



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUINȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO

(72) Inventatori:

• SOBETKII ARCADIE, STR. CREMENITA
NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• VIŞAN MIHAI, STR. PANCOTA NR. 7,
BL. 13, SC. 1, ET. 6, AP. 19, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;

• PITICESCU ROXANA MIOARA,
ŞOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,
SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RUŞTI CRISTINA FLORENTINA,
STR. MARIUS EMANOIL BUTEICA 8,
BL. 62, AP. 37, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MOTOC ADRIAN MIHAIL, STR. PAŞCANI
NR.9, BL.TD35, SC.A, ET.10, AP.64,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• IONICA 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un 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 aluminiu, prevăzute cu electrozi interdigitați din Cr sau Pt, pentru utilizări în domeniul senzorilor miniaturizați de gaze toxice, cum sunt amoniacul și hidrogenul sulfurat. Procedeul conform inventiei utilizeazăținte sinterizate din pulberi de titanat de Ba și Sr dopat, sinterizate hidrotermal, iar depunerea filmelor se realizează prin ablație laser sau pulverizare în radio frecvență RF - Sputtering la un vid inițial de 10^{-3} Pa, cu introducerea de Ar în incintă la o presiune parțială cuprinsă în intervalul 1...4 Pa, puterea de lucru a sursei fiind de 70 W, viteza de rotație a caruselului pe care se află substraturile este de 20 rot/min, cu o durată a procesului de depunere de 180 min, obținându-se în final filme nanostructurate, cu grosimea de 100...400 nm și rezistență electrică ce este cuprinsă în intervalul 500...550 Ω .

Revendicări: 1

Figuri: 2

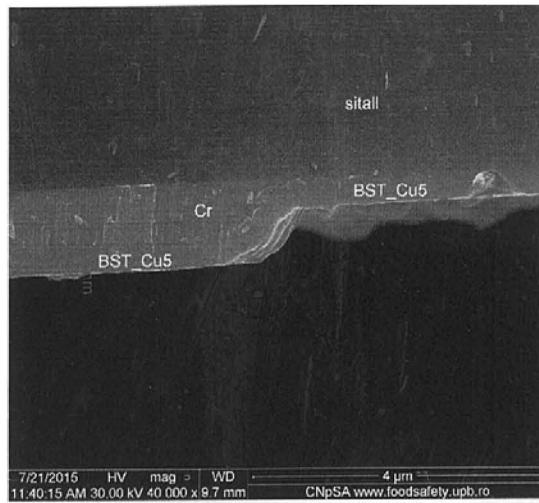
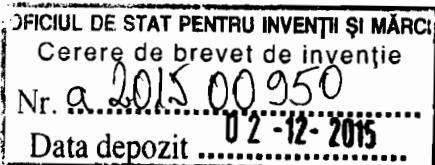


Fig. 2

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



RO 131119 A0



Procedeu de obținere a filmelor subțiri din titanat de bariu și stronțiu dopat cu cupru prin metoda RF-Sputtering

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 interdigiți de platina, având potențiale aplicatii în domeniul senzorilor de gaze.

Este cunoscut faptul că introducerea unor cantități mici de ioni metalici cu rol de dopanți 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 reduce pierderile dielectrice [1].

Materialele din BST dopat cu ioni Cu^{2+} sub forma de filme groase a fost propus pentru utilizare în detectia selectivă a gazelor în condiții de atmosferă cu umiditate normală la temperaturi de 200°C . Filmele groase din BST dopat cu 5 mol % Cu permit detectia selectivă a H_2S iar filmele groase din BST dopat cu 0,1 mol % Cu permit detectia selectivă a NH_3 [2].

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.

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

Depunerile 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 de vaporii (CVD) utilizând precursori metalo-organici, procese de tip sol-gel, depunerile laser pulsatorie (PLD), depunerile prin ablație laser sau pulverizare în radio frecvență (RF-Sputtering). 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 toxice, pot fi depuse filme subțiri pe substraturi de diferite dimensiuni. Materialul care se depune se utilizează sub formă de ținte ceramice sinterizate de BST [3].

0-2015--00950-
02-12-2015

După datele noastre nu se cunoaște nici o mențiune privind obținerea de filme subțiri din BST dopat cu ioni de Cu²⁺. Conform [4], pulberile de carbonat de bariu, carbonat de stronțiu și pulberea de dioxid de titan au fost amestecate și calcinate la 1000°C timp de 10 ore, apoi au fost măcinate. Pulberea astfel obținută a fost presată sub formă de discuri cu diametrul de 2 inch și sinterizată timp de 2 ore la o temperatură de 1400°C.

În [5] se prezintă o tehnologie de obținere a țintelor ceramice pe bază de BST. Soluțiile apoase de tetrachlorură 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 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 apoi a fost utilizată la depunerea de filme subțiri prin RF-Sputtering.

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

Prezenta inventie 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 sinterizare din pulberi nanostructurate de BST dopat sintetizate hidrotermal, pe substraturi planare pe bază de aluminiu prevăzute cu electrozi interdigitali cu rolul de conductori metalici.

Tabelul 1 prezintă variația rezistenței electrice a filmului de BST dopat cu 5% Cu pe substratul pe bază de aluminiu funcție de grosimea filmului depus.

Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 prezintă analiza topografică prin microscopie de forță atomică a filmelor de BST dopat cu 5% Cu depuse pe substrat de aluminiu cu interdigitali de Cr

Figura 2 prezintă analiza prin microscopie electronică de baleaj în secțiune a filmelor de BST dopat cu 5% Cu depuse pe substrat de aluminiu cu interdigitali de Pt

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a inventiei fără ca acesta să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.

Exemplul 1.

Pulberi de BST dopat cu 5% Cu au fost sintetizate hidrotermal timp de 2 ore la 200 °C și 40 atm., conform procedurii descrisă în [2]. Conform analizei chimice spectrale prin metoda ICP-OES, pulberea conține 4,65 Ba; 21,8% Ti; 8,22% Sr; 1,68% Cu și O₂ pâna la 100%.

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 50g/L APV. Pulberea liată a fost uscată la 110°C prin încălzire în curent de aer într-o etuvă timp de 8 ore. Pulberea liată a fost apoi introdusă într-o matriță metalică cu miez din carbură de wolfram, având diametrul interior calibrat de 2 inches. 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 100C/min.

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

Bibliografie

1. 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 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering, Journal Crystal Growth 306 (2007) 22–26
2. C. E. Simion, A. Sackmann, V. S. Teodorescu, C.F. Ruști,R.M. Piticescu, A. Stanoiu, Tuned Sensitivity Towards H₂S and NH₃ with Cu Doped Barium Strontium Titanate Materials, Electroceramics XIV Conference, Volume 1627, p.92-97 (2014)
3. Guisheng Zhu, Zupei Yang , Huarui Xu, The properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film prepared by RF magnetron sputtering from powder target, Vacuum 86 (2012) 1883e1885
4. 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 (Ba_{0.5},Sr_{0.5})TiO₃ thin films, Vacuum 81 (2006) 307–316
5. Patent CN1448368 (A)-2003-10-15

2015 - 00950 -
02-12-2015

3

Tabelul 1. Variația rezistenței electrice (R) și capacitatea (Cp la diferite frecvențe) a filmului de BST dopat cu 5% Cu pe substrat pe bază de aluminiu prin impedance-metrie

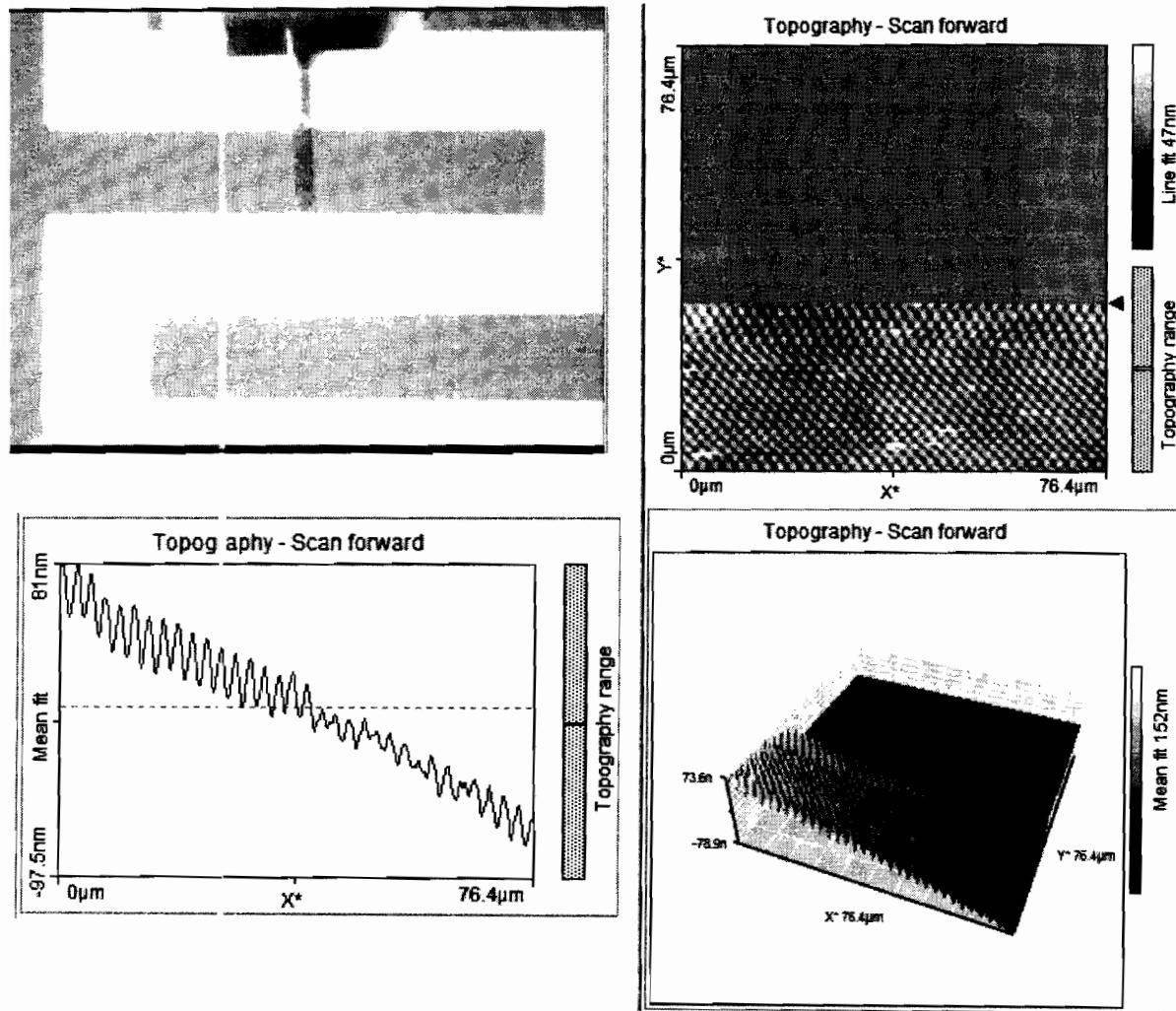
Temp de depunere, min	60	180
Grosime film (SEM în secțiune, nm)	116	386
R (ohm)	556	496
Cp (f = 100 kHz) (nF)	0,04	0,04
Cp (f = 10 kHz) (nF)	2,4	2,6
Cp (f = 10kHz) (nF)	2,44	2,5

A - 2 0 1 5 - - 0 0 9 5 0 -
0 2 -12- 2015

Revendicări:

1. Procedeu de obținere a filmelor subțiri nanocristaline pe bază de titanat de bariu și stronțiu (BST) dopat cu 0,1-5% Cu pe substraturi planare pe bază de aluminiu prevăzute cu electrozi interdigitali din Cr sau Pt, pentru utilizări în domeniul senzorilor de gaze miniaturizați de gaze toxice (amoniac, hidrogen sulfurat), caracterizat prin aceea că utilizează ținte sinterizate din pulberi de BST dopat sintetizate hidrotermal pentru depunerea filmelor prin RF sputtering la un vid inițial de 10^{-3} Pa, presiunea parțială a Ar introdus în incintă 1-4 Pa, puterea de lucru a sursei 70 W, viteza de rotație a caruselului pe care se află susbtraturile de 20 rpm, durata procesului de depunere 180 min., cu obținerea de filme nanostructurate cu grosimea de 100-400 nm și rezistență electrică de 500-550 ohmi.

Figura 1. Analiza topografică prin microscopie de forță atomică a filmelor de BST dopat cu 5% Cu depuse pe substrat de aluminiu cu intedigiți de Cr



a - 2015 - 00950 -
02-12-2015

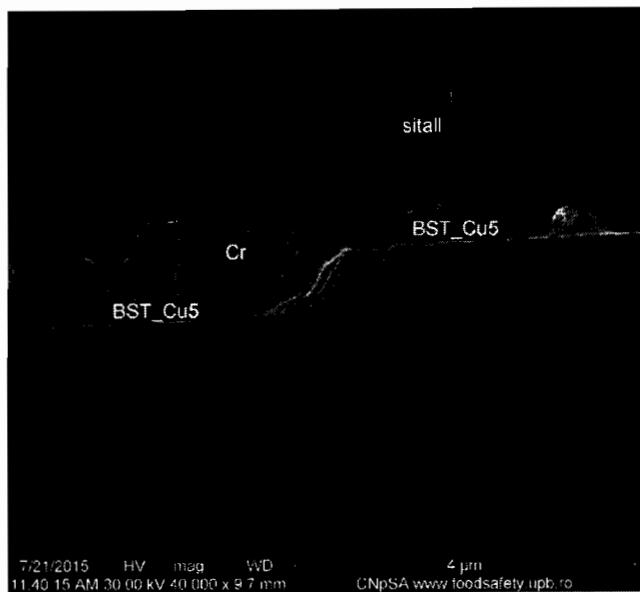


Figura 2. Analiza prin microscopie electronică de baleaj a filmelor de BST dopat cu 5% Cu depuse pe substrat de aluminiu cu intedigiți de Cr.