



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00813

(22) Data de depozit: 11/11/2015

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. 5/2017

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RM.VÂLCEA, STR.UZINEI NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• ENACHE STANICA, STR. FORJEI NR. 4,
BL. 26, AP.2, BRAȘOV, BV, RO;
• ION-EBRASU DANIELA,
STR. OSTROVENI NR. 50,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• RIZOIU ALEXANDRU,
STR. HENRI COANDA NR. 24, BL. R12,
SC. B, AP. 5, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA,
VL, RO;
• STANCIU VASILE,
STR.CALEA LUI TRAIAN NR.135, BL.N2,
SC.A, ET.3, AP.9, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO;
• STEFANESCU IOAN,
BD. NICOLAE BĂLCESCU NR. 4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) SENZOR DE UMIDITATE ULTRASUBȚIRE DE Nb-NbO
CU CARACTERISTICA DE DETECȚIE REGENERATIVĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor de umiditate. Procedeu conform invenției constă în aceea că pe un substrat izolator electric este depus, prin metoda de pulverizare în plasmă, un strat de maximum 30 nm Nb în atmosferă de Ar, la o presiune de 12 mbar și o putere de 350 W, rezultând

filme subțiri nanostructurate de Nb-NbO cu sensibilitate de cel puțin 7,7% în urma expunerii la medii umede, la tensiuni aplicate de 2 V și 3 V, corespunzătoare unui curent electric de 0,015 A, respectiv, 0,013 A.

Revendicări: 2

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).



Senzor de umiditate ultrasubțire de Nb-NbO cu caracteristica de detectie regenerativa

Descriere

Elementul niobiu (Nb) prezinta proprietati fizice speciale datorita valentei sale, care poate lua valori cuprinse intre I si V. Prin urmare, Nb poate forma oxizi cu diferite stoichiometrii, cum ar fi NbO, NbO₂ sau Nb₂O₅. Dintre toti oxizii elementului Nb, Nb₂O₅ este cel mai stabil din punct de vedere chimic, fiind un semiconductor cu un gap optic cuprins intre 2.8eV si 3.9eV [1].

Nb₂O₅ este o stare nativa a elementului Nb, in sensul ca aceasta se regaseste la suprafata acestuia. Spre exemplu, nanoparticule comensurate de Nb cu dimensiuni mai mari de 15nm se prezinta din acest motiv ca o structura de tip core-shell, in care nucleul de Nb este inconjurat de un strat superficial de oxid (i.e., Nb₂O₅) de grosime nu mai mare de 2-5 nm [2]. Stratul superficial de oxid este amorf si rezistent la coroziune.

Structura electronica a atomilor de Nb in Nb₂O₅ este 4d⁰, in care toti electronii din banda 4d-Nb sunt transferati in banda oxigenului 2p-O [3]. Mici deficiente de oxigen rezulta in cresterea conductivitatii electrice, conferind un puternic caracter semiconductor de tip n, de la 3×10⁻⁶ S/cm pentru stoichiometric Nb₂O₅ la 3×10³ S/cm for Nb₂O_{2.489}, la temperatura camerei [4]. Pentru tehnologia detectiei de gaze si/sau umiditate este esential ca banda de valenta a semiconductorului oxidic sa fie de tip d si, in plus, sa fie complet libera (i.e., d⁰) sau complet ocupata (i.e., d¹⁰).

Elementele de detectie a umiditatii (senzori de umiditate) sunt in mare masura bazate pe materiale oxidice in geometria de film subtire, depuse co-planar impreuna cu contactele electrice pe un substrat izolator electric [5], [6]. De cele mai multe ori, tehnologia fabricarii senzorilor implica procedee complicate de fabricare [7], [8] pentru integrarea fiecărei componente a senzorului in parte: poarta de drenare, contacte electrice, componenta activa (senzitiva).

[Handwritten signatures]



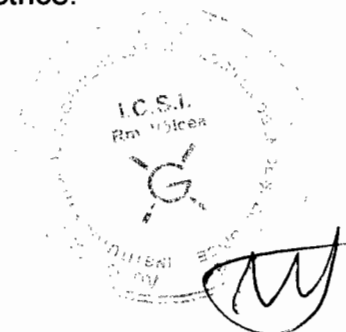
[Handwritten signature]

In prezenta cerere de brevet, pornind pe proprietatile specifice ale elementului Nb descrise anterior, se propune o alternativa eleganta de a fabrica senzori de umiditate, fara a implica pasi intermediari de activare a stratului oxidic superficial (de suprafata) activ, fie prin oxidare in timpul procesului de fabricare fie in atmosfera controlata, la temperaturi ridicate. Aceasta se bazeaza pe evaporarea unui strat subtire de Nb (film subtire activ) de grosime nu mai mare de 30 nm, cu ajutorul metodei de pulverizare in plasma (dc), pe suprafata unui substrat izolator (e.g., sticla). In comparatie cu tehnicile uzuale de fabricare a materialelor oxidice, metoda de preparare invocata de autori prezinta mai multe avantaje, printre care:

- controlul cu mare precizie a cantitatii de Nb evaporate prin monitorizarea grosimii filmului subtire depus in timpul evaporarii;
- controlul morfologiei filmului subtire depus prin alegerea presiunii de lucru a gazului inert folosit (e.g., Ar), dimensiunea medie a domeniilor cristaline fiind in directa relatie cu presiunea din camera de depunere;
- obtinerea de straturi subtiri de Nb-NbO cu proprietati specifice - gap optic de ~ 2.83 eV si rezistivitate electrica de cca. $236 \mu\Omega\text{cm}$ la temperatura camerei, ceea ce poate fiinteles numai in contextul unei morfologii de tip core-shell, descrisa anterior. Mai multe detalii asupra proprietatilor fizico-chimice a filmelor subtiri de Nb-NbO obtinute prin metoda pulverizarii in plasma de Ar pot fi gasite in Ref. [9].

Pentru prezenta propunere de brevet, autorii au ales un film subtire de 30 nm depus in conditii date de presiune de Ar (i.e., 12mbar) si putere (i.e., 350W). Filmul subtire evaporat este apoi taiat astfel conform unei geometrii liniare prestabilite pentru facilita masuratorile de rezistenta electrica cu ajutorul unui multimetru. Pentru aceasta, patru contacte electrice echidistante sunt efectuate pe suprafata stratului activ cu ajutorul unei paste conductoare de argint, iar rezistenta electrica este masurata conform metodei van der Pauw [10], pentru dispunerea liniara a contactelor electrice.

SB

110

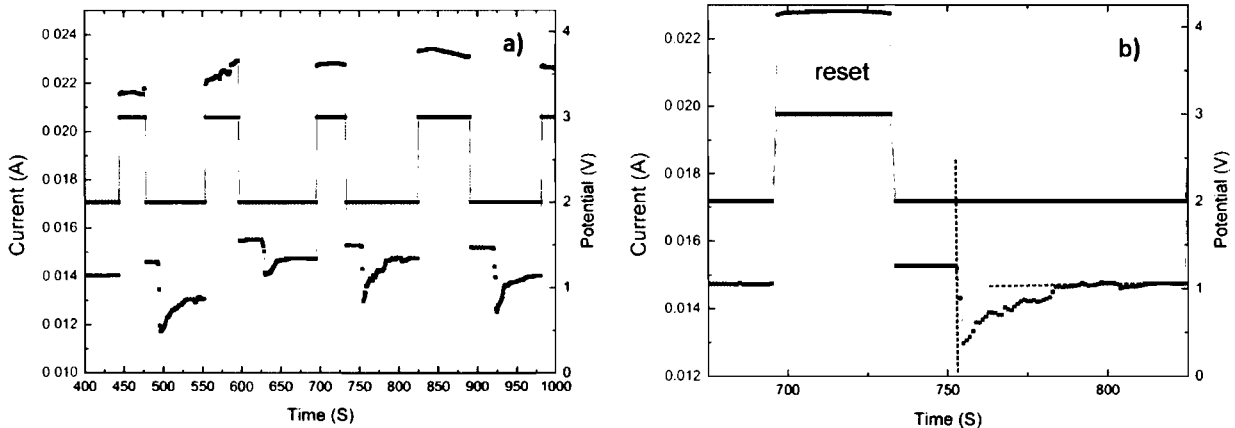


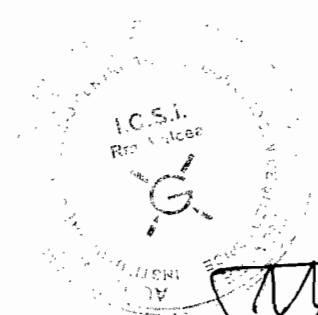
Figura 1: Caracteristica curent-tensiune pentru un senzor de umiditate bazat pe un film subtire de Nb-NbO, in geometria coplanara de dispunere a contactelor electrice. In a), se demonstreaza caracterul repetitiv al efectului in urma resetarii detectorului de umiditate prin aplicarea unui potential de lucru de 3V, ilustrat in b).

In Fig. 1 este prezentata caracteristica senzorului de umiditate bazat pe un film subtire de Nb-NbO, in geometria de masrutat mentionata anterior. In a), la timpul $t = 400$ secunde, se aplica un potential de lucru de +2.0V iar curentul electric este masurat. Valoarea acestuia (i.e., 0.014 A) denota valoarea $2.0V/0.014A = 142.86 \Omega$. La timpul 450 secunde, senzorul este resetat, prin aplicarea unui potential de lucru de 3.0V, curentul electric masurat fiind de ~ 0.021 A. Aceste valori corespund unei rezistente electrice $3.0V/0.021A = 142.86 \Omega$. Aceste rezultate indica caracterul pur ohmic al regimului de lucru ales. Acest aspect este ilustrat in Fig. 1b), in domeniul temporal cuprins intre 675 secunde si 750 secunde.

In Fig. 1b), la momentul de timp ~ 750 secunde, senzorul este expus unui mediu umed (cu o umiditate arbitrara, cu o valoare cuprinsa intre 45% si 65% - 0% fiind complet uscat si 100% complet umed) la temperatura camerei, potentialul de lucru fiind de 2 V. Ca urmare, valoarea curentului electric scade abrupt in mai putin de 10 secunde, de la valoarea ~ 0.015 A la valoarea ~ 0.013 A, ceea ce corespunde unei cresteri a rezistentei electrice cu $\sim 7.7\%$, de la valoarea 142.86Ω (i.e., la 0.015 A) la valoarea 153.85Ω . Dupa intreruperea expunerii la mediul umed (i.e., in Fig. 1 b), la timpi mai mari de 760 secunde, Curentul electric creste gradual, valoarea initiala a acestuia recuperandu-se

aproape integral (i.e., pentru timpi mai mari de 780 secunde), valoarea finala a curentului fiind un pic mai mare de 0.014 A si mai mica de 0.015 A. Pentru a reinitia senzorul la conditiile initiale de lucru, se aplica un potential de 3V (i.e., ca in Fig. 1 a) pentru o perioada scurta de timp (i.e., nu mai mare de) secunde, denota curbele de curent-tensiune similare din Fig. 1 a) obtinute ulterior. Procesul este repetitiv si dependent de valoarea umiditatii mediului de expunere a senzorului de Nb-NbO.

SB
MA



MA

MA

REVEDICARI

1. Filme subtiri nanostructurate de Nb-NbO cu grosimi nu mai mari de 30 nm depuse prin metoda pulverizarii in plasma prezinta senzitivitate de cel putin 7.7% in urma expunerii la medii umede la tensiuni aplicate cuprinse intre 2.0 V si 3.0 V, corespunzatoare unui curent electric cuprins intre 0.015 A si 0.013 A, respectiv;

2. Proprietatile fizico-chimice initiale ale senzorului de umiditate pot fi resetate de un numar indefinit de ori prin aplicarea unui potential de lucru de cel putin un volt (i.e., 3.0V) peste potentialul de lucru (i.e., 2.0V);

80
[Handwritten signature]



[Handwritten signature]