru depunere, se folosesc pulsurile laser emise de un	29
laser cu excimer KrF^* ($\lambda = 248$ nm), cu lungimea de undă a radiației pulsate de 248 nm,	
lucrând cu frecvența de repetiție de 1 Hz. Energia maximă a pulsului este de 10 mJ, iar	31
fluența este de 3.6 J/cm ² . Ținta este rotită în timpul depunerii cu frecvența de 0.4 Hz. Se	
recomandă folosirea a 30000 pulsuri laser, pentru care grosimea stratului depus ajunge la	33
circa $0.5 \div 1$ μm . Activarea senzorului se face prin tratament termic la 650°C în flux de	
oxigen, timp de 6 h.	35
Fig. 1a arată aspectul stratului de SnSe_2 . Stratul de material sensibil este depus pe	
zona electrozilor pieptene (zona A în fig. 1a). Prelungirea electrozilor formează contactele	37
electrice pentru culegerea semnalului rezistiv (zona B în fig. 1a). Fig. 1b prezintă fotografia	
la microscop a stratului SnSe_2 depus pe suportul de alumină.	39
Conform invenției de față, prin tratament termic la suprafața stratului depus cu	
ajutorul laserului, se formează o fază nouă de dioxid de staniu, cu o structură nanometrică,	41
stabilă. Dimensiunea medie de cristalit a fazei SnO_2 , determinată prin difracție de radiații X,	
pentru direcția cristalografică, este de 19,5 nm. Matricea stratului constă din SnSe_2	43
policristalin. Dimensiunea medie de cristalit a fazei policristaline de SnSe_2 în direcția	
cristalografică este de 26,5 nm.	45
Fig. 2 prezintă diagrama de difracție a radiației X pe stratul sensibil, depus pe un	
suport de alumină, prevăzut cu contacte de platină și supus tratamentului termic la 650°C în	47
atmosfera de oxigen.	

RO 123461 B1

1 Potrivit invenției de față, stratul de SnSe₂ tratat în atmosferă de oxigen devine activ
și simte atmosfera încărcată cu gaz metan prin modificări semnificative (scăderi) de
3 rezistență electrică.

Fig. 3 reprezintă graficul modificărilor de rezistență electrică, în funcție de concen-
5 trația de metan, suferite de stratul depus și tratat în condițiile specificate mai sus.

Punerea în funcțiune a senzorului se face la temperatura optimă de lucru a stratului
7 activ. Temperatura de lucru este de 600°C și se realizează prin efect Joule, cu ajutorul unei
rezistențe electrice montată pe dosul plăcuței de alumină a senzorului și alimentată electric
9 de la un panou de comandă exterior, prin care se poate lega și aparatura de măsurare a
rezistenței electrice, precum și cea de pornire a semnalului de avertizare.

11 Se constată o scădere la jumătate a rezistenței stratului, la introducerea în camera
de testare a metanului în concentrație de 500 ppm. Scăderea rezistenței decurge după o
13 lege logaritmică.

Un exemplu de utilizare a fenomenului de scădere a rezistenței electrice a senzorului
15 de metan este următorul:

Stratul tratat potrivit invenției de față, depus pe α -alumină (numit și corindon) este
17 încălzit la 600°C. Este reglat sistemul electronic astfel ca în absența gazului metan punctul
de referință pe scara rezistenței să corespundă unei poziții notate cu zero. La introducerea
19 senzorului în atmosferă cu concentrație prestabilită de metan, rezistența electrică în circuitul
electric care preia semnalul de rezistență de la strat scade. Se etalonează scara de
21 rezistență, cu precizarea nivelului rezistenței pentru concentrația de prag prestabilită.

Opțional, sistemul poate fi prevăzut cu un sistem de alarmare la scăderea sub o
23 anumită valoare a rezistenței, care corespunde la valoarea critică a concentrației de metan
în atmosfera în care este plasat senzorul de gaz metan.

25 Valoarea critică de "pericol" poate fi adoptată la nivelul de 5000 ppm metan în
atmosfera.

27 În conformitate cu invenția de față, stabilitatea modificărilor parametrilor de rezistență
la acțiunea atmosferei cu gaz metan este satisfăcătoare.

29 Fig. 4 prezintă graficul sensibilității materialului la diferite concentrații de gaz, la un
interval de 9 zile între două măsurări.

RO 123461 B1

Revendicări

- | | |
|--|--------|
| | 1 |
| 1. Material sensibil la gazul metan, caracterizat prin aceea că este un compus calcogenic din seleniură de staniu depus cu ajutorul laserului pe un suport de alumină și tratat termic în atmosferă de oxigen la 650°C. | 3
5 |
| 2. Senzor de prag pentru gazul metan, caracterizat prin aceea că este alcătuit din materialul sensibil la gazul metan de la revendicarea 1, aplicat pe un suport în sine cunoscut, format dintr-o pereche de electrozi metalici dublu-pieptene interdigitali pe suport de alumină, suport care are pe spate montată o rezistență electrică. | 7
9 |

(51) Int.Cl.

G01N 27/12 (2006.01);

G01N 27/16 (2006.01)

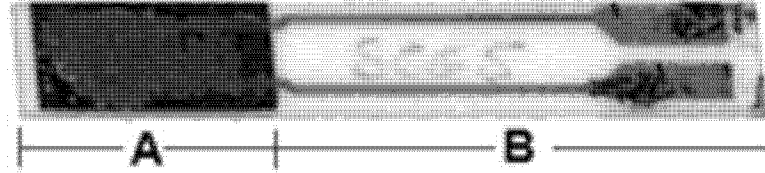


Fig. 1a

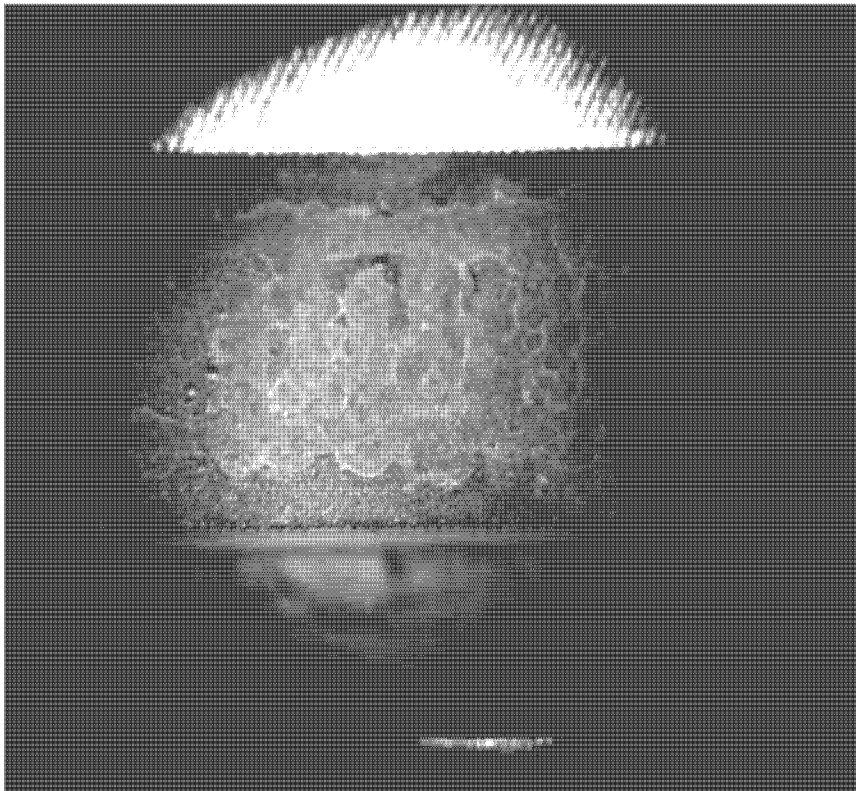


Fig. 1b

(51) Int.Cl.

G01N 27/12 (2006.01),

G01N 27/16 (2006.01)

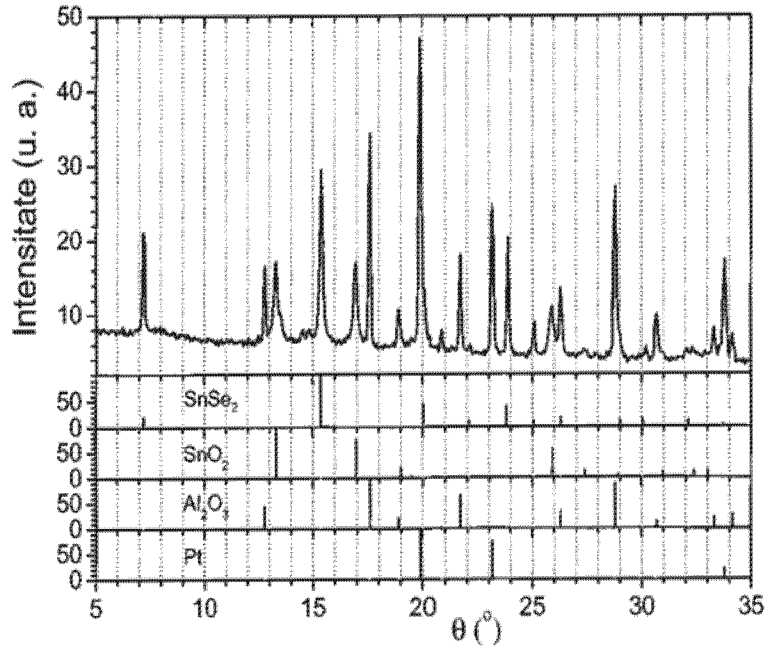


Fig. 2

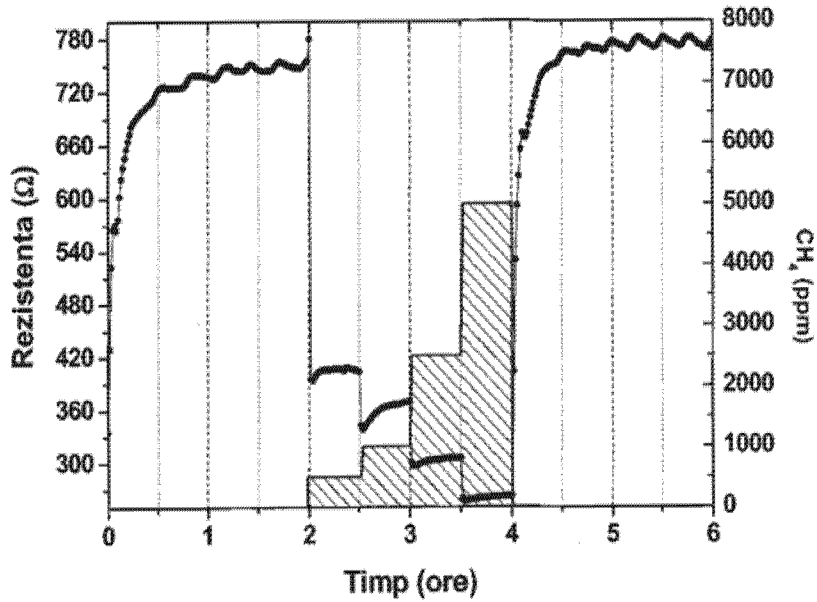


Fig. 3

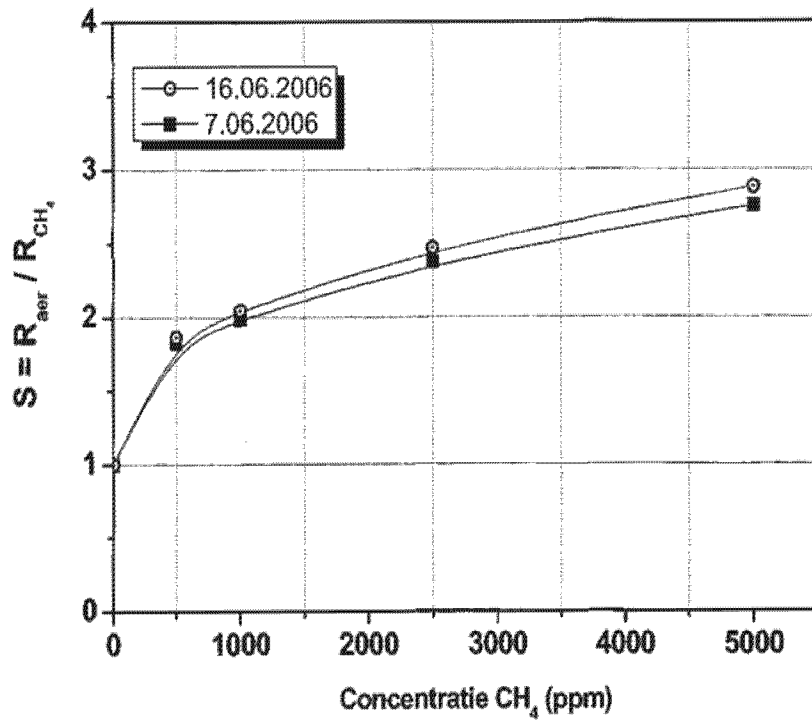


Fig. 4

