



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00355**

(22) Data de depozit: **12/06/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2020 BOPI nr. **12/2020**

(71) Solicitant:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **ECONIRV S.R.L., STR.DRUMUL SARMAS
NR.80A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **SFIRLOAGA PAULA, STR.FELIX, NR.11,
BL.68, AP.2, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **MITREA CRISTINA,**

**STR.DRUMUL SARMAS, NR.80A,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VLAZAN PAULINA,**

**STR.GHEORGHE OSTROGOVICH, NR.12,
BL.115, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **POIENAR MARIA,**

**STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
NR. 52, SC.A, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **BARACU ANGELA,**

**STR.AGATHA BĂRSESCU, NR.19, BL.V25,
ET.4, AP.16, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

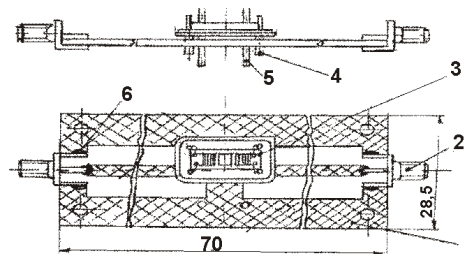
(54) **DISPOZITIV DE TIP SUAS PE BAZĂ DE MATERIALE
CU STRUCTURA PEROVSKITICA - LaMnO_3 : Ca SAU Pd
PENTRU DETECȚIA GAZELOR CU EFECT DE SERĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei platforme senzitive pe bază de senzori cu unde acustice de suprafață, care utilizează materiale perovskitice de tipul ABO_3 , unde A este un pământ rar La iar B un metal de tranziție Mn, platforma senzitivă fiind utilizată pentru detectarea gazelor cu efect de seră cum sunt CO și CO_2 . Procedeu conform invenției constă în depunerea unui film subțire de manganit de lantan LaMnO_3 pe substrat piezoelectric de cuarț în zona de detecție dintre electrozii traductori interdigitali, urmată de aplicarea unui tratament termic la o temperatură de 225°C timp de 2 ore pentru fixarea stratului senzitiv.

Revendicări: 1

Figuri: 1



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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. ... a 2019 00355
Data depozit ... 12-06-2019

F

Dispozitiv de tip SUAS pe baza de materiale cu structura perovskitica - $\text{LaMnO}_3\text{:Ca}$ sau Pd pentru detectia gazelor cu efect de sera

Prezenta inventie se refera la realizarea unei platforme senzitive pe baza de senzori cu unde acustice de suprafata (SUAS) care utilizeaza materiale perovskitice de tipul ABO_3 (unde A este un pamant rar – La, iar B un metal de tranzitie - Mn) pentru detectia gazelor cu efect de sera (de ex.: CO, CO_2).

Pe plan international, materialele perovskitice de tipul manganit de lantan (LaMnO_3) au fost utilizate pentru obtinerea de senzori electrochimici pe baza de electroliti ceramici si electrozi din material ceramic poros (brevet US Nr. 7220343B2) [1].

Senzorul de gaz prezentat in inventia US Nr. 4507643 este aplicat in determinarea continutului de oxigen, monoxid de carbon, alcool, hidrocarbura, amestec etc., precum si in controlul continutului de compusi toxici din gazele de esapament [2].

Brevetul US Nr. 4221827 descrie atat metoda precum si dispozitivul de detectie a CO, utilizand un senzor catalitic pe baza de materiale perovskitice de tipul $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CaO}_3$ [3].

Inventia US Nr. 8925371 B2 se refera la un senzor pentru masurarea umiditatii relative si a CO_2 , in aer sau alta atmosfera, in care sunt mentionate materialele rezistive de tip oxizi binari si cu structura perovskitica [4].

Pe plan national, domeniul senzorilor integrati in platforme senzitive constituie un pol de interes in controlul gazelor toxice din atmosfera si de remediere a efectelor poluarii cu acestea. In acest context au fost realizati senzori de tip SUAS pe baza de GaN/Si [5-8].

In prezent, exista metode si dispozitive prin care se poate realiza detectia gazelor la temperatura camerei si la concentratii relativ mici. Aceste dispozitive utilizeaza tehnici rezistive, optice sau acustice, insa senzorii utilizati sunt alimentati prin cablu, cu energie solara sau vibratii, surse care nu sunt pasive sau sunt dificil de fabricat.

De asemenea, multe dintre aceste metode au costuri ridicate si timp mare de raspuns. In aceste conditii, dezvoltarea si realizarea unei platforme senzitive care utilizeaza, ca elemente de baza, senzori cu timp de raspuns mic, cost redus, reproductibilitate si cu sensibilitate mare de detectie a concentratiilor scazute de gaz, este necesara si raspunde unor nevoi reale ale pietii.

He

Problema tehnica pe care o rezolva inventia de fata este volumul foarte mic al senzorului integrat in platforma senzitiva si, implicit reducerea suprafetei de material senzitiv (LaMnO_3), avand posibilitatea de a functiona fara surse de alimentare. Pentru a obtine o platforma senzitiva cu cost redus s-a realizat un senzor acustic sub forma miniaturizata prevazuta cu un cip electronic de control care presupune sensibilitate si selectivitate ridicata pentru detectia si monitorizarea emisiilor de gaze cu efect de sera. Proprietatile piezoelectrice si semiconductive ale substratului de manganit de lantan activeaza dispozitivele pentru generarea semnalelor unde acustice de suprafata a senzorului.

Senzorul cu unde acustice de suprafata realizat are urmatoarele avantaje:

- nu necesita surse de alimentare;
- pretul de fabricatie poate fi redus concomitent cu reducerea dimensiunii dispozitivului;
- insertia senzorului cu unde acustice intr-un sistem de masura adecvat nu este o operatiune complexa;
- reproductibilitate si sensibilitate mare de detectie a concentratiilor scazute de gaz.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura cu Figura 1 care reprezinta ansamblu placa test a platformei senzitive pe baza de senzori cu unde acustice de suprafata.

Pentru realizarea senzorului SUAS, placheta de quart a fost curatata prin spalari in solutii acide (HNO_3), urmate de clatiri succesive cu apa deionizata, apoi supusa unui tratament termic la temperatura de 110°C , timp de 30 minute. Configuratia sezorului s-a realizat prin metode fotolitografice utilizandu-se in acest scop tehnica lift-off. Specificatiile tehnice ale dispozitivului SUAS sunt urmatoarele: substrat piezoelectric placheta quart ST 36⁰Y (directie de propagare dupa axa X); frecventa 78,95MHz; numarul de perechi de elemente: 50; lungimea unui IDT (electrozi traductori interdigitali): 2mm; latimea unui element: $10\mu\text{m}$; distanta dintre 2 elemente este egala cu latimea elementului: $10\mu\text{m}$; apertura: 3,6mm; latimea bus-bar: 0,2mm; suprafata de detectie: $4,2\text{mm} \times 3,6\text{mm} = 15,12 \text{ mm}^2$.

Avand in vedere dimensiunea redusa a dispozitivelor pentru detectia si monitorizarea gazelor toxice, materialele de tip LaMnO_3 pur si substituit cu ioni de Ca^{2+} (calciu) si Pd^{2+} (paladiu) utilizate pentru realizarea senzorului necesita anumite caracteristici, cum ar fi: particule de dimensiune nanometrica si suprafata specifica mare. Astfel, au fost selectate doua metode de



sinteza care permit obtinerea de materiale cu dimensiuni si morfologii controlate, si anume: metoda ultrasonica cu sonotroda imersata in mediul de reactie si metoda sol-gel.

Depunerea filmului subtire de materiale perovskitice de tipul LaMnO_3 pur sau substituit s-a realizat astfel: s-au preparat solutii din 0,1 g LaMnO_3 in amestec de etilenglicol:metoxietanol in raport masic 1:1. Stratul sensibil (LaMnO_3) cu rol de adsorbție a gazului toxic a fost depus in zona de detectie dintre IDT-uri. Dupa depunerea solutiei in zona de detectie, pentru fixarea stratului senzitiv s-a realizat un tratament termic in etuva la temperatura de 225°C , timp de 2 ore. Deoarece caracteristicile de raspuns ale senzorului: selectivitatea si sensibilitatea depind, in principal, de imobilizarea si aderența stratului senzitiv la substrat, s-au studiat procedee distincte de functionalizare ale substratului de cuarț pentru aderența materialului senzitiv la acesta.

Functionalitatea si performanta senzorului s-a demonstrat prin masuratori electrice si testari, atat in prezenta gazelor (CO , CO_2), cat si in absenta acestora.

Masuratorile realizate demonstreaza faptul ca cele mai bune rezultate au fost obtinute pentru LaMnO_3 substituit cu 0,05 moli Ca^{2+} sintetizat prin metoda sol-gel si pentru LaMnO_3 substituit cu Pd^{2+} 0,05 moli sintetizat prin metoda ultrasonica cu sonotroda imersata in mediul de reactie (sensibilitatea testata de aproximativ 0,55 $\mu\text{g}/\text{ppm}$).

**Bibliografie**

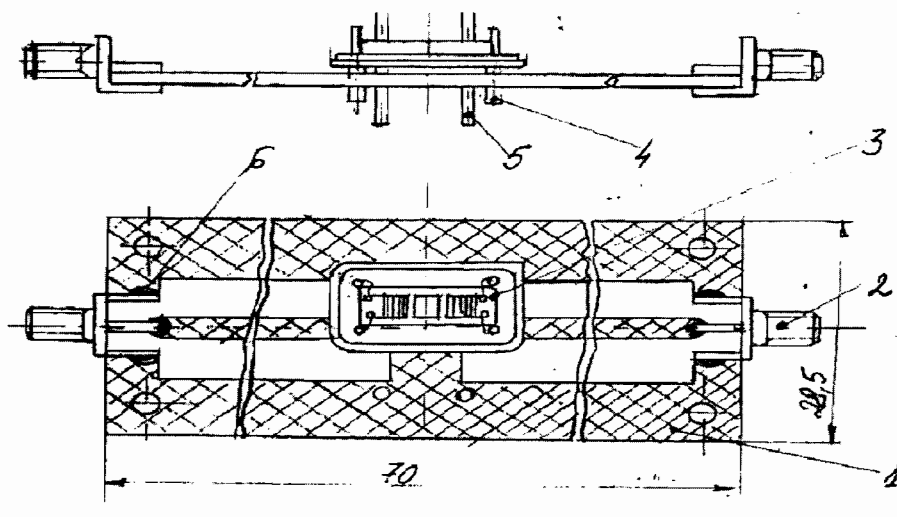
- [1] Solid-state electrochemical NO_x sensors, Gorte, R. and Vohs, J., US Patent 7220343, Issued 5/22/2007.
- [2] Gas sensor with improved perovskite type material, Naomasa Sunano, Naotatsu Asahi, Toshio Yoshida,, United States Patent, Patent Number: 4507643, Date of Patent: Mar. 26, 1985.
- [3] Method of manufacturing a gas sensor, JM Parry, P Raccah - US Patent 4221827, 1980
- [4] Sensor, Aurelie Humbert, Victorovitch Ponomarev, Roel Daamen, Matthias Merz, Patent No.: US 8925371 B2, Date of Patent: Jan. 6, 2015
- [5] GaN Membrane Supported SAW Pressure Sensors With Embedded Temperature Sensing Capability, Muller, Alexandru; Konstantinidis, George; Giangu, Ioana; Adam, Gina C.; Stefanescu, Alexandra; Stavriniadis, Antonis; Stavriniadis, George; Kostopoulos, Athanasios; Boldeiu, George; Dinescu, Adrian; IEEE Sensors Journal, Volume: 17 Issue: 22, Pages: 7383-7393, Nov 15 2017.
- [6] Response to comments on GaN/Si based single SAW resonator temperature sensor operating in the GHz frequency range, Mueller, Alexandru; Stefanescu, Alexandra; Konstantinidis, George; Sensors and actuators A-Physical, Aug 15 2016, Vol. 247, p. 162-163, DOI 10.1016/j.sna.2016.05.047.
- [7] GaN/Si based single SAW resonator temperature sensor operating in the GHz frequency range, A Muller, G Konstantinidis, V Buiculescu, A Dinescu, A Stavriniadis, A Stefanescu, G Stavriniadis, I Giangu, A Cismaru, A Modoveanu, Sensors and Actuators A-Physical Volume: 209, Pages: 115-123, Mar 1 2014.
- [8] SAW Devices Manufactured on GaN/Si for Frequencies Beyond 5 GHz, Alexandru Müller, Dan Neculoiu, George Konstantinidis, George Deligeorgis, Adrian Dinescu, Antonis Stavriniadis, Alina Cismaru, Mircea Dragoman, Alexandra Stefanescu, IEEE Electron Devices Lett., vol 31, no. 12, pp. 1398-1400, 2010.

REVENDICARE

Procedeul de obtinere a platformei senzitive pe baza senzori cu unde acustice de suprafata utilizat pentru detectia gazelor de sera, **caracterizat prin aceea ca** stratul senzitiv consta dintr-un film subtire pe baza de LaMnO_3 substituit cu 0,05 moli Ca^{2+} sintetizat prin metoda sol-gel sau LaMnO_3 substituit cu 0,05 moli Pd^{2+} sintetizat prin metoda ultrasonica cu sonotroda imersata in mediul de reactie, depuse pe substrat, utilizind solutii de 0,1 g manganiti in solventi organici (etilenglicol:metoxietanol) in raport masic 1:1, cu sensibilitate testata de aproximativ 0,55 grd/ppm.



Figura 1. Ansamblu placa test



Legenda:

1. Placa circuit electric;
2. Mufa Jack SMA;
3. Senzor de tip SUAS montat pe ambaza;
4. Penseta elastica;
5. Stift ghidare;
6. Lipitura cositor.