

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10923

(13) U

(46) 2016.02.28

(51) МПК

G 01N 27/12 (2006.01)

(54) ДАТЧИК КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

(21) Номер заявки: u 20150153

(22) 2015.05.07

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Мисевич Алексей Василье-
вич; Почтенный Артём Евгеньевич;
Долгий Валерий Казимирович; Илью-
шонок Ирина Петровна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(57)

1. Датчик концентрации сероводорода в воздухе, включающий диэлектрическую подложку, на поверхности которой расположены система металлических электродов и газочувствительная пленка на основе фталоцианинов или их производных, отличающийся тем, что газочувствительная пленка на основе фталоцианинов или их производных содержит ионно-имплантированные примеси металлов.

2. Датчик концентрации сероводорода в воздухе по п. 1, отличающийся тем, что в качестве материала газочувствительной пленки используют хлорзамещенный фталоцианин меди, модифицированный имплантацией ионов платины или железа.

3. Датчик концентрации сероводорода в воздухе по п. 2, отличающийся тем, что толщина газочувствительной пленки хлорзамещенного фталоцианина меди составляет 50-200 нм, энергия имплантируемых ионов железа или платины 10-20 кэВ, доза облучения $0,5 \cdot 10^{19}$ - $1,0 \cdot 10^{19}$ м⁻².

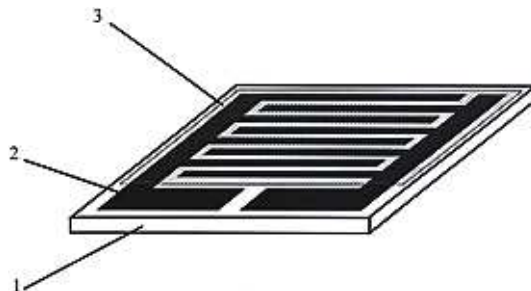
(56)

1. Патент США 4822465, МПК G01N 27/12, G01N 33/00, G01N 31/00, C23C 14/00, 1989.

2. Патент США 4453151, МПК G01N 27/12, G01N 27/04, G01N 27/16, 1984.

3. Патент США 4197089, МПК G01N 27/12, G01N 33/00, G01N 27/16, 1980.

4. Патент США 4674320, МПК G01N 27/12, 1987 (прототип).



Фиг. 1

ВУ 10923 U 2016.02.28

Предлагаемое техническое решение относится к области аналитического приборостроения и направлено на решение проблемы быстрого, простого и точного определения концентрации опасных для здоровья газообразных примесей в окружающем воздухе, а именно сероводорода, повышенное содержание которого в воздухе характерно для рабочих зон химических предприятий, нефтеперерабатывающих заводов, предприятий горнодобывающей отрасли, горно-химических комбинатов, мусороперерабатывающих заводов, свалок мусора.

Известен датчик сероводорода адсорбционно-резистивного типа, газочувствительным элементом которого является тонкая пленка на основе оксидов переходных металлов. При изменении концентрации сероводорода в воздухе происходит изменение концентрации сероводорода, адсорбированного в оксидной пленке, вследствие чего изменяется ее сопротивление. Указанные датчики представляют собой диэлектрическую подложку, на поверхности которой размещается тонкая газочувствительная пленка на основе оксидов металлов, а также система металлических электродов, предназначенных для измерения сопротивления газочувствительной пленки, нагревания подложки и контроля ее температуры [1-3].

Недостатками адсорбционно-резистивных датчиков сероводорода с газочувствительной пленкой на основе оксидов переходных металлов являются недостаточно высокая чувствительность датчика к малым концентрациям сероводорода, а также высокая рабочая температура (200-300 °С) и, как следствие, высокая потребляемая мощность. Это ограничивает широкое применение датчиков данного типа для быстрого и точного определения малых концентраций сероводорода в воздухе.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому техническому решению (прототип) является адсорбционно-резистивный газовый датчик, описанный в патенте [4]. Указанный датчик включает диэлектрическую подложку, на которой расположены газочувствительная пленка и два металлических электрода, предназначенные для измерения сопротивления газочувствительной пленки. Газочувствительная пленка датчика представляет собой тонкую пленку органического полупроводника, например фталоцианина, в которой диспергированы частицы металла, например золота. Предлагаемый способ получения такой газочувствительной пленки включает несколько стадий: осаждение на диэлектрическую подложку тонкой металлической пленки толщиной 10-30 нм, отжиг пленки, в результате которого на подложке образуются металлические островки, осаждение пленки органического полупроводника на подложку с металлическими островками. Протекание электрического тока через такую газочувствительную пленку обусловлено не только процессами переноса заряда в органическом полупроводнике, но и туннелированием электронов сквозь потенциальные барьеры между частицами (островками) металла. Сила туннельного тока экспоненциально зависит от высоты, ширины и других параметров потенциального барьера, которые изменяются при адсорбции газа, что обеспечивает повышенную чувствительность датчика. Основным недостатком этого технического решения является невысокая селективность датчика по отношению к определяемому газу. В данном случае селективность определяется химической природой применяемого органического полупроводника и мало зависит от природы частиц металла. Вторым недостатком датчика - это нестабильность и быстрая деградация его газочувствительных свойств, что связано с хаотичным распределением частиц металла в газочувствительной пленке, что приводит к неоднородному распределению потенциала и плотности тока в пленке. В результате несколько небольших по объему областей газочувствительной пленки практически полностью определяют ее электропроводность, вследствие чего случайное изменение свойств этих областей не сглаживается отсутствием изменений в других областях и приводит к изменению электропроводности всей газочувствительной пленки. Это ограничивает возможные области применения указанного датчика.

Задачей предлагаемой полезной модели является создание датчика концентрации сероводорода в воздухе, который обладает достаточно высокой чувствительностью к малым концентрациям сероводорода в воздухе, при этом имеет приемлемое время отклика и стабильность параметров.

Задача решается за счет того, что в датчике концентрации сероводорода в воздухе, включающем диэлектрическую подложку, на поверхности которой расположены система металлических электродов и газочувствительная пленка на основе фталоцианинов или их производных, газочувствительная пленка на основе фталоцианинов или их производных содержит ионно-имплантированные примеси металлов. Вторым отличительным признаком полезной модели является то, что в качестве материала газочувствительной пленки используется хлорзамещенный фталоцианин меди, модифицированный имплантацией ионов платины или железа. Третьим отличительным признаком полезной модели является то, что толщина газочувствительной пленки хлорзамещенного фталоцианина меди составляет 50-200 нм, энергия имплантируемых ионов железа или платины 10-20 кэВ, доза облучения $0,5 \cdot 10^{19}$ - $1,0 \cdot 10^{19}$ м⁻².

Принципиальное отличие предлагаемой полезной модели от прототипа - состав газочувствительной пленки и способ ее получения. В состав газочувствительной пленки входят молекулы органического полупроводника, атомы, атомарные кластеры переходного металла, вносимые в газочувствительную пленку ионной имплантацией, продукты деструкции молекул органического полупроводника. Ионная имплантация позволяет получить однородное распределение активных компонентов (атомов и атомарных кластеров переходного металла) в объеме газочувствительной пленки, что обеспечивает высокую стабильность его электрических свойств и высокую чувствительность к сероводороду.

Один из возможных вариантов предлагаемого датчика концентрации сероводорода в воздухе представлен на фиг. 1 и 2.

Фиг. 1 - лицевая сторона датчика концентрации сероводорода в воздухе.

Фиг. 2 - обратная сторона датчика концентрации сероводорода в воздухе.

Датчик концентрации сероводорода в воздухе состоит из диэлектрической подложки 1, представляющей собой пластинку сапфира, поликора, ситалла или окисленного кремния. На лицевой поверхности подложки (фиг. 1) расположены металлические (платина, золото, хром, никель) гребенкообразные электроды 2, предназначенные для измерения сопротивления газочувствительной пленки 3, которая формируется поверх этих электродов методом вакуумного напыления с последующим модифицированием полученной пленки методом ионной имплантации. На обратной стороне подложки (фиг. 2) сформирован тонкопленочный резистивный (никель или платина) нагреватель 4 для поддержания и контроля рабочей температуры датчика.

Газочувствительные свойства датчика концентрации сероводорода в воздухе зависят от вида органического полупроводника, толщины пленки, вида имплантируемых ионов, а также от параметров процесса имплантации: энергии ионов и дозы облучения. Среди производных фталоцианинов чувствительность к сероводороду проявляют металлфталоцианины, в молекулах которых все или почти все атомы водорода замещены атомами хлора или фтора, например хлорзамещенный фталоцианин меди (CuPcCl_{16}) и фторзамещенный фталоцианин меди (CuPcF_{16}). Толщина газочувствительной пленки определяет сразу несколько важных параметров датчика концентрации сероводорода в воздухе. С одной стороны, большая толщина обеспечивает высокую проводимость газочувствительной пленки, что упрощает схему электронного блока обработки сигнала датчика концентрации сероводорода в воздухе, с другой стороны, большая толщина газочувствительной пленки приводит к увеличению времени отклика и времени восстановления датчика концентрации сероводорода в воздухе, т.е. снижает его быстродействие, что нежелательно. Еще одно ограничение на толщину газочувствительной пленки накладывают параметры процесса ионной имплантации. Энергия имплантируемых ионов определяет средний проективный

BY 10923 U 2016.02.28

пробег ионов и среднеквадратичное продольное отклонение пробегов ионов. Наиболее однородное распределение имплантированной примеси по толщине газочувствительной пленки обеспечивается тогда, когда толщина газочувствительной пленки приблизительно равна удвоенному среднему проективному пробегу ионов и не превышает удвоенное среднеквадратичное продольное отклонение пробегов ионов. Наиболее значительное влияние на характеристики датчика концентрации сероводорода в воздухе оказывает доза облучения. Большие дозы облучения обеспечивают повышенную проводимость датчика концентрации сероводорода в воздухе, но одновременно снижают его относительную чувствительность и селективность. Таким образом, для обеспечения приемлемых характеристик предлагаемого датчика концентрации сероводорода в воздухе требуется тщательный подбор всех перечисленных параметров.

Высокую чувствительность к сероводороду (H_2S) имеют пленки хлорзамещенного фталоцианина меди ($CuPcCl_{16}$) толщиной до 200 нм, модифицированные имплантацией ионов железа или платины. В таблице представлены значения абсолютной (изменение силы тока датчика в присутствии сероводорода) и относительной (отношение силы тока датчика в присутствии сероводорода к силе тока в его отсутствии) чувствительности датчиков концентрации сероводорода в воздухе на основе $CuPcCl_{16}$, модифицированных ионами платины (Pt^+) и железа (Fe^+). Расстояние между электродами 60 мкм, напряжение 30 В, температура 398 К. Концентрация H_2S составляла 10 ppm.

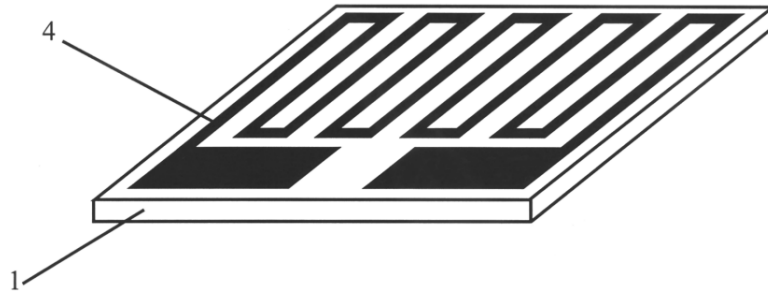
Изменение чувствительности к H_2S пленок $CuPcCl_{16}$ при имплантации ионов металлов

Тип иона	Энергия иона, кэВ	Доза облучения, m^{-2}	Абсолютная чувствительность, нА		Относительная чувствительность	
			до облучения	после облучения	до облучения	после облучения
Pt^+	10	$5 \cdot 10^{18}$	1-10	128	3-6	6,9
Pt^+	10	$1 \cdot 10^{19}$		2765		2,9
Pt^+	20	$5 \cdot 10^{18}$		975		5,3
Pt^+	20	$1 \cdot 10^{19}$		225000		1,5
Fe^+	10	$5 \cdot 10^{18}$		6140		145
Fe^+	10	$1 \cdot 10^{19}$		1790		18
Fe^+	20	$5 \cdot 10^{18}$		327		26
Fe^+	20	$1 \cdot 10^{19}$		2400		10

Данные таблицы позволяют сделать вывод о том, что имплантация ионов Pt^+ и Fe^+ приводит к повышению на несколько порядков величины абсолютной чувствительности пленок $CuPcCl_{16}$ к H_2S , сопровождающемуся увеличением относительной чувствительности легированных образцов по сравнению с нелегированными. Увеличение энергии или дозы имплантируемых ионов ведет к значительному повышению абсолютной чувствительности, однако относительная чувствительность при этом несколько уменьшается. Использование малых энергий (Fe^+ 10 кэВ) и малых доз ($5 \cdot 10^{18} m^{-2}$) позволяет повысить относительную чувствительность модифицированного образца в десятки раз.

Описанная полезная модель может быть использована на предприятиях радиоэлектронной и приборостроительной отраслей для создания высокочувствительных датчиков сероводорода в воздухе. В настоящее время в Республике Беларусь разработка, производство и обслуживание газоанализаторов налажены на НП ОДО "Фармэк".

ВУ 10923 U 2016.02.28



Фиг. 2