



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00468**

(22) Data de depozit: **26/06/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2019 BOPI nr. **12/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ANDREI ANDREEA CARMEN,
STR.PANSELELOR, NR.1, BL.88, ET.1,
AP.18, MĂGURELE, IF, RO;**

• **SCARISOREANU NICU DOINEL,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;**
• **ION VALENTIN, STR.FIZICIENILOR 19,
BL.M2, SC.A, ET.1, AP.5, MĂGURELE, IF,
RO;**
• **DINESCU MARIA, STR. BÂRCA NR.17,
BL.M8, SC.A, ET.2, AP.17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUMITRESCU NICOLETA LUMINIȚA,
STR.MIHAIL SEBASTIAN, NR.21, BL.S12,
SC.2, ET.3, AP.34, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **METODĂ DE OBTINERE DE SENZORI CU ACTIVITATE
PIROELECTRICĂ DIN MATERIALE ECOLOGICE PE BAZĂ
DE TITANAT DE BARIU DOPAT**

(57) Rezumat:

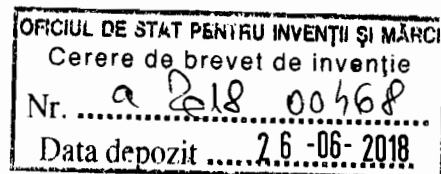
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor senzori cu activitate pirotehnică, utilizați ca senzori de infraroșu și senzori de temperatură. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că, într-o incintă de depunere, prin tehnica de albație laser pulsată, la temperatura de 650...700°C, se depune un material pe bază de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ dopat cu 6% BaTiO_3 pe un

substrat de SrTiO_3 , rezultând senzori sub formă de film subțire, având grosimi de 340...370 nm și un coeficient pirotehnic de $1,71 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ la temperatura de 40°C și $2,85 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ la temperatura de 80°C.

Revendicări: 4
Figuri: 5



Descrierea invenției



Prezenta invenție se referă la o metoda de obtinere de senzori cu activitate piroelectrică din materiale ecologice piezoelectrice pe baza de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ dopat cu 6% BaTiO_3 . În configurarea unui astfel de senzor au fost utilizate straturi subțiri epitaxiale de NBT-6BT/STO obținute folosind tehnica de depunere laser pulsată (PLD).

Această metoda implică interacția fasciculului provenit de la o sursă laser cu materialul unei ținte, producându-se o plasmă în vaporii materialului. Plasma expandează în incinta de depunere, speciile ajungând pe un substrat unde se depun sub forma unui film subțire.

Senzorii piroelectrici alcătuiți din filme subțiri au multiple avantaje cum ar fi funcționare la temperatura camerei, viteza, costuri de sistem mai mici, portabilitate și un răspuns spectral larg cu sensibilitate ridicată. Senzorii de tip piroelectric au un strat piroelectric între doi electrozi, care sunt construiți pe structuri sau substraturi izolate termic pentru a reduce pierderile de căldură. Principiul senzorilor piroelectrici din filme subțiri se bazează pe efectul piroelectric, și anume conversia ratelor de transfer de căldură la semnalul electric corespunzător.

Scopul acestei invenții este de a dezvolta o metoda de producere a unui senzor ecologic de detectare piroelectrică, la temperatura camerei, prin integrarea filmelor subțiri ecologice de NBT-6BT obținute prin depunere laser pulsată (PLD).

Principalul motiv al acestui brevet îl reprezintă tendința legislației în vigoare privind protecția mediului precum și reglementările naționale și internaționale, în ceea ce privește utilizarea elementelor nocive (plumbul este un element chimic

extreme de nociv). Uniunea europeana a dat o directiva privind restrictionarea folosirii elementelor nocive in industrie (plumb, cadmiu, mercur, crom etc.), directiva ce are un termen limita orientativ deoarece trebuie sa existe materiale cu proprietati similare care sa poata inlocui sistemele feroelectrice pe baza de plumb, de exemplu $Pb_{0.5}Zr_{0.5}TiO_3$ – titanatul de plumb si zirconiu care este cel mai folosit feroelectric din industrie. Materialele perovskitice feroelectrice bazate pe $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) sunt considerate printre cele mai promitatoare materiale substituente ale $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) in dispozitivele concepute pentru a respecta standardele si legislatia de mediu. Luand in considerare toxicitatea sistemelor pe baza de plumb, numeroase materiale piezoelectrice fara plumb sunt in curs de investigare la nivel mondial pentru inlocuirea PZT-ului in dispozitivele viitoare existand o nevoie urgentă in dezvoltarea materialelor ecologice.

Set-upul experimental necesar obtinerii filmelor de NBT-6%BT: Probele de NBT-6BT a fost realizate cu ajutorul ablatiei laser pulsata, sistemul experimental cuprinzand urmatoarele elemente (figura 1):

- laser cu excimeri ArF ce opereaza la lungimea de unda de 193 nm, cu o durata a pulsului de 15 ns si un profil flat-top al pulsului .
- Atenuator =Permite reglarea foarte exacta a energiei fascicului laser
- Apertura ajustabila= Regleaza dimensiunea fascicului laser
- Lentila convergenta=Mediu optic transparent marginit de doi dioptri sferici sau combinatii de dioptri sferici si plani ce tranforma un fascicul paralel intr-unul convergent.
- Incinta de depunere. In incinta de depunere sunt pozitionate atat substratul cat si tinta din care se ableaza in geometrie plan paralela. Tinta este fixata pe un support mecanic ce permite translata si rotatia acesteia. Substratul este asezat pe un cuptor ce permite variatia controlata a temperaturii.

➤ Sistem de vid ce permite atingerea de presiuni foarte mici in incinta de depunere ($\sim 10^6$), sistem format din doua pompe, o pompa preliminara uscata si o pompa turbomoleculara.

Parametrii de depunere: Condițiile experimentale utilizate pentru producerea de straturi subtiri de NBT-6BT au fost optimizate printr-un studiu parametric. Astfel pentru depunerea filmelor s-a folosit un laser cu excimeri cu ArF cu o lungime de undă de 193 nm și o frecvența de 10 Hz. Fluența laserului a fost stabilită la 2.2 J/cm². Seturi diferite de filme au fost depuse la diferite temperaturi ale substraturilor, acestea variind intre 650-700 °C, folosindu-se un cuptor Eurotherm cu rampa variabila. Depunerea si racirea straturilor subtiri dupa terminarea pulsurilor laser au fost efectuate in atmosfera de oxigen (0,1 mbar) pentru a favoriza formarea structurilor perovskit si pentru a evita formarea vacantelor de oxigen. Grosimea filmelor, evaluata prin spectroelipsometrie, a fost intre 340-370 nm. S-au folosit substraturi de SrTiO₃ acestea avand constanta de retea ($a_{\text{STON}} = \sim 0.3906$) foarte apropiata de cea a NBT bulk ($a_{\text{NBT}} = \sim 0.39$ nm).

Set-up-ul experimental necesar punerii in evidenta a raspunsului piroelectric:

Raspunsului piroelectric al probelor de NBT-6BT depuse pe substrat de SrTiO₃ a fost evidentiat prin doua metode distincte, si anume: metoda optica si metoda electrica. In cazul metodei optice dispozitivul experimental este compus din:

- Multimetru Keithley 2612A folosit pentru citirea curentului generat prin efect piroelectric
- Lampa infrarosu folosita pentru iluminarea controlata a probei

In cazul metodei electrice dispozitivul experimental este compus din:

- Multimetru Keithley 2612A;
- Cuptor controlat de computer cu ajutorul caruia temperatura probei poate fi controlata atat la urcare cat si la racire.

Pentru măsurarea răspunsului piroelectric, pe probele de NBT-6%BT depuse pe SrTiO₃ au fost depusi electrozi interdigitali (figura 2) prin evaporare termică folosind masti comerciale. Suprafața utilă a senzorului astfel construit a fost de 3*7 mm cu o spațiere între electrozi de 50 micrometri.

În figura 3 este prezentat răspunsul piroelectric al probei la iluminarea cu lumină infraroșie, la temperatura camerei. Au fost făcute un set de 10 măsurători experimentale, iluminarea făcându-se succesiv timp de 5 secunde cu pauze de câte 60 secunde. Curentul măsurat cu ajutorul multimetrului Keithley prezintă variații între 0.25 și 1 nA, proba răspunzând electric la fiecare iluminare.

În figurile 4 și 5 este prezentat răspunsul piroelectric la variația temperaturii. Măsurătorile experimentale au fost efectuate pe un interval de temperatură cuprins între 30 °C și 100°C cu o rampă de 2 °C/Min. Pentru o evaluare constantă a curentului generat de probă, temperatura de 60 °C și 100 °C au fost păstrate constante timp de câte 5 minute. Valorile curentului măsurat au variat între 0.11 nA (la T=30°C) și 3.61 nA (T=72 °C). În intervalul de temperatură cuprins între 73°C și 75°C are loc o creștere rapidă a curentului măsurat, până la valoarea de 60.8 nA (75°C), urmată de o scădere bruscă a acestor valori (5-6 nA) la temperaturi mai mari de 76°C. Același comportament se observă și la coborârea temperaturii (figura 5), singura diferență fiind valoarea curentului măsurat (84.3 nA la 75°C).

Valoarea măsurată a coeficientului piroelectric a fost de $1.71 \cdot 10^{-8} \text{C/cm}^2$ la temperatura de 40°C iar la 80°C - $2.85 \cdot 10^{-8} \text{C/cm}^2$.

Senzorii cu activitate piroelectrică din materiale ecologice cu grosime nanometrică din materiale ecologice pe baza de titanat de bariu dopat obținuți prin depunere laser pulsată **pot fi utilizați atât ca senzori de infraroșu cât și ca senzori de temperatură etc.**

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- Se obtin senzori din materiale ecologice pe baza de titanat de sodiu si bismut dopat cu activitate piroelectrică;
- Metoda poate fi aplicata si in cazul altor materiale ecologice

Revendicari

1. Metoda de obtinere de senzori cu activitate piroelectrică din materiale **ecologice** piezoelectrice pe baza de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ dopat cu 6% BaTiO_3 . În configurarea unui astfel de senzor au fost utilizate straturi subțiri epitaxiale de NBT-6BT/STO obținute folosind tehnica de depunere laser pulsată (PLD).
2. Metoda conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea ca** fluența laser cu care se obțin straturile subțiri de NBT-6BT a fost de 2.2 J/cm^2
3. Metoda conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea ca** temperatura din timpul depunerii filmelor subțiri a fost de 700°C iar presiunea de oxigen de 0,1 mbar.
4. Metoda conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea ca** valoarea măsurată a coeficientului piroelectric este de $1.71 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ la temperatura de 40°C iar la 80°C este de $2.85 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$.

Figura 1: Setup-ul experimental necesar obtinerii filmelor de NBT-6%BT

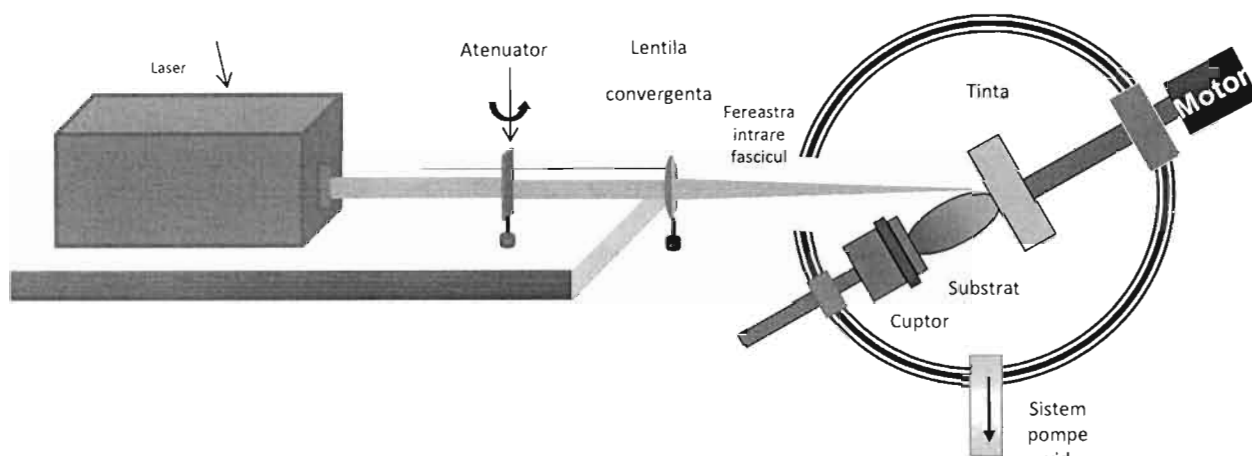


Figura 2

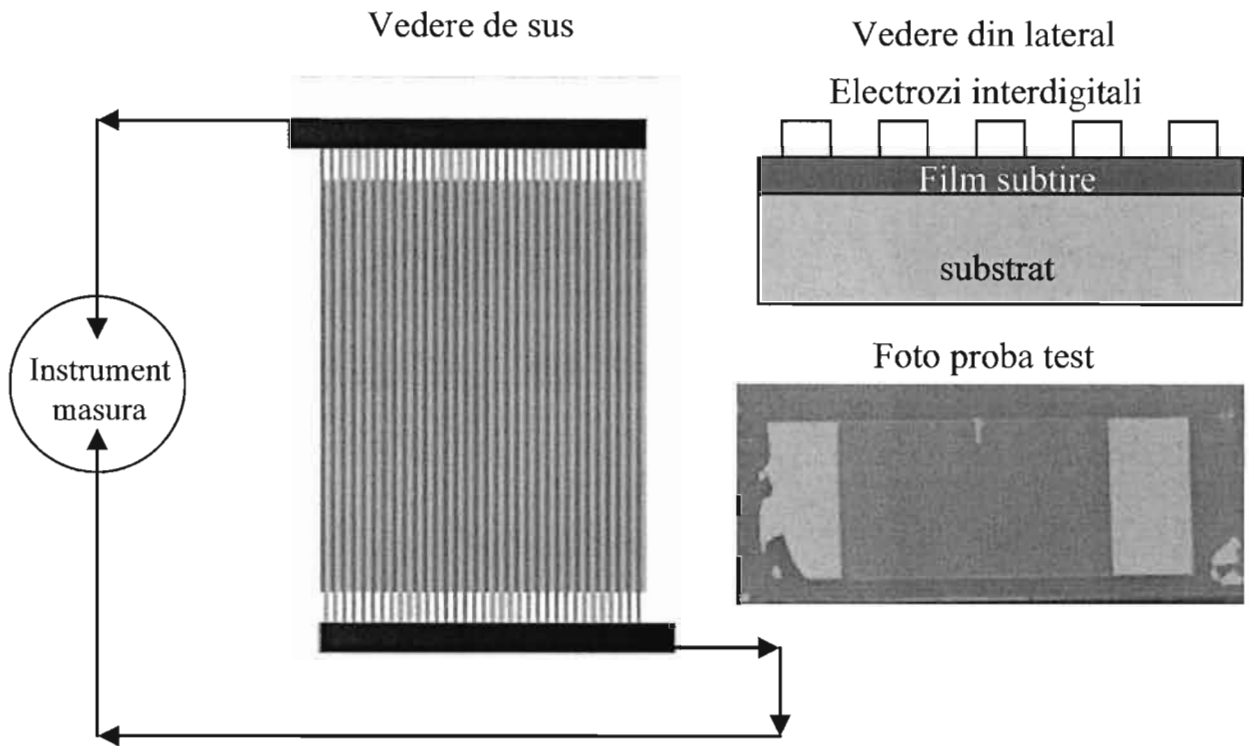
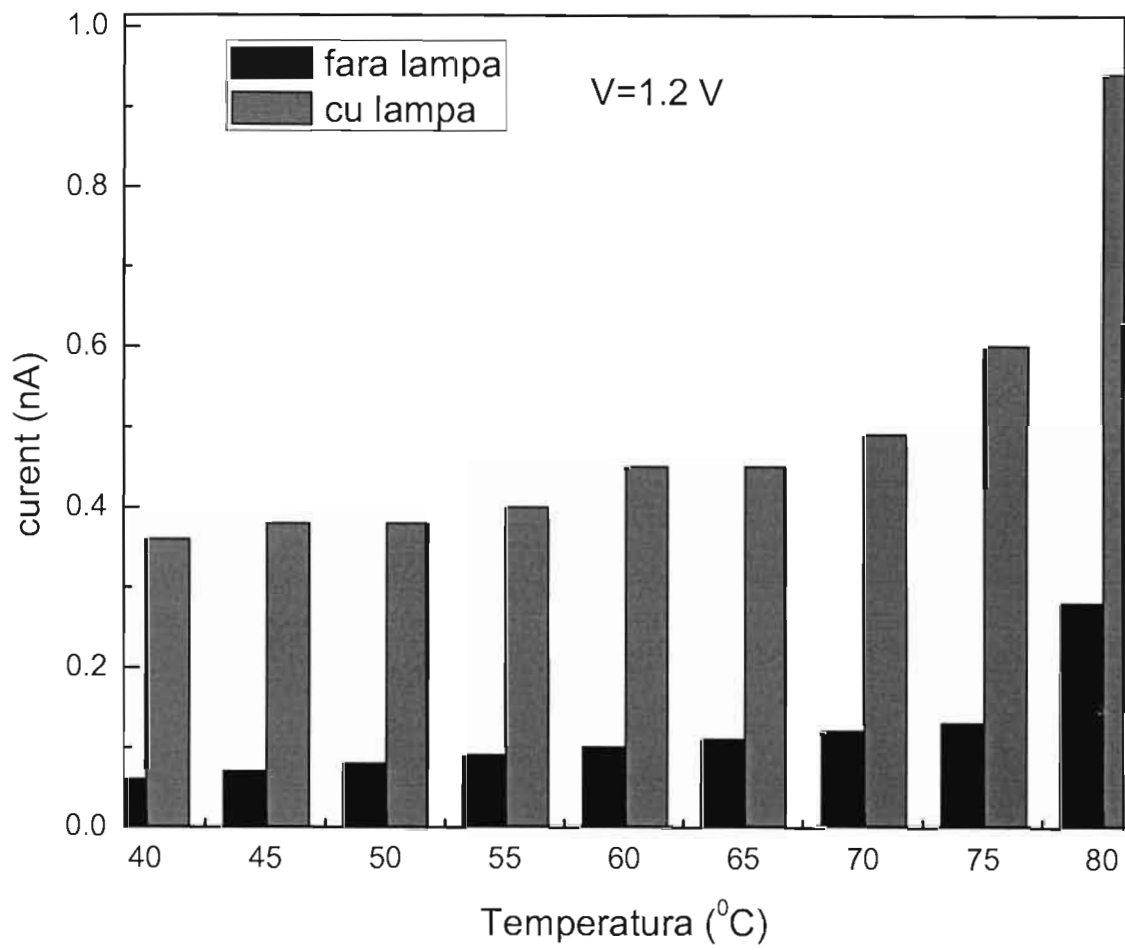


Figura 3



27

Figura 4

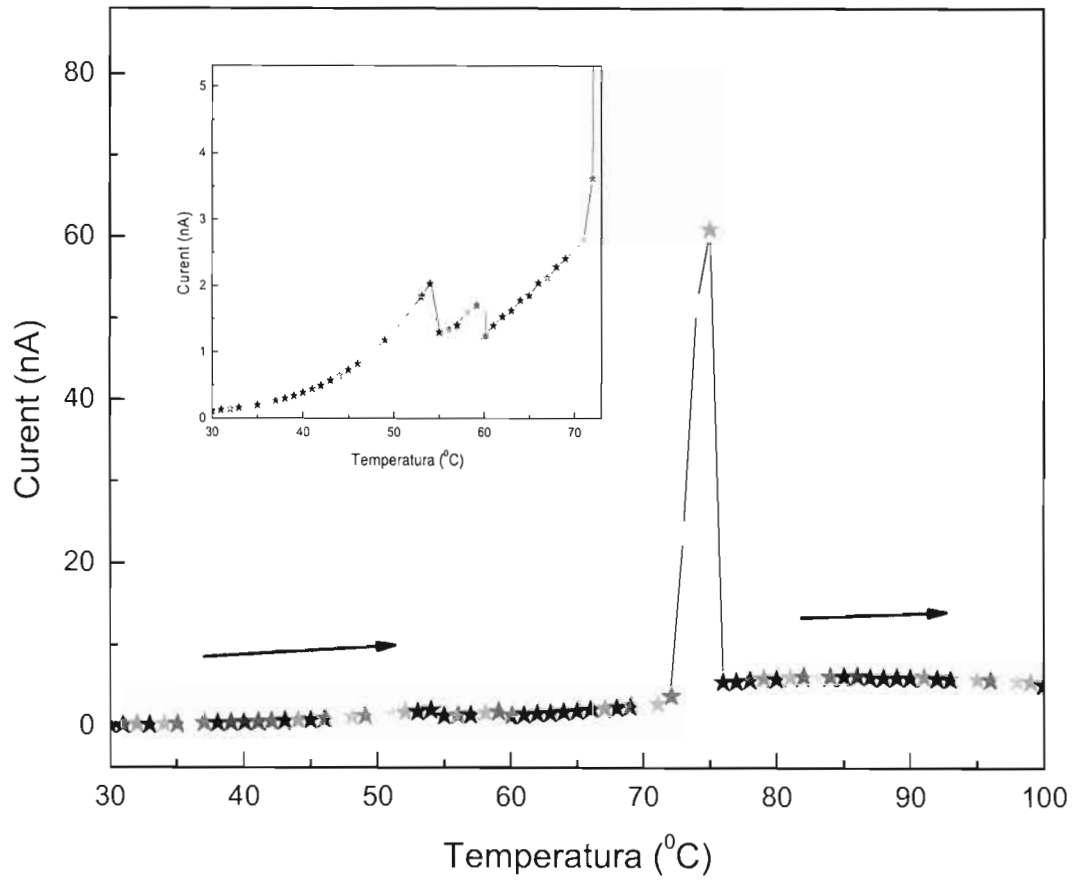




Figura 5

