



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00950**

(22) Data de depozit: **02/12/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. 5/2016

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;**
- **MGM STAR CONSTRUCT S.R.L., STR.PÂNCOTA NR.7, BL.13, SC.1, AP.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SOCIETATEA COMERCIALĂ PENTRU CERCETARE, PROIECTARE ȘI PRODUCȚIE DE ECHIPAMENTE ȘI INSTALAȚII DE AUTOMATIZARE -IPA S.A., CALEA FLOREASCA NR.169, CORP P1, ET.4, CAM.1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SITEX 45 S.R.L., STR.GHICA TEI NR.114, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **SOBETKII ARCADIE, STR. CREMENITA NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **VIȘAN MIHAI, STR. PANCOTA NR. 7, BL. 13, SC. 1, ET. 6, AP. 19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PITICESCU ROXANA MIOARA, ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21, SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **RUȘTI CRISTINA FLORENTINA, STR. MARIUS EMANOIL BUTEICA 8, BL. 62, AP. 37, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **MOTOC ADRIAN MIHAIL, STR. PAȘCANI NR.9, BL.TD35, SC.A, ET.10, AP.64, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IONICĂ MARCEL, CALEA BUCUREȘTI NR. 127, BL. N1, ET. 1, AP. 5, CRAIOVA, DJ, RO;**
- **ULIERU DUMITRU, BD.GHICA TEI NR.114, BL.40, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- C. E. SIMION, A. SACKMANN, V. S. TEODORESCU, C. F. RUȘTI, R. M. PITICESCU ȘI A. STĂNOIU, "TUNED SENSITIVITY TOWARDS H₂S AND NH₃ WITH Cu DEPED BARIUM STRONTIUM TITANATE MATERIALS", AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, 2014; NOBORU ICHINOSE AND TAKASHI OGIWARA, "PREPARATION AND PROPERTIES OF (Ba, Sr)TiO₃ THIN FILMS BY RF MAGNETRON SPUTTERING", JPN. J. APPL. PHYS. VOL. 32, 1993; TSUYOSHI HORIKAWA, NOBORU MIKAMI, TETSURO MAKITA, JUNJI TANIMURA, MASAYUKI KATAOKA, KAZUNAO SATO AND MASAHIRO NUNOSHITA, "DIELECTRIC PROPERTIES OF (Ba, Sr)TiO₃ THIN FILMS DEPOSITED BY RF SPUTTERING", NR. 9B, VOL. 32, 1993**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A FILMELOR SUBȚIRI
DIN TITANAT DE BARIU ȘI STRONȚIU DOPAT
CU CUPRU PRIN METODA RF-SPUTTERING**



RO 131119 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor nanostructurate din titanat de
bariu și stronțiu (BST) dopat cu cupru pe substraturi de alumina cu interdigiti de platina, având
3 potențiale aplicații în domeniul senzorilor de gaze.

Este cunoscut faptul că introducerea unor cantități mici de ioni metalici cu rol de dopanți
5 poate modifica proprietățile feroelectrice a BST. Dopanți ca Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} ,
 Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} sau Sc^{3+} care ocupă poziția B a structurii perovskitice ABO_3 pot
7 reduce pierderile dielectrice [**Sheng-Xiang Wang, Ming-Sen Guo, Tao Liu, Shi-shang Guo, Mei-Ya Li, Xing-Zhong Zhao, Effect of K-doping on the dielectric and tunable properties of $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering, Journal Crystal Growth 306 (2007) 22-26**].

11 Materialele din BST dopat cu ioni Cu^{2+} sub formă de filme groase a fost propus pentru
utilizare în detecția selectivă a gazelor în condiții de atmosferă cu umiditate normală la
13 temperaturi de 200°C . Filmele groase din BST dopat cu 5 mol % Cu permit detecția selectivă
a H_2S , iar filmele groase din BST dopat cu 0,1 mol % Cu permit detecția selectivă a NH_3 [**C. E. Simion, A. Sackmann, V. S. Teodorescu, C. F. Ruști, R. M. Piticescu, A. Stănoiu, Tuned Sensitivity Towards H_2S and NH_3 with Cu Doped Barium Strontium Titanate Materials, Electroceramics XIV Conference, Volume 1627, pp. 92-97 (2014)**].

19 Principalele probleme legate de utilizarea filmelor groase sunt legate de valorile ridicate
ale rezistenței electrice a filmului, fiind necesară încălzirea substratului în timpul funcționării și
utilizarea unor sisteme speciale de amplificare a curentului.

21 Utilizarea filmelor subțiri elimină aceste dezavantaje, iar sistemul de încapsulare al
senzorilor permite miniaturizarea.

23 Depuneri de filme subțiri ale materialelor cu structură perovskitică pe bază de BST s-au
realizat prin diverse metode menționate în literatura de specialitate: metode chimice din stare
25 de vapori (CVD), utilizând precursori metalo-organici, procese de tip sol-gel, depuneri laser
pulsatoriu (PLD), depuneri prin ablație laser sau pulverizare în radio frecvență (RF-Sputtering).
27 Depunerea BST prin RF-Sputtering este o metodă versatilă care permite transferul moleculelor
ceramice din materialul de depus pe substrat, menținând structura cristalină, nu produce gaze
29 toxice și pot fi depuse filme subțiri pe substraturi de diferite dimensiuni. Materialul care se
depune se utilizează sub formă de ținte ceramice sinterizate de BST [**Guisheng Zhu, Zupei Yang, Huarui Xu, The properties of $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ thin film prepared by RF magnetron sputtering from powder target, Vacuum 86 (2012) 1883-1885**].

33 După datele noastre, nu se cunoaște nicio mențiune privind obținerea de filme subțiri
din BST dopat cu ioni de Cu^{2+} . Conform **K. Venkata Saravanan, K. Sudheendran, M. Ghanashyam Krishna, K.C. James Raju, Anil K. Bhatnagar, Effect of process parameters and post deposition annealing on the optical, structural and microwave dielectric properties of RF magnetron sputtered $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ thin films, Vacuum 81, (2006), 307-316**, pulberile de carbonat de bariu, carbonat de stronțiu și pulberea de dioxid de titan au fost
39 amestecate și calcinate la 1000°C timp de 10 h, apoi au fost măcinate. Pulberea astfel obținută
a fost presată sub formă de discuri cu diametrul de 2 inch și sinterizate timp de 2 h la o
41 temperatură de 1400°C .

În **CN 1448368**, se prezintă o tehnologie de obținere a țintelor ceramice pe bază de
43 BST. Soluțiile apoase de tetraclorură de titan, clorură de stronțiu, clorură de bariu și acid oxalic
la pH controlat cu obținerea de oxalat de complex de stronțiu, bariu și titan. Acest precipitat este
45 spălat, filtrat și tratat termic pentru a forma pulberea de titanat de bariu și stronțiu prin măcinare,
presinterizare, re-măcinare, presare în presă hidraulică, rezultând o țintă de BST care a fost
47 utilizată apoi la depunerea de filme subțiri prin RF-Sputtering.

RO 131119 B1

Principalul dezavantaj al acestor procese este legat de dificultatea de a obține filme nanostructurate pe bază de BST dopat cu ioni de cupru. 1

Prezenta invenție elimină dezavantajele menționate mai sus prin utilizarea unui procedeu de depunere RF sputtering care permite obținerea de filme cu grosimi controlate cuprinse în domeniul 100...400 nm din BST dopat cu 0,1...5% Cu, utilizând ținte sinterizate din pulberi nanostructurate de BST dopat sintetizate hidrotermal, pe substraturi planare pe bază de alumină prevăzute cu electrozi interdigiți cu rolul de conductori metalici. 3 5 7

Tabelul prezintă variația rezistenței electrice a filmului de BST dopat cu 5% Cu pe substratul pe bază de alumină în funcție de grosimea filmului depus: 9

Variația rezistenței electrice (R) și capacitatea (Cp la diferite frecvențe) a filmului de BST dopat cu 5% Cu pe substrat pe bază de alumină prin impedance-metrie 11

Timp de depunere, min	60	180	13
Grosime film (SEM în secțiune, nm)	116	386	
R (ohm)	556	496	15
Cp (f = 100 kHz) (nF)	0,04	0,04	
Cp (f = 10 kHz) (nF)	2,4	2,6	17
Cp (f = 10kHz) (nF)	2,44	2,5	

Figurile atașate reprezintă: 19

- fig. 1, analiza topografică prin microscopie de forță atomică a filmelor de BST dopat cu 5% Cu depuse pe substrat de alumină cu interdigiți de Cr; 21

- fig. 2, analiza prin microscopie electronică de baleiaj în secțiune a filmelor de BST dopat cu 5% Cu depuse pe substrat de alumină cu interdigiți de Pt. 23

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției fără ca acesta să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus: 25

Exemplu

 27

Pulberi de BST dopat cu 5% Cu au fost sintetizate hidrotermal timp de 2 h la 200°C și 40 atm, conform procedurii descrise în **C. E. Simion, A. Sackmann, V. S. Teodorescu, C. F. Ruști, R. M. Piticescu, A. Stănoiu, Tuned Sensitivity Towards H₂S and NH₃ with Cu Doped Barium Strontium Titanate Materials, Electroceramics XIV Conference, Volume 1627, pp. 92-97 (2014)**. Conform analizei chimice spectrale prin metoda ICP-OES, pulberea conține: 4,65 Ba; 21,8% Ti; 8,22% Sr; 1,68% Cu și O₂ până la 100%. 29 31 33

Pulberea de BST dopat astfel obținută a fost liată cu 4% alcool polivinilic (APV) și 1% PEG 4000, prin amestecare mecanică sub agitare cu o soluție apoasă conținând 50 g/L APV. Pulberea liată a fost uscată la 110°C prin încălzire în curent de aer într-o etuvă, timp de 8 h. Pulberea liată a fost apoi introdusă într-o matriță metalică cu miez din carbură de wolfram, având diametrul interior calibrat de 2 inch. Presarea s-a realizat cu ajutorul unei prese hidraulice la o forță de presare de 4 t/cm². Ținta presată a fost extrasă din matriță și introdusă într-un cuptor cameră, funcționând în atmosferă obișnuită. Ținta a fost încălzită cu o viteză controlată de 3...5°C/min până la 1200°C și menținută în palier timp de 60 min pentru sinterizare, apoi răcită la temperatura camerei în cuptor, cu o viteză de răcire de 100°C/min. 35 37 39 41

Ținta sinterizată a fost lipită pe un suport răcit din cupru, utilizând un adeziv conductor termic și electric epoxidic comercial tip EPO.TEC E4110 pentru asigurarea transferului termic și a păstrării integrității acestora, apoi au fost introduse în sistemul RF sputtering format dintr-o 43 45

RO 131119 B1

1 incintă din oțel inox, o sursă magnetron, o sursă de alimentare de 300 W și o instalație de vid.
3 Substraturile ceramice din alumina pe care au fost depuși interdigiți din Cr și, respectiv, din Pt
5 au fost montate în partea superioară a incintei pe un sistem carusel. Condițiile de lucru la
7 depunerea filmelor de BST dopat cu 5% Cu au fost următoarele: vid inițial 10^{-3} Pa, presiunea
9 parțială a Ar introdus în incintă 1...4 Pa, puterea de lucru a sursei 70 W, viteza de rotație a
11 caruselului 20 rpm, durata procesului de depunere 180 min. După terminarea operației, incinta
13 a fost devidată și substraturile pe care a fost depus BST dopat cu 5% Cu au fost desprinse și
caracterizate pentru determinarea grosimii filmului depus prin microscopie de forță atomică.
Măsurătorile au evidențiat că grosimea medie a filmului de BST dopat cu 5% Cu pe substrat de
aluminu cu interdigiți de Cr a fost de 157 nm, iar grosimea medie a filmului de BST dopat cu
5% Cu depus pe substrat de Al cu interdigiți de Pt este de 3,95 μm , în funcție de morfologia și
rugozitatea electrozilor interdigiți. Caracterizarea electrică prin măsurători de impedanță
evidențiază că valorile rezistenței electrice a filmelor de BST dopat cu 5% Cu sunt de ordinul
500...550 ohm.

RO 131119 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a filmelor subțiri nanocristaline pe bază de titanat de bariu și
stronțiu dopat cu 0,1...5% Cu pe substraturi planare pe bază de alumină prevăzute cu electrozi
interdigitali din Cr sau Pt, pentru utilizări în domeniul senzorilor de gaze miniaturizați de gaze
toxice, de exemplu, amoniac, hidrogen sulfurat, **caracterizat prin aceea că** utilizează ținte
sinterizate din pulberi de BST dopat sintetizate hidrotermal pentru depunerea filmelor prin
pulverizare în radio-frecvență, la un vid inițial de 10^{-3} Pa, o presiune parțială a Ar introdus în
incintă de 1...4 Pa, o putere de lucru a sursei 70 W, o viteză de rotație a caruselului pe care se
află substraturile de 20 rpm, durata procesului de depunere fiind de 180 min, cu obținerea de
filme nanostructurate cu grosimea de 100...400 nm și rezistența electrică de 500...550 ohm. 11

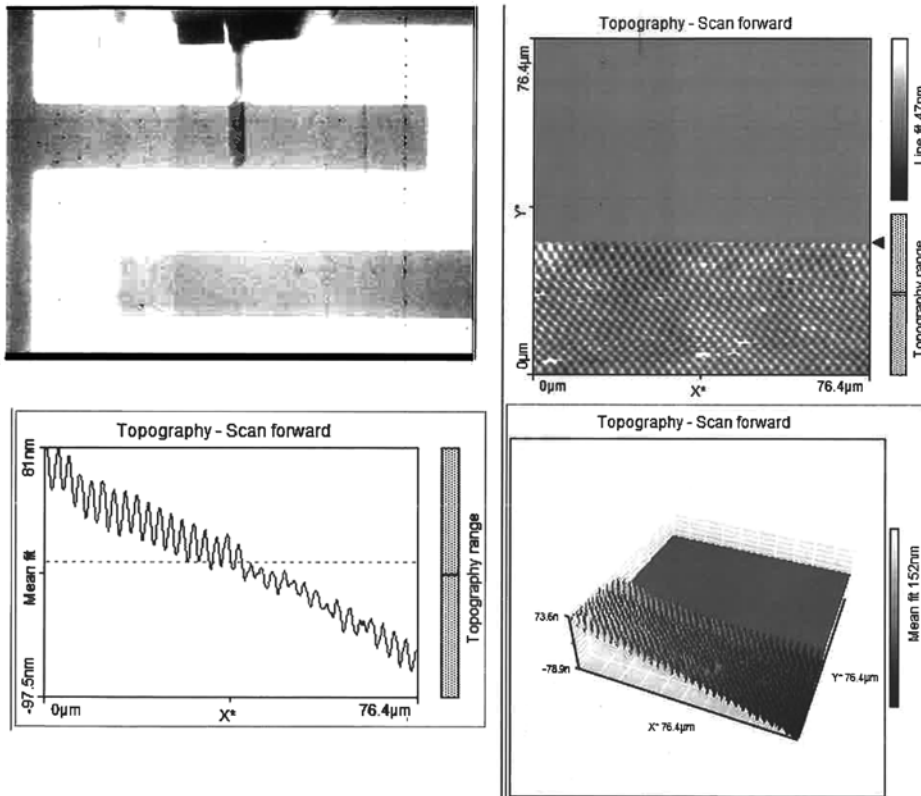


Fig. 1



Fig. 2

