



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00576

(22) Data de depozit: 09/08/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/04/2020 BOPI nr. 4/2020

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,  
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,  
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:  
• COBIANU CORNEL,  
ȘOS.BUCUREȘTI-MĂGURELE NR.72A,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• ȘERBAN BOGDAN CĂȚĂLIN,  
STR.LIVIU REBREANU, NR.32 A, BL.PM70,  
AP.80, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BIU OCTAVIAN,  
STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 26, BL. P10,  
SC. E, ET. 1, AP. 72, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• DUMBRAVESCU NICULAE,  
STR.AGATA BÎRSESCU NR.18, V30B, SC.2,  
AP.39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MARINESCU MARIA ROXANA,  
ȘOS.IANCULUI NR.68, ET.1, AP.2,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZORI DIFERENȚIALI GRAVIMETRICI PENTRU DETECȚIA  
DE COMPUȘI VOLATILI ORGANICI EMIȘI DE PLANTE  
ȘI PATOGENI, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE  
A ACESTOR SENZORI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la senzori diferențiali gravimetrici, pentru detecția de compuși volatili organici emiși de plante și patogeni, și la un procedeu de obținere a acestor senzori. Senzorul conform invenției cuprinde un dispozitiv gravimetric de detecție (DG1), capabil să sesizeze adăugarea de masă produsă de moleculele de gaz adsorbite selectiv pe suprafața sa, un dispozitiv gravimetric de referință (DG2), insensibil la gazul detectat, și capabil să răspundă la modificări de temperatură, umiditate și îmbătrânire, un strat senzitiv (PIM) de mare selectivitate, un strat de referință (PNIM) insensibil la gazul detectat de stratul senzitiv, un oscilator electronic de detecție, care conține în bucla sa de reacție pozitivă dispozitivul gravimetric de detecție, și a cărui frecvență se modifică proporțional cu adăugarea de molecule de gaz, un oscilator electronic de referință, care conține în bucla sa de reacție pozitivă dispozitivul gravimetric de referință, și a cărui frecvență este insensibilă la modificarea concentrației compusului volatil ce se detectează, și un mixer electronic (M), ce are la intrare semnalele venite de la oscilatorul electronic de detecție și oscilatorul de referință, iar la ieșire, un semnal proporțional cu diferența de frecvență a celor două oscilatoare.

Revendicări: 18  
Figuri: 13

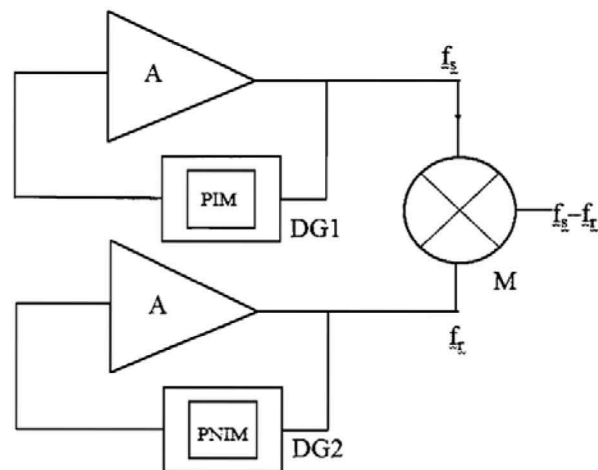


Fig. 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**Senzori diferențiali gravimetrice pentru detecția de compuși volatili organici emiși de plante și patogeni și procedeu de obținere a acestor senzori**

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. .... a 2018 00576
Data depozit ..... 09.08.2018

**Descriere**

Plantele sunt responsabile de eliberarea în mediul înconjurător a unei mari cantități de produși organici volatili a căror monitorizare a devenit tot mai importantă în contextul schimbărilor climatice și al gazelor cu efect de seră [1]. În plus, este cunoscut faptul că atunci când sunt expuse atacurilor agenților patogeni și dăunătorilor, și încep să sufere anumite boli, plantele emit compuși volatili în cantități mai mari și chiar compuși volatili toxici specifici tipului de agresiune externă, ca mecanism de apărare în fața atacatorilor [2]. Mai mult, chiar agenții patogeni care atacă planta pot emite anumiți compuși organici volatili, a căror detecție ne poate furniza o informație valoroasă privind acești agenți, ceea ce va ajuta la identificare și distrugerea acestora (US 2018/0142277 A1)

În aceste condiții, determinarea compușilor volatili organici eliberați de plante și agenți patogeni este o direcție de cercetare de mare interes în monitorizarea ecosistemelor având în vedere că pe baza acestor emisii se poate determina chiar starea de sănătate a plantelor, astfel încât să se poate interveni la timp în tratarea recoltelor și culturilor de legume [3]. Pentru măsurarea compușilor organici emiși de plante și dăunători se folosesc metode standard de detecție „off-line” bazate pe prelevare de gaz din apropierea plantelor de studiu și măsurarea acestor mostre de gaz în laborator folosind instrumentație complexă și foarte costisitoare de tipul cromatografie cu gaz și spectrometrie de masă [4-5].

În ultimii ani s-au făcut progrese însemnate de cercetare pentru măsurarea în timp real și cu aparatură mai ieftină, bazată pe nasuri electronice (e-nose) a emisiilor de VOC de la plante în vederea identificării stării de sănătate a acestora [6]. În aceste instrumente portabile, se folosesc până la 10 senzori cu strat senzitiv din oxizi metalici semiconductori sau polimeri, care împreună pot face distincția dintre compușii organici volatili emiși de o plantă sănătoasă sau atacată de diverși dăunători. Acești senzori sunt de o largă aplicație nefiind dedicați pe detecția compușilor organici emiși de plante.

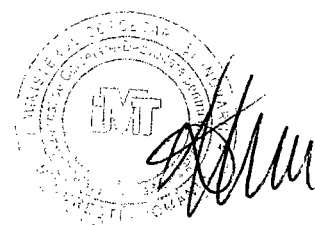


*[Handwritten signature]*

În paralel cu această direcție de lucru bazată pe senzorii existenți se dezvoltă o cale nouă de rezolvare a acestei probleme de detecție a compușilor organici volatili folosind senzori cu o bună specificitate pe marea familie a terpenelor, ca fiind reprezentative pentru cea mai mare parte a emisiilor de la plante. Astfel, există deja primele rezultate de senzori chemirezistivi de detecția terpenelor ( $\alpha$ -pinene, limonene, linalool, geraniol) folosind straturi senzitive de polimeri imprimați molecular (PIM) depuși peste un strat de polimeri organici conductori sau amestecați cu polimeri organici conductori [7]. O abordare alternativă la senzorii chemirezistivi de mai sus a fost făcută folosind senzorii gravimetrice de tipul microbalanță cu cristal de cuarț (quartz crystal microbalance), în care suprafața cuarțului a fost acoperită cu un strat foarte subțire de PIM, fiecare strat fiind selectiv pe un anumit tip de terpenă, iar răspunsul sensorului s-a obținut măsurând-se modificarea frecvenței de rezonanță a sensorului în funcție de concentrația de terpenă. Sensibilitatea sensorului a fost maximă pentru tipul de PIM pentru care a fost realizat stratul sensibil [8-9]. Astfel s-au realizat senzori de  $\alpha$ -pinene, limonene, linalool, geraniol, etc., fiecare dintre aceștia având totuși o mică sensibilitate și la alte terpene. Capabilitatea de recunoaștere moleculară a straturile senzitive de tip PIM se datorează faptului că în compoziția soluției polimerice de tip PIM intră un monomer funcționalizat, un agent de reticulare (cross-linker), un inițiator al polimerizării, un solvent și chiar precursorul lichid al compusului organic volatil ce urmează a fi detectat (materialul țintă). Soluția astfel obținută este polimerizată în general prin tratamente termice în vederea obținerii stratului polimeric solid din care este ulterior extras prin corodare chimică materialul țintă prin tratament termic. În urma extragerii materialului țintă, în stratul solid PIM rămân locuri libere (mici "găuri" moleculare) de dimensiunea și forma moleculei scoase. În procesul de detecție aceste găuri moleculare vor putea fi 'umplute' cel mai bine de moleculele identice cu cele extrase, care desigur recunosc cel mai bine locurile libere pe care le-au părăsit în procesul de preparare a stratului PIM.

O analiză a brevetelor de invenție în domeniul detecției terpenelor cu ajutorul senzorilor a scos în evidență următoarele rezultate.

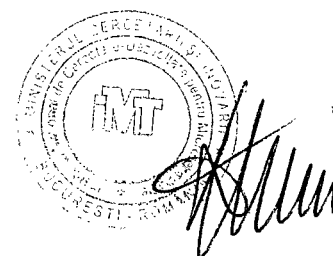
Cererea de brevet de invenție **US 2014/0127672 A1**, cu titlul "Disease Detection in Plants", (Cristina Elizabeth Davis, Oliver Fiehn, Abhaya M. Dandekar, Aleksander Aksenov, Weixiang Zhao, William Cheung, Federico Martinelli, Kirsten Jean Skogerson) dezvăluie o metodologie de detecție off-line a imbolnăvirii plantelor pe baza măsurării concentrației de compuși organici volatili emiși de acestea ca urmare a atacurilor diversilor dăunători sau agenți patogeni. Se face



exemplificare pe cazul portocalilor. Pentru identificarea și cuantificarea compușilor volatili organici sunt folosite metode bazate pe cromatografie de gaz urmate de spectroscopie de masă sau spectroscopia de mobilitate diferențială. Așa cum se descrie în invenție, metoda este destul de complexă și constă în colecția unor mostre de aer din imediata vecinătate a pomului și evaluarea compoziției acestuia în laborator folosind metodele enunțate mai sus.

Cererea de brevet de invenție **US 2017/0032258 A1** cu titlul “System and Method for Crop Health Monitoring, Assesment and Prediction” (Saber Miresmaili, Maryam Antikchi) descrie o metodă on-line de monitorizare a stării de sănătate a recoltelor bazată pe platforme mobile de senzori și informații oferite de experți în domeniu care sunt folosite într-o primă etapă pentru generarea unui model privind starea unei culturi de plante. Pe baza modelului astfel construit și a rezultaelor măsurătorilor se poate prezice apoi starea de sănătate a recoltei fără a mai fi nevoie de prezența expertului în fiecare loc. Platforma de senzori mobili este construită din senzori optici, termici și chimici care analizează lumina reflectată de plante, temperatura locală pe suprafața plantelor și respectiv compușii organici volatili emiși de plante, care sunt diferiți în cazul atacului plantelor de către diverși agenți patogeni ori insecte erbivore. Ca senzori chimici pentru determinarea compoziției gazului emis de plante se menționează senzorii bazați pe foto-ionizarea gazului (Photo-Ionization Detectors- PID), senzorii bazați pe unde acustice de suprafață (SAW sensors) sau unde acustice de volum de tipul microbalanță cu cristal de cuarț (Quartz Crystal Microbalance-QCM). În brevetul de mai sus nu se dau detalii despre cum anume trebuie configurați acești senzori pentru a avea un raspuns stabil în timp, compensat în temperatură și umiditate.

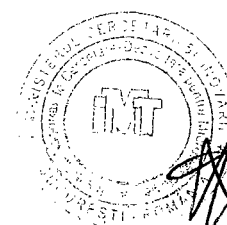
Cererea de brevet de invenție **US 2018/0142277 A1** cu titlul “Electrochemical Sensors and Methods for Using Electrochemical Sensors to Detect Plant Pathogen Infection” (Ramaraja P. Ramasami, Yi Fang) descrie un senzor electrochimic pentru detecția produșilor organici volatili emiși de plante (de exemplu metil salicilat) când sunt sub atac de patogeni sau erbivore precum și a compușilor volatili emiși de agenții patogeni când atacă acele plante (de exemplu etil fenol). Detecția se face pe electrodul de lucru pe suprafața căruia s-a depus un bio-nanocompozit compus din nanomaterial (de exemplu nanotuburi de carbon) pe care s-au imobilizat una sau mai multe enzime ( de exemplu salicilat hidroxilază și alcool oxidază) capabile de a reacționa cu compusul volatil țintă. Electronii rezultați din procesele redox dintre enzime și compusul volatil țintă vor fi transferați părții conductive electric a electrodului și semnalul respectiv va fi asociat cu compusul volatil de detectat. Totuși, acest tip de senzor electrochimic funcționează off-line deoarece



necesită colectarea de mostre de aer din imediata vecinătate a plantelor și aducerea acestora în laborator, deci nu poate anunța în timp real atacul patogen asupra plantelor.

Având în vedere situația prezentată la nivel mondial în domeniul detecției de compuși organici volatili emiși de plante, prezenta invenție propune pentru detecția acelorași compuși volatili un senzor gravimetric diferențial îmbunătățit față de situația prezentă ale cărui proprietăți superioare de sensibilitate, selectivitate, compensare cu temperatura și cu umiditatea ambientală și stabilitate în timp vor fi mai bine înțelese după descrierea mai detaliată a senzorului.

Acest senzor gravimetric diferențial este realizat fie cu dispozitive piezoelectrice cu unde acustice de suprafață (surface acoustic waves (SAW) (Fig. 1-3) sau de volum (Fig. 4-5), fie cu structuri micromecanice capacitive rezonante (structuri MEMS capacitive rezonante) (Fig. 6). Mai concret, în Fig.1 se arată o linie de întârziere cu unde Rayleigh bazată pe două structuri dublu pieptene metalice denumite traductori interdigitați (TID), unul de intrare TID1 și celălalt de ieșire TID2. La nivelul TID1 se face conversia semnalului electric alternativ de intrare în semnal acustic care apoi se propagă între intrare și ieșire (TID2) unde are loc conversia semnelui acustic în semnal electric. Unda acustică transversal longitudinală (Rayleigh) care se obține astfel este foarte sensibilă la orice încărcare de masă care se produce pe suprafață și de aici aplicația în senzori. În Fig. 2 se prezintă o linie de întârziere bazată pe unde acustice de suprafață de tip Love, în care unda acustică obținută la ieșirea din TID1 se propagă prin stratul de ghidaj de SiO<sub>2</sub> aflat deasupra substratului de cuarț până la TID2 unde are loc conversia inversă din undă acustică în semnal electric alternativ. Unda acustică de tip Love este o undă în plan orizontal cu vibrații de tip forfecare și care este sensibilă la încărcarea de masă pe suprafața senzorului. În Fig. 3 se prezintă dispozitiv cu undă acustică de suprafață de tip rezonator (rezonator SAW) cu unde Rayleigh în care semnalul electric se convertește în semnal acustic în traductorul TID și apoi se propagă dus-întors între cele două reflectoare R1 și R2 obținându-se astfel o cavitate rezonantă. Rezonatorul SAW este de asemenea sensibil la încărcarea de masă pe suprafața dispozitivului. În Fig. 4 se prezintă un dispozitiv acustic cu undă de volum, denumit microbalanță cu cristal de cuarț care este realizat pe substrat de cuarț și care se obține prin depunerea a doi electrozi metalici din aur pe fiecare față a cristalului. La aplicarea unui semnal electric alternativ de o anumită frecvență se obține o undă acustică staționară de volum cu vibrații de forfecare în plan orizontal care se propagă între cei doi electrozi. Această undă este de asemenea sensibilă la orice încărcare de masă pe suprafața dispozitivului.



În Fig. 5 se prezintă o linie de întârziere realizată pe dispozitive acustice cu unde de volum caracterizate prin vibrații mecanice de forfecare în plan orizontal. În acest dispozitiv undele acustice obținute în traductorul interdigitat TID1 se propagă către fața opusă care nu conține metalizări, se reflectă de acea suprafață și revin prin vibrații de forfecare în plan orizontal către cealaltă față și așa mai departe până când ajung la traductorul de ieșire TID 2 care face conversia semnalului acustic în semnal electric. Și acest dispozitiv este sensibil la încărcarea de masă și deci poate fi folosit la detecție de gaze. În plus, acest dispozitiv are avantajul că poate face detecție pe suprafața care nu este metalizată, și astfel se poate obține un dispozitiv de mare fiabilitate, care poate lucra chiar în medii corozive, deoarece metalizarea sa nu este expusă la ambientul coroziv respectiv.

În Fig. 6 se prezintă un rezonator micromecanic capacitiv (MEMS) realizat în tehnologia siliciului. Cu ajutorul acestei figuri putem explica pe scurt modul de funcționare ale rezonatorului. Acesta se compune dintr-o membrană suspendată din siliciu policristalin puternic dopat (POLY II) care este polarizată în curent continuu cu ajutorul sursei de alimentare  $E_c$ , a cărei tensiune electrică se distribuie în lungul membranei care are astfel un capăt legat la masă (electrodul E11) și celălalt capăt (electrodul E12) legat la sursa  $E_c$ . Electrocul E13 este realizat tot din siliciu policristalin puternic dopat (POLY I) și este polarizat în curent alternativ pe o frecvență egală cu frecvența naturală de rezonanță a membranei suspendate POLY II și care poate astfel făcută să vibreze pe frecvența de rezonanță naturală a acesteia.

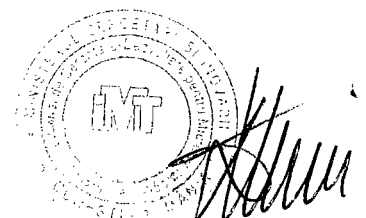
Membrana din siliciu policristalin conductor vibrează conform liniei punctate la frecvența sa naturală de rezonanță pentru polarizarea corespunzătoare în curent continuu și alternativ.

Aceste dispozitive prezentate în Fig. 1-6 vor fi acoperite cu straturi foarte subțiri senzitive, respectiv straturi foarte subțiri ne-senzitive (de referință, care au o compoziție asemănătoare cu cele senzitive, dar desigur nu sunt sensibile la gazul țintă) care acoperă suprafața dispozitivului gravimetric. Pentru o bună aderență între stratul subțire senzitiv sau stratul de referință și substrat pe suprafața dispozitivului gravimetric se depune mai întâi un strat atomic auto-asamblat (SAAA) (self-assembled monolayer) care se leagă chimic puternic atât de suprafața substratului cât și de stratul senzitiv sau de referință [10]. Soluția chimică din care se prepara stratul senzitiv se realizează prin tehnologia polimerilor imprimați molecular (PIM) descrisă succint mai sus iar cea din care se obține stratul de referință se realizează prin aceeași tehnologie PIM cu singura deosebire că din stratul solid final de referință nu se extrage elementul țintă. Stratul solid senzitiv se obține

prin depunerea soluției PIM compusă din monomer funcționalizat, agent de reticulare (cross-linker), inițiator de polimerizare, material țintă și solvent pe suprafața funcționalizată (SAAA) a dispozitivului gravimetric prin metoda picăturii sau a picăturii urmate de centrifugare (spin coating), sau a scrierii directe cu stiloul nanolitografic, ori scrierii directe cu jet de soluție. Filmul sensibil astfel depus este tratat termic pentru consolidarea și polimerizarea acestuia și apoi corodat selectiv în vederea formării de găuri moleculare prin scoaterea din compoziție a materialului țintă ce urmează a fi detectat din faza de gaz sau vapori.

Stratul solid de referință se prepară identic cu cel sensibil, doar că după consolidare termică și polimerizare nu se mai continuă cu eliminarea moleculelor țintă. Acest strat de referință ar putea fi denumit strat polimeric ne-imprimat molecular (PNIM). Un astfel de senzor gravimetric diferențial (Fig. 7) constă din realizarea a două oscilatoare electronice ale căror ieșiri sunt conectate la intrarea unui mixer electronic (M) de frecvență care furnizează la ieșire pe modul diferențial un semnal de o frecvență egală cu diferența frecvențelor de oscilație ale celor două oscilatoare. Primul oscilator conține un amplificator electronic (A) și dispozitivul gravimetric de detecție (elementul sensibil propriu-zis) (DG1) amplasat în bucla sa de reacție pozitivă, iar al doilea conține un amplificator identic (A) și dispozitivul gravimetric de referință (care nu are rol de detecție) (DG2) și care este amplasat de asemenea în bucla sa de reacție. Dispozitivul gravimetric de detecție (ca parte a senzorului gravimetric diferențial) (DG1) constă dintr-un dispozitiv piezoelectric cu undă acustică de suprafață (Fig. 1-3) sau de volum (Fig. 4-5) sau o structură capacitivă rezonantă (Fig. 6) peste care se depune stratul atomic de aderență și stratul sensibil de tip PIM. Denumirea de senzor gravimetric provine din faptul că moleculele care urmează a fi detectate vor fi adsorbite în mod selectiv pe suprafața senzorului și vor crește astfel greutatea stratului sensibil și această creștere de masă va fi detectată ca o modificare de frecvență de rezonanță a senzorului SAW și respectiv a oscilatorului de frecvență în care este plasat senzorul. Dispozitivul gravimetric de referință (DG2) constă dintr-un dispozitiv piezoelectric cu undă acustică de suprafață sau de volum sau o structură capacitivă rezonantă peste care se depune stratul atomic de aderență și stratul nesensibil de tip PNIM.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția vor fi prezentate mai jos după cum urmează. Răspunsul unui astfel de senzor diferențial are avantajul că elimină practic din semnalul diferențial de ieșire componentele de mod comun, adică acelea care afectează în mod similar atât dispozitivul de detecție cât și dispozitivul de referință și care aduce astfel următoarele îmbunătățiri:



- Compensarea răspunsului sensorului cu temperatura, astfel încât variația condițiilor atmosferice să dea efecte identice pe ambele oscilatoare și deci efectul temperaturii să se anuleze la efectuarea diferenței semnalelor. Acest lucru se datorează faptului că circuitele electronice și straturile senzitive și de referință sunt proiectate să răspundă identic cu temperatura.
- Compensarea răspunsului sensorului cu umiditatea, astfel încât variația acestei să nu modifice răspunsul sensorului, cu aceeași explicație ca mai sus.
- Compensarea driftului ca urmare a îmbătrânirii materialului organic folosit în stratul senzitiv și cel de referință.
- Compensarea zgomotelor oscilatoare electronice folosind același tip de amplificator.

În plus sensorul diferențial propus de noi prezintă o selectivitate sporită ca urmare a folosirii tehnologiei polimerilor imprimați molecular, la care detecția funcționează pe principiul încuietoare-cheie, în sensul că numai gazele care au dimensiunea moleculei practic egală cu a găurii moleculare rămase în polimerul imprimat molecular pot fi adsorbite în vederea detecției.

În cele ce urmează se prezintă etapele necesare pentru realizarea senzorilor diferențiali gravimetrice cu mare selectivitate la diverse tipuri de compuși organici volatili, care în marea lor majoritate sunt din marea familie a terpenelor.

### Exemplul 1

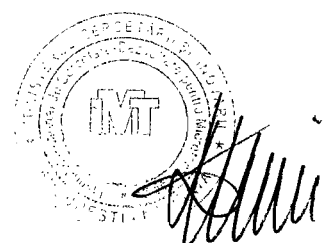
Senzor diferențial gravimetric pe bază de dispozitive cu undă acustică de suprafață de tip Rayleigh și Love pentru detecția de compuși organici volatili emiși de plante și agenți patogeni

Realizarea sensorului gravimetric diferențial folosind dispozitive cu undă acustică de suprafață pentru detecția terpenelor constă în următoarele etape, după cum urmează.

#### A. Fabricarea dispozitivelor cu undă acustică de suprafață de tip Rayleigh și Love

În conformitate cu Fig.1-3, care prezintă diverse tipuri de dispozitive cu undă acustică de suprafață, procesul tehnologic de realizare este relativ simplu constând din:

- Selectarea tipului de substrat piezoelectric (de exemplu cuarț) în funcție de tipul de aplicație în care va fi folosit sensorul,





-Depunerea unui strat foarte subțire de metalizare de exemplu aluminiu cu o grosime de maxim 100 nm pe toată suprafața cristalului de cuarț. Alternativa ar fi utilizarea unui metalizări de tip crom (30nm)-aur (70 nm).

-Configurarea stratului de aluminiu prin corodarea selectivă a acestuia folosind mască de fotorezist, obținută cu procese fotolitografice. În final se obțin structurile interdigitate (dublu pieptene) care sunt folosite la conversia prin efect piezoelectric a semnalului electric alternativ în semnal acustic ce se propagă pe suprafața cristalului.

Folosind această tehnologie de mai sus se pot obține atât dispozitivele acustice SAW de tip linie de întârziere de tip Rayleigh (Fig. 1 ) cât și dispozitivele acustice SAW de tip rezonator din Fig. (3).

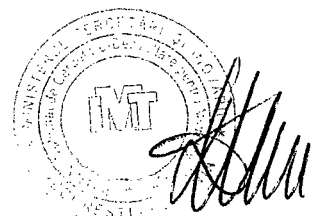
Pentru fabricarea dispozitivelor cu undă acustică de suprafață de tip Love (Fig. 2) se introduce în plus un strat subțire de  $\text{SiO}_2$  care se depune direct pe suprafața cuarțului și apoi se continuă cu procesul de depunere metal și configurare care a fost descris mai sus.

B. Depunerea stratului senzitiv pentru detecția de compuși organici volatili emiși de plante și agenți patogeni.

Având în vedere că familia compușilor organici volatili de tip terpene este foarte mare, în această invenție vom prezenta în mod explicit un exemplu de obținere a unui strat senzitiv la monoterpena de tip  $\alpha$ -pinene ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) folosind tehnologia polimerilor imprimați molecular (PIM).

Pașii de proces sunt următorii:

- Curățire chimică a dispozitivelor SAW descrise la punctul A, în vederea hidrofilizării suprafeței înainte de procesul de depunere strat senzitiv. De exemplu se poate folosi  $\text{H}_2\text{O}$ :alcool izopropilic:KOH=50:50:0.5. Hidrofilizarea se face prin imersia dispozitivului în baia de ultrasonare care conține soluția de mai sus, pe o durată de circa 5-10 minute.
- Depunerea unui strat atomic autoasamblat (SAAA) (self-assembled monolayer) care să asigure aderența stratului senzitiv la substrat. Acest strat SAAA se realizează prin imersia dispozitivului în prealabil hidrofilizat în baia de ultrasonare în care s-a introdus o soluție de tipul 2-aminoethanethiol (AET), pentru o durată de 10 minute.
- Depunerea soluției care conține polimerul imprimat molecular (PIM)



- Prepararea soluției pentru realizarea polimerilor imprimați molecular. În acest scop se amestecă  $\alpha$ -pinene cu monomerul funcțional (de exemplu acidul metacrilic -AMA) cu agentul de reticulare (de exemplu etilenglicol dimetacrilat-EGDTMA) și inițiatorul (de exemplu 2,2'-azobisisobutironitril -AIBN). Această soluție se barbotează cu azot timp de 10 minute pentru eliminarea oxigenului din soluție.

Un exemplu de sinteză de soluție de PIM bazată pe  $\alpha$ -terpene ar fi amestecul format din 1 milimol de  $\alpha$ -terpene (materialul țintă), 3 milimoli de acid metacrilic (monomerul funcțional), 20 milimoli de etilen glicol dimetil acrilat (agentul de reticulare-cross linker) și 1 milimol de azobisisobutironitril (AIBN). Acest amestec este apoi expus tratamentului de dezoxigenare prin barbotare cu azot, descris mai sus. În mod similar se pot detecta alți compuși organici volatili emiși de plante cum ar fi limonene (din fructele citrice), linalool (din levănțică), geraniol (din trandafir), etc.

Fabricarea soluției de polimeri neimprimați molecular (PNIM) se face în același mod în care s-a realizat soluția de polimeri imprimați molecular (PIM) cu singura deosebire că în acest caz nu se mai adaugă  $\alpha$ -terpene.

C. Depunerea stratului senzitiv (PIM) și a stratului de referință PNIM).

Având în vedere că stratul senzitiv PIM sau cel de referință PNIM se depun pe suprafața unor dispozitive gravimetrice a căror funcționare poate fi blocată de prezența unor straturi foarte groase de material se vor folosi metode care să asigure depunere unor straturi foarte subțiri: ca de pildă centrifurarea dispozitivului pe durata turnării unei mici picături din soluție pe suprafața sa (spin coating) sau metoda de scriere directă selectivă cu soluție folosind așa-numitul stilou nanolitografic (dip pen nanolithography-DPN), metoda de scriere directă cu jet de soluție (PIM) sau PNIM, sau simpla depunere a unei picături de maxim 2 microlitri din soluție pe suprafața dispozitivului.

Această etapă constă din următorii pași de proces:

- Depunerea stratului senzitiv PIM pe suprafața de detecție prin una din metodele de mai sus. Acest strat poate fi localizat fie pe suprafața dintre cele două structuri interdigitate pentru dispozitivul SAW-linie de întârziere Fig. 8 și Fig. 9 , fie pe cele două structuri interdigitate și spațiul dintre ele. În mod similar în cazul rezonatorului SAW de tip



Rayleigh, stratul PIM va fi depus fie numai pe zona structurii interdigitate, fie pe acea zonă și cele două regiuni libere plasate între structura interdigitată și reflectoarele care se afla de o parte și de alta a structurii interdigitate (Fig. 10).

- Tratarea termică a dispozitivului SAW (Rayleigh sau Love) peste care s-a depus stratul PIM la o temperatură de maximum 60°C în etuvă purjată cu azot.
- Imersia dispozitivului SAW folosit în detecția  $\alpha$ -terpenei într-o care conține metanol și acid acetic (raport de masă metanol/acid acetic egal cu 30:1) pentru a extrage moleculele de  $\alpha$ -pinene din compoziția stratului depus și astfel se va obține stratul senzitiv PIM care prezintă găurile moleculare de dimensiunea moleculei de  $\alpha$ -pinene, prezentate la început.
- Pentru obținerea stratului de referință PNIM se reiau pașii de mai sus dar ultimul pas de proces bazat imersia dispozitivului de referință nu va fi efectuat și astfel acest strat nu va detecta  $\alpha$ -pinene.

D. Asamblarea senzorului gravimetric diferențial bazat pe dispozitive cu unde suprafață (SAW)

În conformitate cu schema bloc din Fig. 7, această etapă conține următorii pași :

-Conectarea dispozitivelor SAW de detecție și de referință în bucla de reacție a amplificatoarelor operaționale (de exemplu OPA 837 de la Texas Instruments) folosite la construcția celor două oscilatoare electronice (de detecție și de referință).

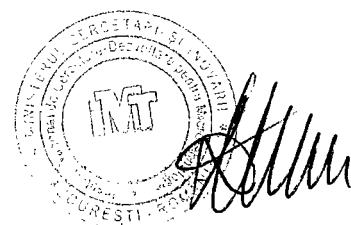
-Conectarea ieșirilor de la oscilatoarele electronice la intrarea în mixerul electronic (poate fi un mixer pe bază de diodă sau mixer Gilbert) care oferă un semnal de frecvență egală cu diferența dintre frecvența oscilatorului de detecție și a oscilatorului de referință.

Interconectarea electrică a componentelor electronice de mai sus se face pe o placă de PCB (printed circuit board) care apoi poate fi introdusă într-o carcasă care va permite intrarea gazelor din ambient în vederea determinării concentrației de compus organic volatil țintă.

Avantejele senzorului gravimetric diferențial au fost deja anterior.

## Exemplul 2

Senzor gravimetric diferențial pentru compuși organici volatili emiși de plante și agenți patogeni bazat pe dispozitive acustice cu undă de volum.



Conform cu Fig. 4, Fig. 5, Fig. 7, Fig. 11 și Fig.12, etapele de realizare ale senzorului gravimetric pentru compuși volatili emiși de plante și agenți patogeni bazat pe dispozitive acustice cu undă de volum vor fi similare cu cele prezentate mai sus, cu singura deosebire că în acest caz vor fi folosite dispozitive rezonante de tip microbalanță cu cristal de cuarț care au o metalizare simplă de tip electrod circular pe ambele fețe ale substratului piezoelectric (Fig. 4 ) sau cele de tip linie de întârziere cu unde acustice de volum cu vibrație de forfecare în plan orizontal (Fig. 5). Straturile senzitive PIM sau cele de referință PNIM vor fi depuse în locațiile prezentate în Fig.11 și Fig. 12. Avantajul senzorului de tip linie de întârziere cu undă de volum cu vibrație de forfecare în plan orizontal din Fig.12 este că stratul senzitiv PIM sau cel de referință PNIM pot fi amplasați pe fața opusă celei pe care sunt depuși electrozii și astfel se obține un senzor cu fiabilitate mai mare deoarece electrozii metalici pot fi feriți de efectul mediului ambiant. În anumite cazuri straturile PIM sau PNIM pot fi depuse pe ambele fețe ale acestor senzori cu unde acustice de volum.

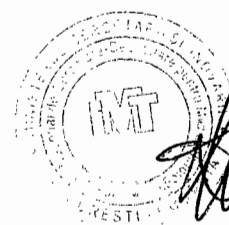
### Exemplul 3

Senzor gravimetric diferențial pentru compuși organici emiși de plante și agenți patogeni bazat pe dispozitive micromecanice rezonante MEMS.

Acest senzor se realizează în conformitate cu Fig. 6, Fig. 13 și Fig. 7. Pentru realizarea acestui senzor vom urma Exemplul 1 cu singura deosebire că în acest caz trebuie să folosim tehnologia siliciului de fabricare a structurilor micromecanice (MEMS) capacitive rezonante prezentată în Fig. 6 și reluată în Fig. 13, unde se arată în plus și amplasarea stratului senzitiv PIM sau a celui de referință PNIM.

Redăm mai jos pe scurt pașii tehnologici de realizare a structurii rezonante, după cum urmează.

- Selectarea substratului care în acest caz este placheta de siliciu.
- Oxidarea termică a siliciului care poate fi făcută la temperaturi mari de ordinul (1000-1100)°C, în oxigen uscat sau în vapori de apă pentru atingerea unei grosimi de bioxid de siliciu (SiO<sub>2</sub>) în domeniul (1-1.5) μm.
- Depunerea unui strat de siliciu policristalin de grosime egală cu (1-1.5) μm, prin procedeul de depunere chimică din vapori la presiune coborâtă (0.5-0.7)mbar , prin reacția de descompunere termică a silanului la o temperatură de 615°C (așa numitul strat POLY I).
- Doparea stratului de siliciu policristalin prin implantare ionică de fosfor sau bor (doze în jur de 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>) va asigura obținerea unei concentrații de circa 10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup> și folosirea acestuia ca electrod,



și astfel se va obține electrodul El3, ca parte structurii capacitive care se formează împreună cu stratul de POLY II descris mai jos și stratul de aer dintre POLY I și POLY II.

-Tratarea structurii la temperaturi de 900°C timp de 1 oră pentru difuzia dopantului în strat și refacerea rețelei policristaline după amorfizarea introdusă de implantarea ionică.

-Configurarea stratului POLY I prin procedee fotolitografice urmate de corodarea selectivă (în plasmă) astfel încât în final stratul POLY I să rămână numai în regiunea dorită pentru formarea structurii capacitive cu stratul următor de siliciu policristalin.

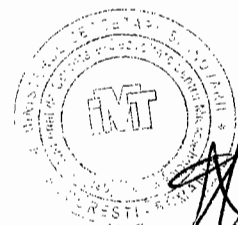
-Depunerea stratului de sacrificiu de SiO<sub>2</sub> care în acest caz poate fi un strat depus chimic din vapori (de exemplu din tetraetilortosilicat Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> și oxigen la temperatura de 650°C și presiunea de 1 atm) de grosime egală cu (1-1.5) μm.

-Depunerea, configurarea și doparea stratului de siliciu policristalin conform pașilor de proces descriși mai sus. Astfel se obține stratul de POLY II care va fi contactat electric la extremitățile sale formând astfel contactele El1 și El2 din Fig. 6 și Fig. 13.

-Corodarea stratului de sacrificiu de SiO<sub>2</sub> astfel încât să se elibereze stratul de POLY II și care astfel va deveni membrana vibrantă a capacitorului format între straturile de POLY I și POLY II. Pentru obținerea structurii rezonante se identifică mai întâi teoretic și se validează experimental frecvența naturală de rezonanță a membranei POLY II. O dată cunoscută această frecvență se aplică între electrodul El3 și masă o tensiune alternativă de frecvență egală cu frecvența naturală de rezonanță a membranei de POLY II și se citește ca semnal de ieșire curentul electric alternativ  $i_o$  care are o amplitudine maximă într-o bandă foarte îngustă de frecvență în jurul frecvenței de rezonanță.

Depunerea stratului sensibil PIM sau a celui de referință PNIM va fi făcută conform prezentării de la exemplele anterioare.

În conformitate cu Fig. 7, se vor folosi două astfel de rezonatoare capacitive MEMS, unul dintre ele fiind funcționalizat cu stratul sensibil PIM (rezonatorul de detecție) iar cel de al doilea cu stratul de referință PNIM (rezonatorul de referință). În final cele două rezonatoare MEMS vor fi conectate în buclele de reacție pozitivă ale celor două oscilatoare (unul de detecție și celălalt de referință).



## REVENDICĂRI

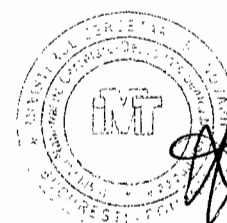
1. Procedeu de realizare a unui senzor gravimetric diferențial de mare selectivitate și stabilitate în timp pentru detecția unui compus organic volatil emis de plante și agenți patogeni **care se caracterizează prin aceea că** este compus din:
  - Dispozitiv gravimetric de detecție capabil să sesizeze adăugarea de masă produsă de moleculele de gaz adsorbite selectiv pe suprafața sa,
  - Dispozitiv gravimetric de referință insensibil la gazul de detectat și capabil să răspundă la modificările de temperatură, umiditate și îmbătrânire ca și dispozitivul gravimetric de detecție,
  - Strat senzitiv de mare selectivitate obținut prin tehnologia polimerilor imprimați molecular, care se depune pe suprafața dispozitivului gravimetric de detecție,
  - Strat de referință insensibil la gazul detectat de stratul senzitiv, care se depune pe suprafața dispozitivului gravimetric de referință,
  - Oscilator electronic de detecție care conține în bucla sa de reacție pozitivă dispozitivul gravimetric de detecție, și a cărui frecvență se modifică proporțional cu adaugarea de molecule de gaz
  - Oscilator electronic de referință care conține în bucla sa de reacție pozitivă dispozitivul gravimetric de referință, și a cărui frecvență este practic insensibilă la modificarea concentrației compusului volatil ce se detectează,
  - Mixer electronic care are la intrare semnalele venite de la oscilatorul electronic de detecție și de referință iar la ieșire un semnal proporțional cu diferența de frecvență a celor două oscilatoare.
2. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** dispozitivele gravimetrice de detecție și de referință sunt dispozitive cu undă acustică de suprafață de tip linie de întârziere.
3. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** dispozitivele gravimetrice de detecție și de referință sunt dispozitive cu undă acustică de suprafață de tip rezonator.
4. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** dispozitivele



- gravimetrice de detecție și de referință sunt dispozitive cu undă acustică de suprafață de tip linie de întârziere cu strat de ghidaj Love.
5. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** dispozitivele gravimetrice de detecție și de referință sunt dispozitive cu undă acustică de volum de tip microbalanță cu cristal de cuarț.
  6. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** dispozitivele gravimetrice de detecție și de referință sunt dispozitive cu undă acustică de volum de tip linie de întârziere cu vibrație de forfecare în plan orizontal.
  7. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** dispozitivele gravimetrice de detecție și de referință sunt dispozitive cu structuri micromecanice capacitive rezonante.
  8. Procedeu de realizare a senzorilor gravimetrice diferențiali obținuți în condițiile revendicărilor 2-7, **care se caracterizează prin aceea că** înainte de depunerea straturilor de detecție și de referință se depune un strat atomic autoasamblat pentru creșterea aderenței straturilor la substrat.
  9. Procedeu de realizare a senzorilor gravimetrice diferențiali obținuți în condițiile revendicărilor 2-7, **care se caracterizează prin aceea că** depunerea straturilor de detecție și de referință se realizează prin metoda scrierii directe cu stiloul de nanolitografie.
  10. Procedeu de realizare a senzorilor gravimetrice diferențiali obținuți în condițiile revendicărilor 2-7, **care se caracterizează prin aceea că** depunerea straturilor de detecție și de referință se realizează prin metoda picăturii.
  11. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicărilor 2 și 4, **care se caracterizează prin aceea că** stratul senzitiv și cel de referință sunt amplasate în spațiul dintre cele două structuri interdigitate.
  12. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicărilor 2 și 4, **care se caracterizează prin aceea că** stratul senzitiv și cel de referință sunt amplasate atât în spațiul dintre cele două structuri interdigitate cât și deasupra celor două structuri interdigitate.



13. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 3, **care se caracterizează prin aceea că** stratul senzitiv și cel de referință sunt amplasate deasupra rezonatorului.
14. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 3, **care se caracterizează prin aceea că** stratul senzitiv și cel de referință sunt amplasate atât deasupra rezonatorului cât și deasupra reflectoarelor și a spațiilor dintre rezonaator și reflectoare.
15. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 6, **care se caracterizează prin aceea că** stratul senzitiv și cel de referință sunt amplasate pe fața opusă celei pe care sunt amplasate structurile interdigitate.
16. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** efectele de temperatură, umiditate și de îmbătrânire a materialului senzitiv și de referință sunt compensate datorită faptului că ele devin semnale de mod comun și se elimină în mixerul de frecvență care lasă să treacă doar componenta de frecvență egală cu diferența celor două frecvențe.
17. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicărilor 2-7, **care se caracterizează prin aceea că** selectivitatea și sensibilitatea stratul senzitiv la un compus organic volatil se obțin prin scoaterea moleculelor de material țintă din stratul solid, în timp ce aceste molecule sunt păstrate în compoziția stratului de referință.
18. Procedeu de realizare a senzorului gravimetric diferențial obținut în condițiile revendicării 1, **care se caracterizează prin aceea că** compușii organici volatili care sunt determinați sunt hemiterpenul, monoterpenul, sesquiterpenul, diterpenul, sesterpenul, triterpenul, sestquarterpenul, tetraterpenul, politerpenul, norisoprenoidul





FIGURI

FIG.1

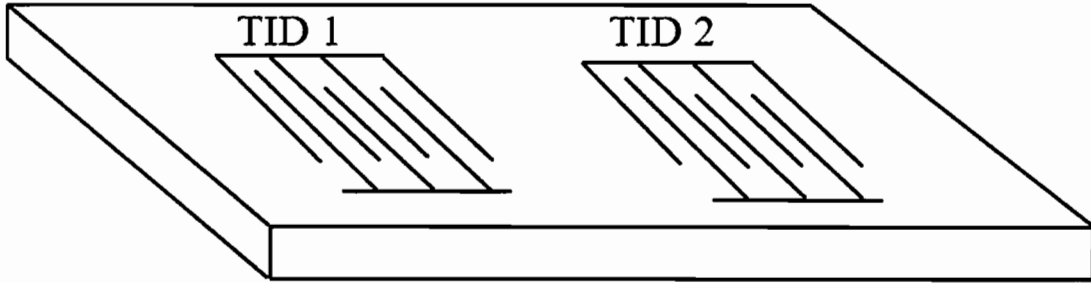


FIG. 2

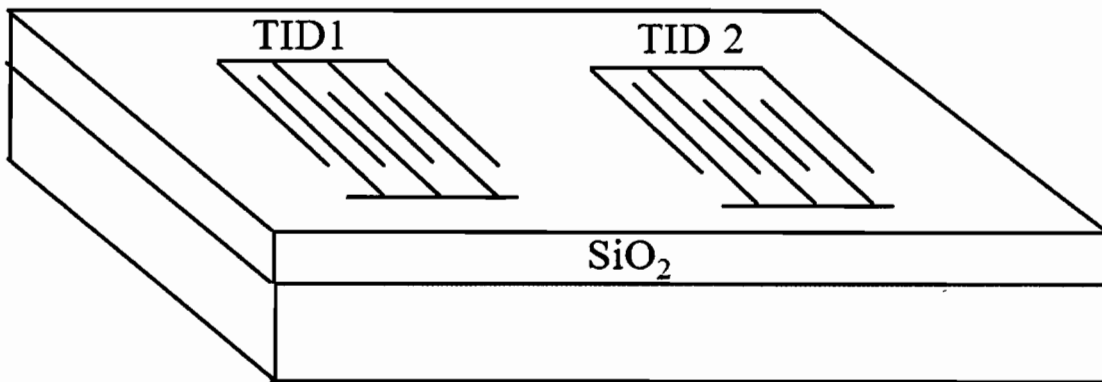


FIG. 3

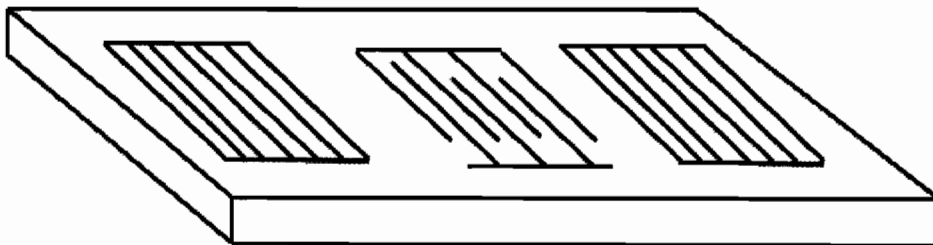


FIG. 4





FIG. 5

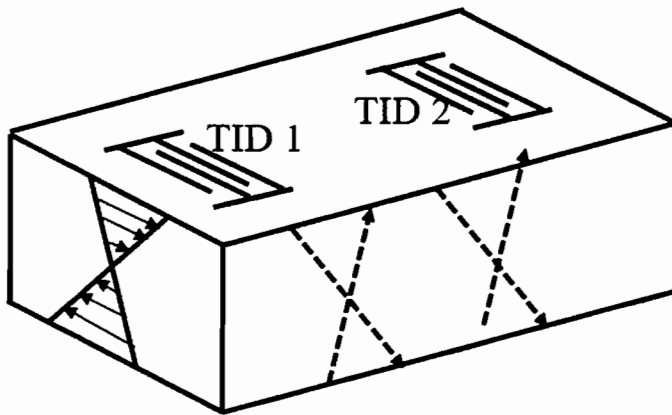


FIG. 6

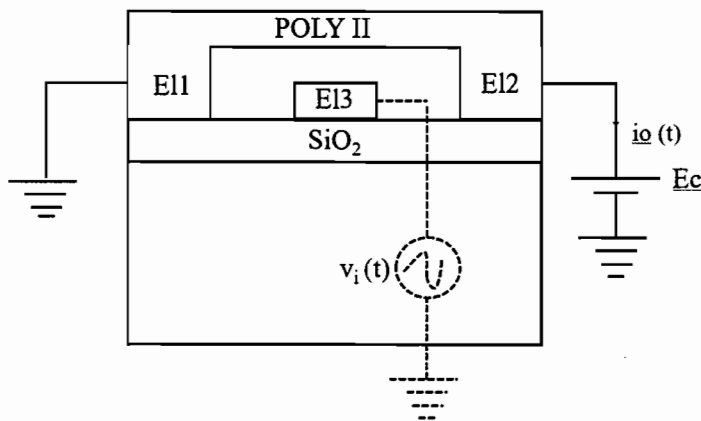


FIG. 7



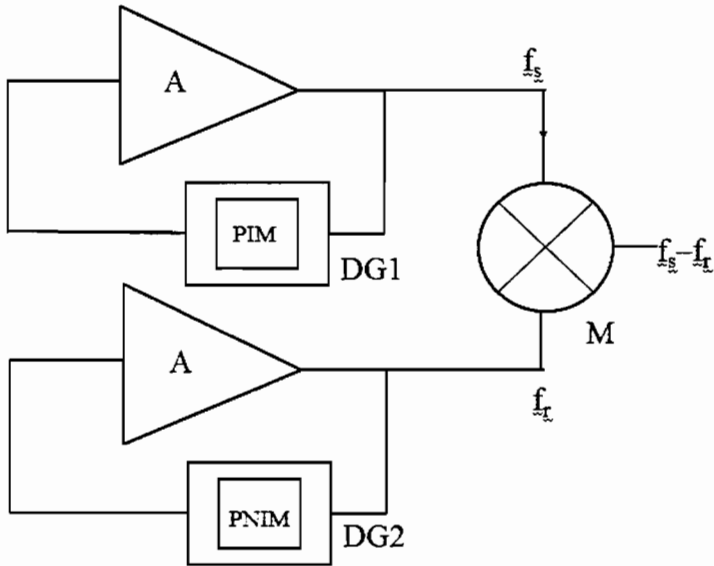


Fig. 8

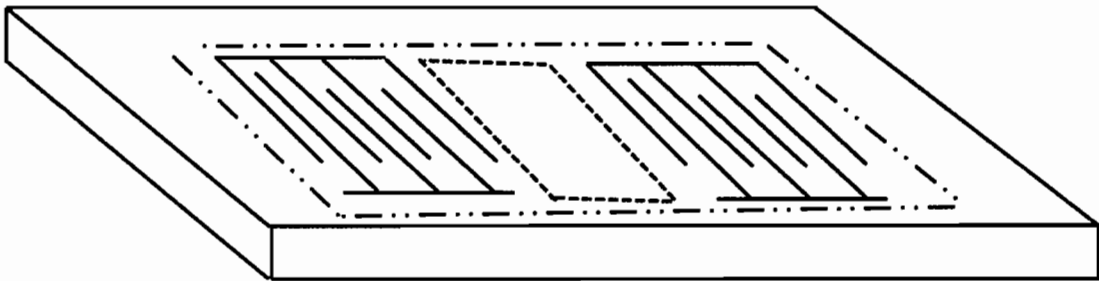


Fig. 9

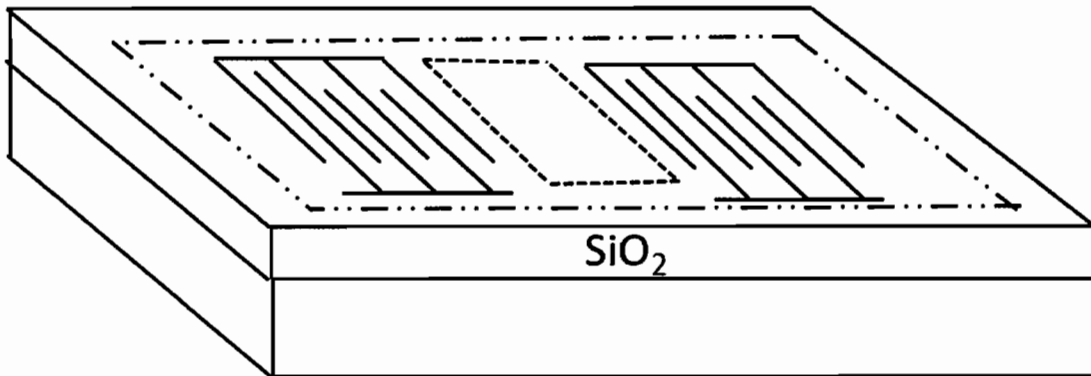


Fig. 10

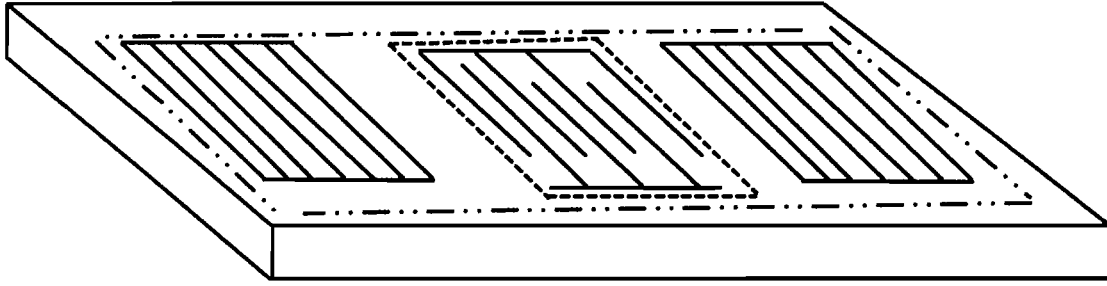


Fig.11



Fig. 12

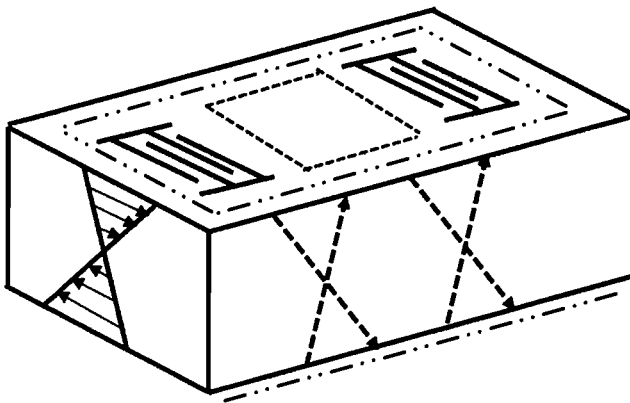
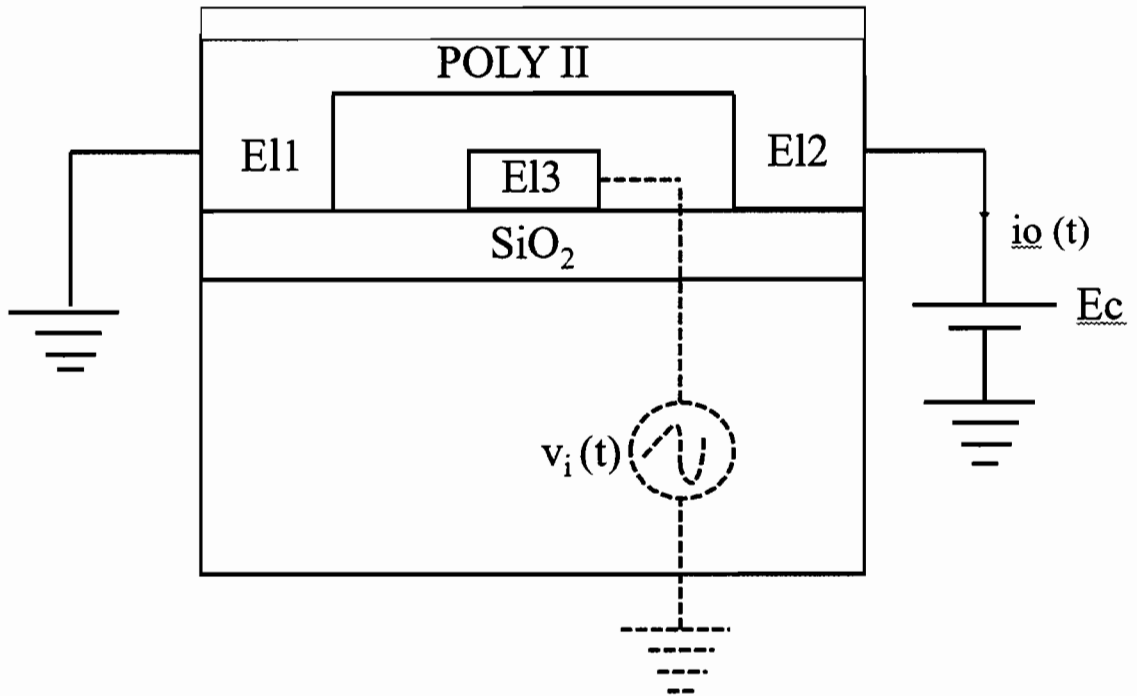


Fig.13

47



*[Handwritten signature]*