

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037810**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.24

(51) Int. Cl. **G01N 27/12** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) Номер заявки
201800125

(22) Дата подачи заявки
2017.12.29

(54) ГАЗОВЫЙ СЕНСОР ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ВИСКЕРОВ СУЛЬФИДА ТИТАНА И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(43) 2019.07.31

(96) 2017000151 (RU) 2017.12.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А." (СГТУ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.) (RU)**

(56) US-A-5342701

ALEXEY LIPATOV et al. Few-layered titanium trisulfide (TiS₃) field-effect transistors. Nanoscale, 2015, vol. 7, pp. 12291-12296, кол. 2, с. 1-7

US-B1-8443647

(72) Изобретатель:

**Сысоев Виктор Владимирович,
Лашков Андрей Витальевич, Плагин
Илья Анатольевич (RU), Синицкий
Александр Сергеевич, Липатов
Алексей Владимирович (US)**

(57) Изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к разработке газовых сенсоров хеморезистивного типа, используемых для детектирования газов. Способ изготовления газового сенсора включает в себя высокотемпературный синтез вискеров TiS₃ из смеси титановой фольги и порошка серы в герметичной вакуумированной кварцевой ампуле, нанесение синтезированных вискеров на диэлектрическую подложку, оборудованную компланарными электродами, и последующее размещение сенсора в корпус чипа путем разваривания электродов к выводам чипа. Результатом является изготовление нового хеморезистивного газового сенсора, работающего при комнатной температуре. В случае оборудования подложки набором компланарных электродов в количестве более трех возможно формирование мультисенсорной линейки, векторный сигнал которой после обработки методами распознавания образов позволяет осуществить селективное различение тестовых газовых смесей.

B1**037810****037810****B1**

Настоящее изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к способам изготовления новых газовых сенсоров хеморезистивного типа.

В настоящее время газовые сенсоры хеморезистивного (или кондуктометрического) типа наряду с электрохимическими являются наиболее дешевыми и простыми в эксплуатации (Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. - М.: Наука, 1991. - 327 с). Эти сенсоры с 70-х гг. XX в. широко применяются для детектирования примесей в окружающей атмосфере, в первую очередь, горючих газов (патент США № 3695848). Самыми популярными материалами для изготовления хеморезисторов являются оксиды олова, цинка, вольфрама и титана, которые отличаются высокой газочувствительностью и долговременной стабильностью (Korotchenkov G., Sysoev V.V. Conductometric metal oxide gas sensors: principles of operation and technological approaches to fabrication/Глава в кн.: Chemical sensors: comprehensive sensor technologies. Vol. 4. Solid state devices//New York: Momentum Press, LLC. - 2011. - С. 53-186).

Однако оксидные хеморезисторы требуют нагрева до достаточно высоких температур, 200-450°C, чтобы активировать обмен электронами между локальными состояниями в запрещенной зоне данных полупроводниковых материалов и поверхностные реакции. Тем не менее, во многих приложениях, как, например, в элементах автономных систем управления, требуется низкое энергопотребление, что вызывает интерес к разработке хеморезисторов, работающих при комнатной температуре. Выбор материалов, на основе которых можно решить эту задачу, пока ограничен в основном структурами из углерода, такими как углеродные нанотрубки (Meyuappan, M. Carbon nanotube-based chemical sensors//Small. - 2016. - V. 12. - P. 2118-2129), графен (Lipatov, A. et al. Intrinsic device-to-device variation in graphene field-effect transistors on a Si/SiO₂ substrate as a platform for discriminative gas sensing//Applied Physics Letters. - 2014. - V. 104. - 013114) и его производные (Pour M.M. et al. Laterally extended atomically precise graphene nanoribbons with improved electrical conductivity for efficient gas sensing//Nature Communications. - 2017. - V. 8. - 820), и другими структурами на основе (квази)двумерных слоев, таких как MoS₂ (Li H. et al Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature//Small. - 2012. - V. 8. - P. 63-67). Однако газочувствительность этих материалов недостаточно высокая, что требует поиска других материалов для разработки хеморезисторов, работающих при комнатной температуре.

Недавно была разработана методика синтеза новых мезоструктур - вискеров сульфида титана методом высокотемпературного синтеза (Lipatov A. et al. Few-layered titanium trisulfide (TiS₃) field-effect transistors//Nanoscale. - 2015. - V. 7. - P. 12291-12296), которые отличаются большим аспектным отношением геометрических размеров. Квазиодномерная морфология подобного рода структур полностью удовлетворяет требованиям к разработке хеморезистивных элементов, как показано на примере изготовления мультисенсорного чипа для определения и идентификации газов (патент США № 8443647), который включает в себя подложку из диэлектрического материала, оборудованную компланарными электродами, поверх которых наносят матричный слой, состоящий из оксидных нановолокон диаметром 20-500 нм и длиной 1-1000 мкм. Однако и эта конструкция чипа требует нагрева до температур около 300°C.

Технической проблемой заявляемого изобретения является необходимость реализации способа изготовления газового сенсора хеморезистивного типа на основе вискеров сульфида титана, работающего при комнатной температуре.

Способ изготовления газового сенсора хеморезистивного типа на основе вискеров сульфида титана заключается в том, что что готовят смесь титановой фольги и порошка серы, в которой масса серы превышает массу титана в соотношении не менее 1:1,8 по массе, нагревают данную смесь в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле и синтезируют вискеры TiS₃, отличающиеся большим аспектным отношением геометрических размеров и наносят вискеры TiS₃ на диэлектрическую подложку, оборудованную металлическими электродами, имеющими омический контакт с вискерами TiS₃.

Синтез вискеров TiS₃ проводят в герметичной вакуумированной кварцевой ампуле под давлением ниже атмосферного в течение 3-4 дней при однородной вдоль ампулы температуре 500-600°C, по окончании чего обеспечивают в течение часа градиентный нагрев вакуумированной ампулы так, чтобы край ампулы с вискерами TiS₃ был нагрет выше 500°C, а другой край был охлажден до температуры ниже 444,7°C.

Вискеры TiS₃ наносят капельным способом или методом Лэнгмюра-Блоджетт на диэлектрическую подложку из суспензии, приготовленной на основе дистиллированной воды, или спиртов, или ацетона и подвергнутой диспергированию в ультразвуковой ванне.

Плотность матричного слоя вискеров сульфида титана на диэлектрической подложке оптимизируют так, чтобы вискеры лежали в один слой и формировали перколяционные дорожки между электродами.

Диэлектрическую подложку оборудуют двумя электродами при изготовлении дискретного сенсора хеморезистивного типа или набором электродов в количестве не менее четырех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.

В результате выполнения способа получают сенсор хеморезистивного типа, в котором в качестве газочувствительного материала используют матричный слой вискеров сульфида титана, помещенный на диэлектрическую подложку между двумя измерительными электродами, у которого при комнатной тем-

температуре изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров или паров воды в окружающем воздухе.

Количество измерительных электродов может составлять более трех, поверх которых наносят матричный слой вискеро-сульфида титана различной плотности; при этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует сенсорный элемент, а вся совокупность сенсорных элементов образует мультисенсорную линейку.

Измерительные электроды могут наносить поверх матричного слоя вискеро-сульфида титана.

Сенсор хеморезистивного типа может содержать в своем составе светодиод с излучением на длинах волн в ультрафиолетовой области, 0,01-0,4 мкм, которое активирует матричный слой вискеро-сульфида титана.

Технический результат заявляемого изобретения заключается в возможности изготовления нового вида хеморезистивного газового сенсора или мультисенсорной линейки, работающих при комнатной температуре.

Описание предлагаемого изобретения представлено на фиг. 1-6, где на фиг. 1 - а) ампула с вискерами сульфида титана, полученными методом высокотемпературного синтеза, б) фотография свежесинтезированных вискеро-сульфида титана в сканирующем электронном микроскопе; фиг. 2 - а) оптическая фотография матричного слоя вискеро-сульфида титана, нанесенная поверх набора компланарных измерительных электродов, б) электронная фотография матричного слоя вискеро-сульфида титана, нанесенная между парой измерительных электродов; фиг. 3 - схема измерения хеморезистивного отклика сенсоров на основе вискеро-сульфида титана без (а) и с дополнительной активацией УФ-излучением; фиг. 4 - изменение сопротивления отдельного хеморезистора на основе вискеро-сульфида титана при воздействии паров бензола (а), 100 ppm, и изопропанола (б), 100 ppm, при комнатной температуре; фиг. 5 - изменение сопротивления отдельного хеморезистора на основе вискеро-сульфида титана при воздействии паров бензола (а), 100 ppm, изопропанола (б), 100 ppm, и водяных паров (в), 5% отн. влажности, при комнатной температуре и дополнительной активации с помощью УФ-излучения, $\lambda=0,345$ мкм, светодиода; фиг. 6 - обработка векторного отклика мультисенсорной линейки хеморезисторов на основе вискеро-сульфида титана, работающей при комнатной температуре без (а) и с дополнительной активацией УФ-излучением (б), к тестовым парам бензола, концентрацией 100 ppm, и изопропанола, концентрацией 100 ppm, методом линейно-дискриминантного анализа (ЛДА).

Способ изготовления хеморезистивного газового сенсора на основе вискеро-сульфида титана осуществляют следующим образом.

Вискеры сульфида титана синтезируют на основе титановой фольги и порошка серы, взятых в массовом соотношении не менее 1:1,8. Эту смесь герметично запаивают в кварцевой ампуле. В процессе запаивания воздух из ампулы откачивают до давления около 0,2 Торр. Загерметизированную ампулу прокалывают в печи при температуре 500-600°C в течение 3-4 дней, в ходе чего на титановой фольге и на поверхности кварца формируют почки вискеро- TiS_3 . После окончания прокалывания ампулу убирают из центра печи для получения температурного градиента, так чтобы край ампулы, содержащий титан, был нагрет до температуры около 500°C, в то время как второй край ампулы охлаждают до температуры ниже точки кипения серы, 444,7°C. В результате синтезированные вискеры TiS_3 не подвергаются загрязнению остатками серы, которая конденсируется в более холодном крае ампулы. Через один час ампулу охлаждают до комнатной температуры. В результате в ампуле формируют пучок вискеро- TiS_3 , представляющих собой монокристаллы TiS_3 .

Полученные вискеры помещают в дистиллированную воду или спирты или ацетон и подвергают ультразвуковой обработке в ультразвуковой ванне для диспергирования. Затем наносят вискеры из суспензии капельным методом или методом Лэнгмюра-Блоджетт на диэлектрическую подложку, оборудованную двумя или более компланарными электродами из платины или золота или другого металла, образующего омический контакт с вискерами. При этом вискеры из суспензии могут наносить на диэлектрическую подложку, а измерительные электроды наносят поверх матричного слоя вискеро- TiS_3 . Плотность матричного слоя вискеро-сульфида титана оптимизируют так, чтобы вискеры лежали в один слой и формировали перколяционные дорожки между электродами (фиг. 2). На заключительном этапе разваривают полученный сенсор в корпус, имеющий количество выводов не менее количества электродов.

Изготовленный сенсор размещают в камеру, оборудованную вводом и выводом газового потока, и экспонируют к воздействию тестовых газов (фиг. 3а). В качестве измерительного сигнала используют сопротивление слоя вискеро- TiS_3 между измерительными электродами, которое регистрируют стандартными схемами с помощью делителя или с помощью моста Уинстона, применяя соответствующий электроизмерительный блок. Величину хеморезистивного отклика S определяют как относительное изменение сопротивления в тестовом газе R_g по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере R_b в процентах:

$$S = \left(\frac{R_g}{R_b} - 1 \right) * 100\%$$

- в случае, если в тестовом газе сопротивление возрастает по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере,

$$S = \left(\frac{R_b}{R_s} - 1 \right) * 100\%$$

- в случае, если в тестовом газе сопротивление уменьшается по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере.

Общим механизмом хеморезистивного эффекта, наблюдаемого в вискерах сульфида титана, является изменение концентрации свободных электронов вследствие процессов, происходящих на поверхности вискеро-контактных зон, и изменение их подвижности вследствие изменения высоты потенциальных барьеров, индуцированных в местах контактов. При этом полное сопротивление матричного слоя вискеро-контактных зон TiS_3 определяется не только проводимостью каждого вискера в отдельности, но и контактами между ними.

С целью увеличения хеморезистивного отклика сенсор дополнительно оборудуют светодиодом, имеющим излучение на длинах волн в ультрафиолетовой области, 0,01-0,4 мкм, которое активирует матричный слой вискеро-контактных зон сульфида титана (фиг. 3б).

С целью увеличения селективности и возможности идентификации тестового газа нанесение матричного слоя вискеро-контактных зон TiS_3 проводят на подложку, содержащую более трех измерительных электродов. В этом случае формируют не менее трех хеморезисторов, образующих линейку из $i \in \{1, n\}$ элементов, сопротивления R_i или хеморезистивный отклик S_i которых являются компонентами вектора $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_n\}$ или $\{S_1, S_2, S_3, \dots, S_n\}$, различного для различных тестовых газов. Этот векторный сигнал хеморезистивной линейки при воздействии разных газов обрабатывают методами распознавания образов в рамках мультисенсорного подхода (Сысоев В.В., Мусатов В.Ю. Газоаналитические приборы "электронный нос" // Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т. - 2011. - 100 с.) и идентифицируют тестовый газ.

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают сенсор или линейку сенсоров хеморезистивного типа на основе вискеро-контактных зон сульфида титана, работающих при комнатной температуре.

Пример реализации способа

Вискеры сульфида титана были изготовлены в рамках предложенного способа согласно развитой методике высокотемпературного синтеза (Lipatov A. et al. Few-layered titanium trisulfide (TiS_3) field-effect transistors//Nanoscale. - 2015. - V. 7. - P. 12291-12296). В отличие от других методик (Патенты РФ № 2541065, 2552544) структуры сульфида титана выращивались методом ампульного синтеза с целью получения макроскопических монокристаллов. Для синтеза вискеро-контактных зон TiS_3 использовали титановую фольгу массой 0,1-0,2 г, толщиной 0,25 мм и порошок серы, взятый в избыточном количестве, в количестве 0,2-0,5 г. Полученная смесь герметично запаивалась в кварцевой ампуле на газовой горелке. В процессе запаивания воздух из ампулы откачивали до давления около 0,2 Торр. Далее герметичную ампулу с материалом прокачивали в печи при температуре 500-550°C в течение 3-4 дней. В ходе реакции сера находилась в ампуле в газообразном состоянии в виде оранжево-коричневого пара. В конце процесса синтеза ампулу убрали из центра печи для получения температурного градиента, так чтобы край ампулы, содержащий вискеры TiS_3 , находился при температуре 500°C, в то время как второй край ампулы охлаждали до температуры ниже точки кипения серы, 444,7°C. В результате синтезируемые вискеры TiS_3 не подвергались загрязнению остатками серы, которая конденсировалась в более холодном крае ампулы. Спустя 1 ч ампулу охлаждали до комнатной температуры и вискеры TiS_3 собирали для изготовления хеморезистора.

Синтезированные вискеры TiS_3 имели длину 100-200 мкм с морфологией, сходной с ленточной. Ширина вискеро-контактных зон составляла несколько микрометров, толщина - в субмикронном диапазоне (фиг. 1). На основе вискеро-контактных зон формировали суспензию в растворе этанола, которую использовали для нанесения на диэлектрическую керамическую подложку, оборудованную системой из компланарных электродов из золота. Электроды были электрически связаны с мультиэлектродным контактным разъемом для возможности считывания сопротивления электроизмерительным блоком.

Вискеры TiS_3 наносили из суспензии на подложку капельным способом. Плотность матричного слоя из вискеро-контактных зон TiS_3 на поверхности подложки оптимизировали так, чтобы слой имел перколяционные дорожки и вискеры лежали монотонно (фиг. 2). В этом случае между каждой парой компланарных электродов образован сегмент матричного слоя, который является отдельным хеморезистивным элементом, а вся совокупность хеморезистивных элементов образует мультисенсорную линейку, расположенную на одном чипе. При этом вследствие естественной неоднородности нанесенного матричного слоя вискеро-контактных зон функциональные свойства хеморезистивных элементов в линейке различаются.

Для проведения газовых испытаний развитый чип, содержащий мультисенсорную линейку на основе вискеро-контактных зон сульфида титана, размещали в камеру из нержавеющей стали, оборудованную вводом и выводом газового потока (фиг. 3), и экспонировали к воздействию паров изопропанола, бензола, до 100 ppm концентрации в смеси с искусственным воздухом и парам воды, до 5% отн. влажности, в смеси с воздухом. Сопротивления хеморезистивных элементов в мультисенсорной линейке измеряли с помощью электроизмерительной схемы, включающей мультиплексор. Измерения проводили при комнатной температуре.

На фиг. 4 показан типичный отклик - изменение сопротивления одного сенсора - хеморезистивного элемента мультисенсорной линейки на основе матричного слоя вискеро-контактных зон сульфида титана к парам бензола (фиг. 4а), 100 ppm, и изопропанола (фиг. 4б), 100 ppm, при комнатной температуре. Видно, что при появлении паров сенсор демонстрирует обратимое изменение сопротивления, то есть хеморезистивный отклик. Аналогичные данные представлены на фиг. 5 в случае экспонирования развитых сенсоров хемо-

резистивного типа при комнатной температуре к воздействию паров бензола (фиг. 5а), 100 ppm, изопропанола (фиг. 5б), 100 ppm, и водяных паров (фиг. 5в), 5% отн. влажности, в случае когда хеморезистивные элементы дополнительно активированы с помощью излучения, $\lambda=0,345$ мкм, светодиода. Как видно из полученных данных, дополнительная активация УФ-излучением позволяет существенно увеличить амплитуду хеморезистивного отклика данных хеморезисторов.

Поскольку развитые сенсоры - хеморезистивные элементы мультисенсорной линейки на основе вискеро-сульфида титана не являются абсолютно селективными к воздействию органических паров, так же, как и другие известные хеморезистивные элементы, для селективной идентификации газа требуется анализ совокупного векторного отклика линейки хеморезистивных элементов методами распознавания образов.

Для демонстрации этой возможности векторный отклик хеморезистивной линейки на основе вискеро-сульфида титана к тестовым парам обрабатывали методом ЛДА. На фиг. 6 представлена визуализация полученных векторных откликов: а) при функционировании хеморезистивных элементов без УФ-излучения (фиг. 6а), б) при функционировании хеморезистивных элементов с дополнительной активацией УФ-излучением (фиг. 6б). Видно, что кластеры данных, относящиеся к векторному отклику к разным органическим парам, имеют центры тяжести в различных точках фазового пространства ЛДА, что позволяет идентификацию этих паров. При этом в случае УФ-активации хеморезистивной линейки имеется более существенное разделение кластеров, относящихся к разным газам, и соответственно более высокая селективность.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления газового сенсора хеморезистивного типа на основе вискеро-сульфида титана, характеризующийся тем, что готовят смесь титановой фольги и порошка серы, в которой соотношение массы титана и массы серы составляет не менее 1:1.8, нагревают данную смесь в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле и синтезируют вискры TiS_3 , отличающиеся большим аспектным отношением геометрических размеров и длиной 100-200 мкм, наносят вискры TiS_3 на диэлектрическую подложку, оборудованную металлическими электродами, имеющими омический контакт с вискерами TiS_3 .

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что синтез вискеро- TiS_3 проводят в герметичной вакуумированной кварцевой ампуле под давлением ниже атмосферного в течение 3-4 дней при однородной вдоль ампулы температуре 500-600°C, по окончании чего обеспечивают в течение часа градиентный нагрев вакуумированной ампулы так, чтобы край ампулы с вискерами TiS_3 был нагрет выше 500°C, а другой край был охлажден до температуры ниже 444,7°C.

3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что вискры TiS_3 наносят капельным способом или методом Лэнгмюра-Блоджетт на диэлектрическую подложку из суспензии, приготовленной на основе диспергированной воды, или спиртов, или ацетона и подвергнутой диспергированию в ультразвуковой ванне.

4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что плотность матричного слоя вискеро-сульфида титана на диэлектрической подложке оптимизируют так, чтобы вискры лежали в один слой и формировали перколяционные дорожки между электродами.

5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что диэлектрическую подложку оборудуют двумя электродами при изготовлении дискретного газового сенсора хеморезистивного типа или набором электродов в количестве более трех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.

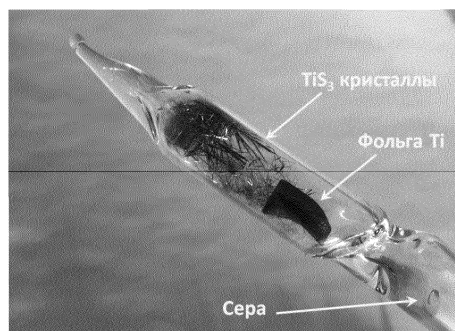
6. Газовый сенсор хеморезистивного типа, полученный по способу, описанному в одном из пп.1-5, характеризующийся тем, что в качестве газочувствительного материала используют матричный слой вискеро-сульфида титана, помещенный на диэлектрическую подложку между двумя измерительными электродами, у которого при комнатной температуре изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров или паров воды в окружающем воздухе.

7. Газовый сенсор хеморезистивного типа, в котором в качестве газочувствительного материала используют матричный слой вискеро-сульфида титана, полученный по способу, описанному в одном из пп.1-5, характеризующийся тем, что количество измерительных электродов составляет более трех, поверхность которых наносят матричный слой вискеро-сульфида титана различной плотности; при этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует сенсорный элемент, а вся совокупность сенсорных элементов образует мультисенсорную линейку.

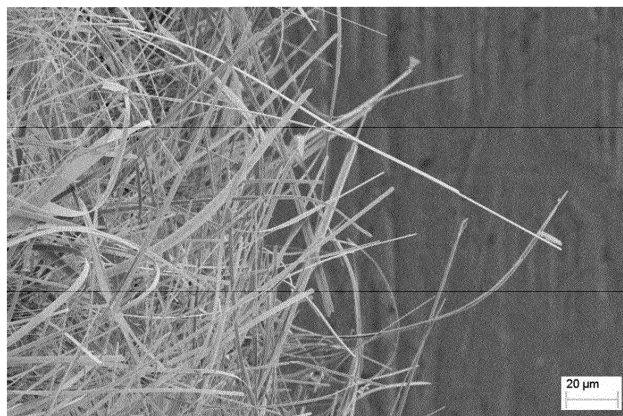
8. Газовый сенсор хеморезистивного типа по пп.6, 7, характеризующийся тем, что измерительные электроды наносят поверх матричного слоя вискеро-сульфида титана.

9. Газовый сенсор хеморезистивного типа по пп.6, 7, характеризующийся тем, что содержит в своем составе светодиод с излучением на длинах волн в ультрафиолетовой области, 0.01-0.4 мкм, которое активирует матричный слой вискеро-сульфида титана.

037810

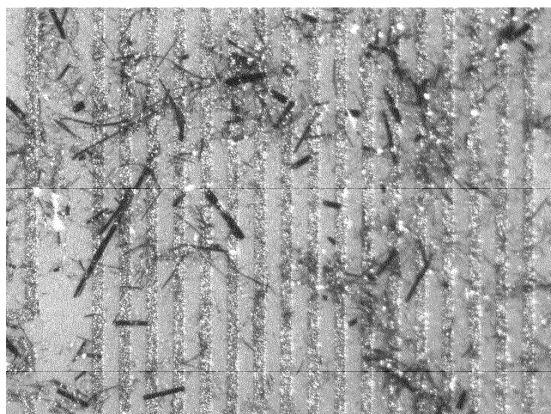


(a)

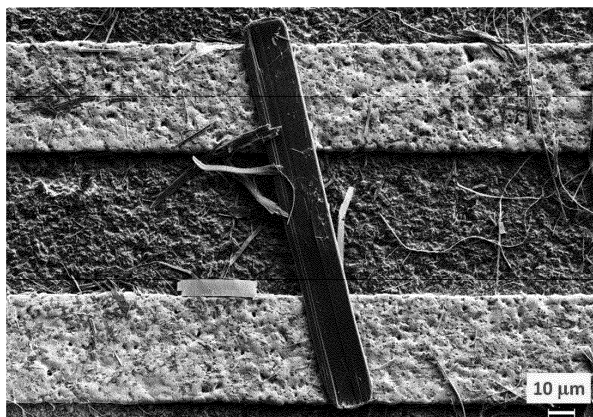


(б)

Фиг. 1

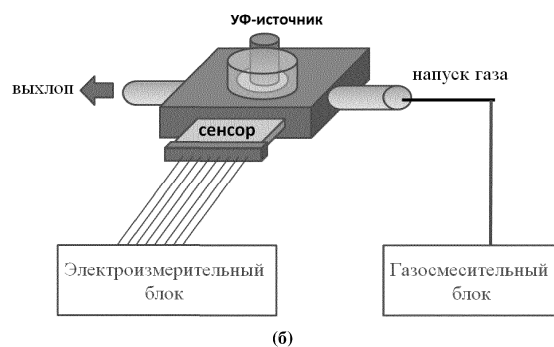
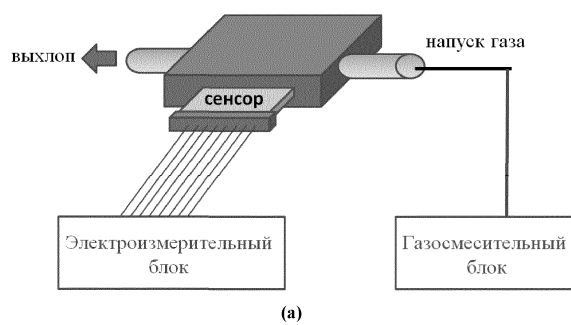


(a)

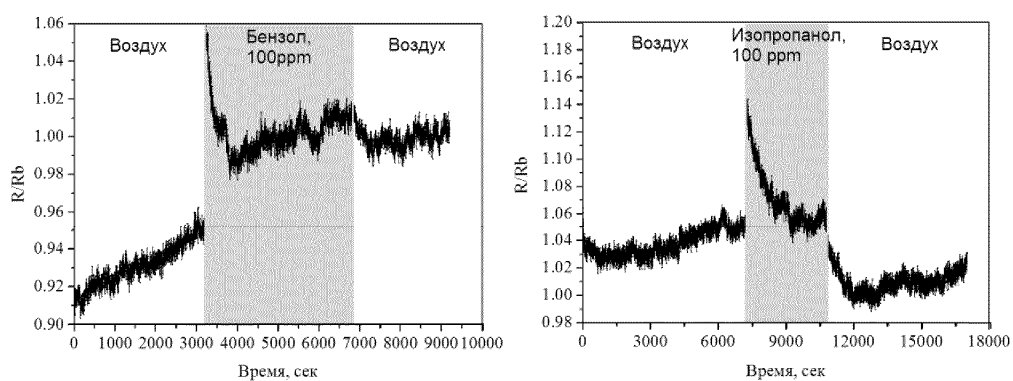


(б)

Фиг. 2



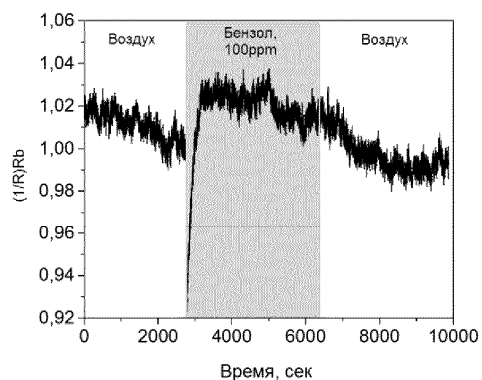
Фиг. 3



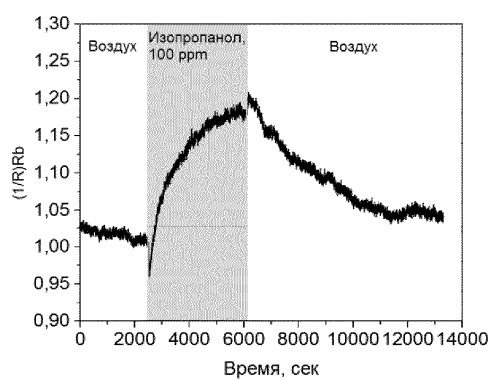
(a)

(б)

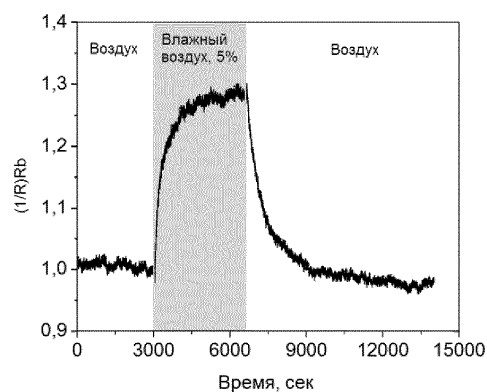
Фиг. 4



(a)

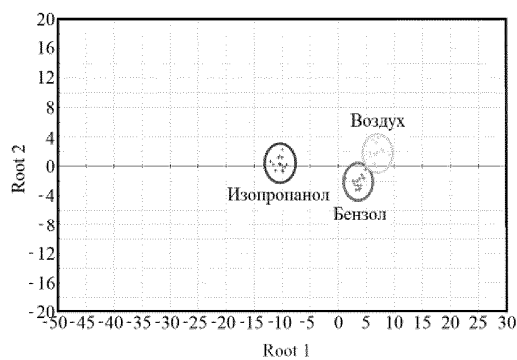


(б)

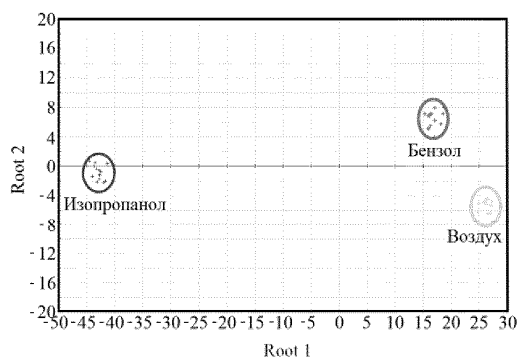


(в)

Фиг. 5



(a)



(б)

Фиг. 6

