



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00035**

(22) Data de depozit: **23/01/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2020 BOPI nr. **7/2020**

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

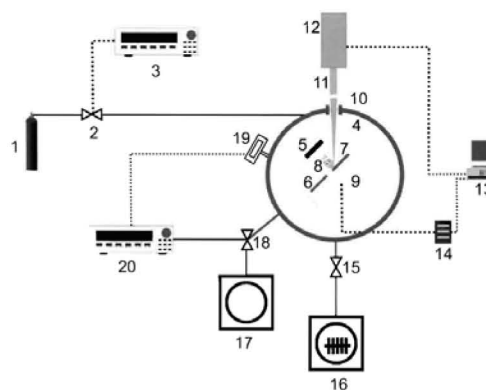
(72) Inventatori:
• **VIESPE CRISTIAN, STR.DORNEASCA
NR.4, BL.P 64, SC.3, AP.86, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MIU DANA MARIA, STR. PROMETEU
NR. 28-32, BL. 14F, SC. 2, AP. 18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTINOIU IZABELA,
STR.STROIEȘTI, NR.13, COM.BERTEA,
PH, RO**

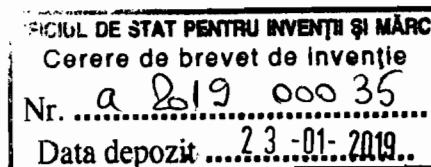
(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA PRIN METODE LASER
A FILMELOR NANOPOROASE MULTISTRAT DE $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$
PENTRU DETECȚIA AMONIACULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme nanoporoase multistrat de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ce pot fi utilizate ca filme senzitive pentru senzori cu unde acustice de suprafață, SUAS, în detecția amoniacului. Procedeu conform invenției constă în iradierea succesivă a unor ținte (7 și 6) de Co și, respectiv, de SnO_2 , plasate într-o incintă (4) de iradiere, cu un fascicul (11) provenit de la un laser (12) pulsant, materialul (8) rezultat în urma ablației laser a țintelor (7 și 6) depunându-se direct pe suprafața unui senzor (5) SUAS, sub forma unui film sensibil multistrat, ambele straturi componente fiind nanoporoase.

Revendicări: 3
Figuri: 1





DESCRIEREA INVENȚIEI

TITLU: PROCEDEU PENTRU OBTINEREA PRIN METODE LASER A FILMELOR NANOPOROASE MULTISTRAT DE $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ PENTRU DETECȚIA AMONIAULUI

Invenția se referă la un procedeu de obținere prin metode laser a unor filme nanoporoase multistrat de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, utilizabile ca filme senzitive pentru senzori SUAS (Senzori cu Unde Acustice de Suprafață) în detecția amoniacului. Astfel de filme îmbunătățesc sensibilitatea, selectivitatea, timpul de răspuns și timpul de revenire al senzorilor la detecția amoniacului, la temperatura camerei.

Sunt cunoscute procedee de obținere a straturilor sensibile pentru senzorii de tip SUAS pentru amoniac care nu se bazează pe metode laser, de exemplu metode chimice sau pulverizare catodică.

Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje. Metodele chimice necesită etape intermediare în obținerea straturilor și utilizează chimicale suplimentare care conduc la impurificare [1]. De asemenea, metodele chimice și pulverizarea catodică fac dificil controlul porozității straturilor sensibile, caracteristică determinantă pentru proprietățile senzorilor în care sunt încorporate (sensibilitate, selectivitate, timp răspuns, timp revenire) [2].

Sunt cunoscute diferite structuri de straturi sensibile pentru senzorii de tip SUAS pentru detecția amoniacului, bazate doar pe Co_3O_4 sau SnO_2 , nu pe multistraturi $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$.

Aceste structuri prezintă o serie de dezavantaje: Co_3O_4 singur nu răspunde satisfăcător la amoniac la temperatura camerei, necesitând operare la temperaturi ridicate [3]. SnO_2 singur nu asigură selectivitate în detecția amoniacului. Selectivitatea sa poate fi îmbunătățită prin combinarea cu un material care prezintă selectivitate la acest gaz, cum este Co_3O_4 .

Scopul invenției este de a obține senzori SUAS pentru detecția amoniacului la temperatura camerei, cu sensibilitate și selectivitate îmbunătățite, prin utilizarea de filme subțiri obținute prin metode laser.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că utilizează ablația laser, care permite obținerea structurii multistrat direct, fără etape intermediare sau ulterioare, și fără chimicale suplimentare care conduc la impurificări. De asemenea, ablația laser permite obținerea unor straturi având o porozitate ridicată, controlabilă, straturi care înglobate în senzori de amoniac le măresc acestora sensibilitatea și

selectivitatea și le scad timpul de răspuns și timpul de revenire. Prin utilizarea procedeului se obține un multistrat $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, în care ambele componente sunt poroase, ceea ce înlătură dezavantajul unei sensibilități scăzute la temperatura camerei, prin prezența simultană a efectului masic și al celui acustoelectric în detecția amoniacului. Efectul masic este mărit prin porozitatea straturilor, iar cel acustoelectric prin structura multistrat $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$. Prin utilizarea procedeului se obține un senzor SAW, care are rezultate mai bune la temperatura camerei (sensibilitate, selectivitate, timp răspuns, timp revenire) decât celelalte tipuri de senzori de amoniac.

Problemele pe care le rezolvă invenția sunt îmbunătățirea sensibilității și selectivității senzorilor de tip SUAS în detecția amoniacului la temperatura camerei, utilizând un film nanoporos multistrat de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ realizat prin depunere laser pulsată. Prin această metodă se pot obține filme cu porozitate controlată, care îmbunătățesc capacitatea acestora de absorbție a analitului, având o suprafață specifică mare. Co_3O_4 oferă selectivitate senzorului față de amoniac, iar SnO_2 are scopul de a îmbunătăți sensibilitatea, fiind un material cunoscut pentru bunele sale proprietăți senzoriale.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- Permite controlul porozității filmului depus, conducând la obținerea unei suprafețe specifice mult mai mari, ceea ce conduce la o sensibilitate îmbunătățită a senzorului.
- Permite depunerea directă a structurii multistrat $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ și controlul morfologiei ambelor straturi componente. Depunerea directă pe substratul senzorului elimină pași intermediari și apariția impurităților din precursori, care apar în metodele chimice.
- Permite obținerea unei sensibilități, selectivități, timp de răspuns și timp de revenire foarte bune, la temperatura camerei, prin utilizarea unei structuri multistrat care combină selectivitatea la amoniac, prin intermediul Co_3O_4 , și sensibilitatea ridicată, prin intermediul SnO_2 . De asemenea, această structură multistrat $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ combină simultan efectul masic cu cel acustoelectric.

Conform procedeului conform invenției de obținere prin metode laser a filmelor nanoporoase multistrat de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ pentru detecția amoniacului, stratul sensibil al senzorului SUAS pentru detecția amoniacului este obținut direct prin depunere laser pulsată, succesiv, din ținte de Co, respectiv SnO_2 . Depunerea se face la o presiune de oxigen de 300 mTorr, la temperatura camerei, rezultând straturi de Co_3O_4 și SnO_2 stoichiometrice și poroase. Aceasta conduce la proprietăți îmbunătățite (sensibilitate, selectivitate, timp răspuns, timp revenire) ale senzorului de tip SUAS pentru detectarea amoniacului care utilizează aceste multistraturi de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ca strat senzitiv.

Procedeul conform invenției constă în iradierea succesivă a unor ținte de Co (7) și SnO₂ (6), plasate într-o incintă de iradiere (4), cu fasciculul (11) provenit de la un laser pulsant (12), focalizat cu ajutorul unei lentile (10) pe suprafața acestor ținte. Materialul (8) care rezultă în urma ablației laser a țintelor (7) și (6) se depune direct pe suprafața unui senzor SUAS, sub forma unui film sensibil multistrat, ambele straturi componente fiind poroase. Deplasarea țintelor în timpul iradierii și trecerea fasciculului laser de pe o țintă pe alta se realizează cu ajutorul unor măsuțe de translație x-y (9) controlate de un calculator (13), prin intermediul unui controler (14). Pornirea/oprirea laserului este controlată de același calculator (13). Ablația țintelor se face în prezența oxigenului provenit de la o butelie (1), la o presiune care conduce la obținerea unor filme nanoporoase. Prealabil introducerii gazului de lucru provenit de la butelia (1) în incintă (4), incinta este vidată cu ajutorul unei pompe de vid înalt (16).

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a procedurii de obținere prin metode laser a filmelor nanoporoase multistrat de SnO₂/Co₃O₄ pentru detecția amoniacului, conform invenției, în legătură cu figura 1

- Fig. 1, schema dispozitivului experimental de obținere prin depunere laser pulsantă a filmelor nanoporoase multistrat de SnO₂/Co₃O₄ pentru detecția amoniacului.

Referitor la figura 1, procedeul de obținere prin depunere laser pulsantă a filmelor nanoporoase multistrat de SnO₂/Co₃O₄ pentru detecția amoniacului presupune următoarele:

- Se iradiază succesiv ținte de Co (7), respectiv SnO₂ (6) cu un fascicul (11) provenit de la un laser (12), fascicul care este focalizat cu ajutorul unei lentile (10).
- Laserul (12) este de tip YAG-Nd, având pulsuri cu durată de 5 ns, emisia la o lungime de undă de 355 nm, o energie pe puls de circa 40 mJ și care funcționează la o rată de repetiție a pulsurilor de 10 Hz.
- Ablația țintelor prin iradiere laser pulsantă se produce într-o atmosferă de oxigen la presiunea de 300 mTorr. Această presiune asigură obținerea unor straturi subțiri de Co₃O₄ și SnO₂, stoichiometrice și poroase, componente ale multistratului sensibil SnO₂/Co₃O₄.
- Stratul de Co₃O₄ se obține prin iradierea cu 76 000 pulsuri laser, rezultând o grosime de 250-300 nm, iar stratul de SnO₂ cu 7200 pulsuri, rezultând o grosime de 20-30 nm.
- Depunerea straturilor componente ale filmului sensibil multistrat se face la temperatura camerei.
- Presiunea oxigenului în incinta de iradiere (4) în timpul depunerii este controlată cu ajutorul unui sistem care controlează fluxul gazului de lucru provenit din butelia (1), prin intermediul unei valve (2) comandate de un controler (3), precum și cu ajutorul

unui sistem care controlează debitul unei pompe de vid preliminar (17), prin intermediul unei valve (18) controlate de un controler (20). Controlul exercitat de controler (20) asupra valvei (18) este reglat în funcție de presiunea indicată de vacuumetrul (19) montat pe incinta de iradiere (4). Prealabil introducerii gazului de lucru provenit de la butelia (1) în incintă (4), aceasta este vidată cu ajutorul unei pompe turbomoleculare (16) conectate la incintă (4) printr-un robinet (15).

- Materialul (8) ablat din țintele de Co (7), respectiv SnO₂ (6) se depune direct pe suprafața unui senzor de tip SUAS (5) plasat la 4 cm de țintă, sub forma unui film sensibil multistrat SnO₂/Co₃O₄, stratul de SnO₂ fiind plasat deasupra stratului de Co₃O₄, care este depus pe suprafața senzorului, ambele straturi fiind poroase.

Bibliografie:

1. W. Wei; W. Li; L. Wang; “High-selective NH₃ gas sensor: A density functional theory study”, Sensors and Actuators B, Vol. 263, p. 502-507 (2018).
2. C. Viespe; “Surface Acoustic Wave Sensors based on nanoporous films for hydrogen detection”; Key Engineering Materials, Vol 605; p. 331-334 (2014).
3. Y-L. Tang et al; “Highly sensitive room-temperature surface acoustic wave (SAW) ammonia sensors based on Co₃O₄/SiO₂ composite films”, Journal of Hazardous Materials 280, p. 127-133 (2014).

REVENDICĂRI

1. Procedul de obținere prin metode laser a unor filme nanoporoase multistrat de $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, utilizabile ca filme senzitive pentru senzori SUAS (Senzori cu Unde Acustice de Suprafață) în detecția amoniacului, **caracterizat prin aceea că**, depunerea filmelor multistrat și nanoporoase se face direct prin depunere laser pulsată pe suprafața senzorului, eliminând pași intermediari, cu controlul morfologiei ambelor straturi componente.
2. Procedul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, utilizează structură multistrat care combină selectivitatea la amoniac, prin intermediul Co_3O_4 și sensibilitatea ridicată, prin intermediul SnO_2 .
3. Procedul conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, această structură multistrat $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ combină simultan efectul masic cu cel acustoelectric al senzorului SUAS.

DESEN EXPLICATIV

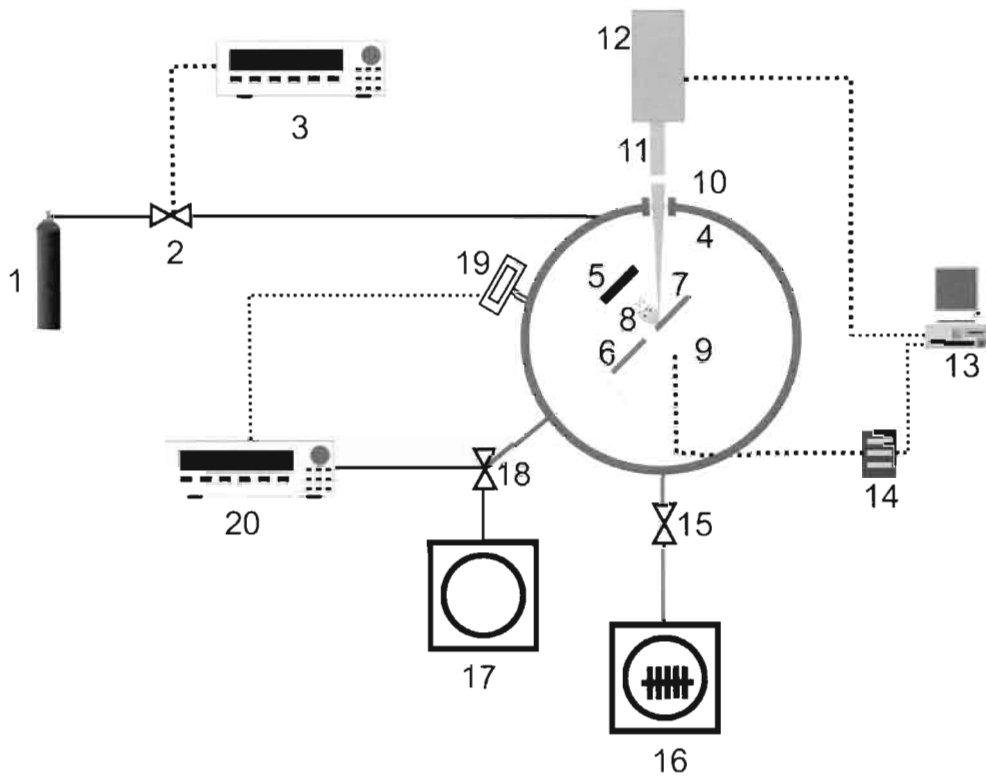


Figura 1