



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00105**

(22) Data de depozit: **26/02/2020**

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **BĂDICĂ PETRE, BD. DINICU GOLESCU
NR. 37, SC. B, ET. 3, AP. 48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GÂLCĂ AURELIAN-CĂTĂLIN,
STR. FLORILOR NR.2-6, AP.P2,
MĂGURELE, IF, RO;**

• **GRIGOROȘCUȚĂ MIHAI - ALEXANDRU,
STR.VALEA OLTULUI, NR.24, BL.D31,
SC.B, ET.1, AP.20, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BURDUȘEL MIHAIL, BVD.UNIRII, NR.64,
BL.K4, SC.2, ET.2, AP.39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ALDICA GHEORGHE VIRGIL,
ALEEA RAMNICEI, NR.2, BL.M6, AP.66,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SOCOL GABRIEL, STR. FIZICIENILOR
NR.19, BL.M 2, SC.1, AP.2, MĂGURELE, IF,
RO;**
• **MIHĂILESCU ANDREEA,
STR.CUPOLEI 5, BL.2B, SC.A, AP.26,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LORINCZI ADAM, ALEEA POSTĂVARUL
NR.4, BL.C 4, SC.7, ET.3, AP.86,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIAL OPTIC, SENSIBIL LA GAZUL NO₂ LA
TEMPERATURI JOASE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material optic utilizat ca senzor pentru detecția NO₂ la temperaturi joase. Procedeu, conform invenției, constă în sinterizare în aer la o temperatură de 1400°C a unui amestec de oxizi din pulberi de CeO₂, Yb₂O₃ și Er₂O₃, rezultând un material țintă care este depus sub formă de plasmă pe un substrat de siliciu monocristalin, rezultând un strat subțire pe bază de CeO₂, dopat cu

oxizi de Yb și Er, de grosime 0,2...1 μm în funcție de timpul de depunere, având activitate optică activă și pasivă în domeniul vizibil-infraroșu și o sensibilitate la prezența unei concentrații de 10...1000 ppm NO₂ la temperaturi de 25...200°C.

Revendicări: 1
Figuri: 4

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).



Descrierea brevetului de invenție

Material optic, sensibil la gazul NO₂ la temperaturi joase

elaborată de

Petre BĂDICĂ, Mihai Alexandru GRIGOROȘCUȚĂ, Mihail BURDUȘEL, Gheorghe Virgil ALDICA, Aurelian Cătălin GÂLCĂ, Gabriel SOCOL, Andreea MIHĂILESCU, Adam LÖRINCZI

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a 2020 00105 Data depozit 26-02-2020

1. Stadiul tehnicii

Prezenta invenție se referă la:

- obținerea unui material sub formă de strat subțire cu funcție complexă: optică, fiind transparent și activ în domeniul vizibil-infraroșu și de detecție a gazelor de interes (NO₂) la temperaturi apropiate de temperatura camerei (25 – 200 °C) pentru diferite concentrații (10, 100, 1000 ppm) în mediul ambiental uscat.

Fabricarea unor materiale pentru senzori cu sensibilitate ridicată, temperaturi joase de operare, stabilitate în timp la detectarea/monitorizarea diferitelor gaze toxice, inflamabile, daunătoare mediului, din industria de procesare devine o cerință tot mai importantă. Utilizarea senzorilor la temperaturi cât mai apropiate de temperatura ambientală apare ca o cerință tot mai des întâlnită în industrie și conferă un avantaj în exploatare.

În prezent, materiale pentru fabricarea senzorilor de gaze presupune utilizarea unor oxizi metalici semiconductori datorită variației notabile a rezistenței electrice în urma expunerii la gaze cu efect oxidant sau reducător [Tae-Hyung Kim și colab., Sens. and Actuators B240 (2017) 1049; T.T.Wang și colab., Sens. and Actuators B216 (2015) 212]. Dintre oxizii semiconductori, cei mai utilizați sunt TiO₂, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, etc. SnO₂ este folosit în aplicații datorită stabilității sale termo-chimice foarte bune [Y. Shen și colab., Sens. Actuators B 216 (2015) 212; T. Li și colab., Sens. Actuators B: Chem.221 (2015) 1570]. Menționam că o parte dintre acești oxizi sunt transparenți optic (ZnO, SnO₂, CeO₂ [Kelvin H L Zhang și colab., J. Phys.: Condens. Matter 28 (2016) 383002]) dar nu oferă funcții active. Pentru a deveni activ optic este necesară doparea cu pamânturi rare [M. Balestrieri și colab., J. Mater. Chem. C 3(27) (2017) 7014]. Creșterea straturilor subțiri folosite în aplicații practice se poate face prin diferite metode: pe cale chimică, din stare vapori, prin metode fizice, etc. [T.T.Wang și colab., Sens. and Actuators B216 (2015) 212; C.-H. Kwak și colab., Sens. Actuators B 223 (2016) 527].

Doparea acestor materiale cu diverse elemente a fost abordată pentru a îmbunătăți sensibilitatea, durabilitatea și stabilitatea chimică a senzorilor de gaze. Acest lucru s-a realizat prin impregnarea SnO₂ cu Ag [F. Wei și colab., Sens. Actuators B 215 (2015) 15], doparea cu CeO₂ [J. Liu și colab., ACS Appl. Mater.Interfaces 8 (2016) 6669] și prin funcționalizarea suprafeței [Q. Kuang și colab., J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11539]. De asemenea, s-a observat capacitatea de detecție a diverselor gaze prin ajustarea dimensiunii și formei grăunțurilor [N. Yamazoe și colab., Sens. Actuators B5 (1991) 7; J. Liu și colab., ACS Appl. Mater. Interfaces 8

Dr. Ionut Enculescu
Director General

1

Dr. Petre BĂDICĂ
Inventator

P. B.

(2016) 6669]. Astfel, studiul s-a concentrat asupra obținerii unor senzori funcționali la temperaturi cât mai scăzute pentru a evita preîncalzirea lor. Unii dintre acești oxizi, cum ar fi, CeO_2 , PbS/TiO_2 , PANI-SnO_2 , MoSe_2 , pot fi utilizați la temperaturi joase, prezentând interes pentru aplicații practice pe scară largă [J. Wang și colab., Sens. and Actuators B255 (2018) 862; Y. Liu și colab., Sens. Actuators B Chem. 236 (2016) 529; S. Bai și colab., Sens. Actuators B Chem. 226 (2016) 540; D. J. Late și colab., Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 233103].

CeO_2 reprezintă un material cu proprietăți caracteristice interesante precum capacitate mare de stocare a vacanțelor de oxigen și un potențial redox scăzut între ionii Ce^{3+} și Ce^{4+} [N.A. Joy și colab., Anal. Chem. 84 (2012) 5025; F. Pourfayaz și colab., Sens. Actuators B: Chem. 108 (2005) 172], fapt ce conduce la posibilitatea sa utilizare ca material sensibil la gaze [N.A. Joy și colab., Anal. Chem. 84 (2012) 5025; Z. Jiang și colab., Sens. Actuators B: Chem. 145 (2010) 667; N.F. Hamedani și colab., Sens. Actuators B: Chem. 169 (2012) 67]. CeO_2 este un oxid cu o transparență bună pe întreg spectrul (UV-vizibil-IR), cu banda interzisă (3,3 eV [E. Ruiz-Trejo, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 605]) mare și o capacitate ridicată pentru substituția ionilor de Ce^{4+} . Astfel, prin dopare cu alte elemente active optic (Yb, Er, alte pământuri rare) se pot obține materiale inteligente care să răspundă optic la o schimbare în mediul înconjurător (ex. detecția unui gaz, transfer/generare de energie), sau care permite îmbunătățirea semnalului senzorului [X. Yan și colab., ACS Omega 4 (2019) 14179] prin excitarea materialului cu o lungime de undă specifică. Stratul activ optic se referă la conversia unei lungimi de undă în infraroșu către o lungime de undă din spectrul vizibil [M. Grigorescu și colab., Solar Energy 171 (2018) 40].

În România există câteva grupuri care studiază senzorii de gaze: materiale, design și tehnologie de fabricare. La INCDFM se lucrează cu detecția diferitelor gaze precum metan, monoxid de carbon, oxizi și suboxizi de azot [N. Barsan și colab., Sens. Actuators B Chem. 26 (1995) 45 ; M. Popescu și colab., Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 1865; M. Popescu și colab., Brevet OSIM, RO 123461- B1/29. 06. 2012]. La ICT-AR se dezvoltă materiale pe baza de porfirine pentru detecția gazelor O_2 și CO_2 [E. Fagadar-Cosma și colab., Molecules 22 (2017) 1787; C. A. Mak și colab., Catalysis Today 306 (2018) 268; A. Lascu și colab., Mater. Res. Bull., 74C (2016) 325; E. Fagadar-Cosma și colab., Polym. Int., 65 (2016) 200].

La nivel internațional, interesul pentru acest domeniu este ridicat și reprezentat de grupuri din toată lumea care dezvoltă diferite materiale sensibile pentru detecția diferitelor specii de gaze [D. Tsiuleanu și colab., Patent No. DE 100 19010 A1/25. 10. 2001; S. Marian și colab., Thin Solid Films 359 (2000) 108; B. David Mitzi, US Patent No. 6875661, 4/05/2005; L. Hui-Fang și colab., Optoelectronics Letters 13 (2017) 100; Hongyu Ma și colab., Sens. Actuators B Chem. 244 (2017) 17].

În brevetul DE102009030476 A1 se propune obținerea unui material sub formă de multistrat din nano fire cu ZnO de tip p și n care poate fi utilizat independent ca senzori de gaze, foto-detectori, celule solare sau diode LED. În brevetul DE19848131 A1 este propusă utilizarea a două materiale aflate în contact pentru a fi utilizat ca senzor sau celula solară.

Dr. Ionuț Enculescu
Director General

2

Dr. Petre BĂDICĂ
Inventator

R. P.

Utilizarea duală a unui astfel de senzor este propusă în brevetele USD867911 S, US2019360975 A1 și US2019360968 A1 în care sunt prezentate utilizările complexe ale unor senzori precum utilizarea unui senzor de gaz ca și dispozitiv de comunicare, dispozitiv foto-acustic sau dispozitiv magneto-ultrasonic.

2. Problema tehnică rezolvată de invenție

Invenția prezintă obținerea unui material transparent optic sub formă de strat subțire pentru detecția gazului NO₂. Materialul prezintă o sensibilitate favorabilă la detecția gazului NO₂ la temperaturi joase apropiate de temperatura camerei.

Posibilitatea utilizării materialului sub formă de strat subțire cu funcție duală: detector de gaze și strat activ optic ce se referă la transparența în spectrul vizibil-IR și conversia unei lungimi de undă în infraroșu către o lungime de undă din spectrul vizibil pe celula solară din siliciu.

Stratul subțire ar putea fi integrat pe o celulă solară care generează energie electrică prin expunere la lumina solară și face posibilă utilizarea senzorului fără a mai fi nevoie de o sursă suplimentară de alimentare.

În prezentul brevet se propune un material sub formă de strat subțire care se poate aplica ca detector de gaz (NO₂) dublat de o transparență și conversie spectrală din domeniul IR în vizibil.

3. Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

A. Materialul din prezenta invenție sub formă de strat subțire poate funcționa multivalent: este activ optic și aplicat pe o celulă solară îmbunătățește eficiența acesteia [M. Grigorescu și colab., Solar Energy 171 (2018) 40]; materialul este transparent optic și este sensibil la gazul NO₂. Materialul detectează prezența NO₂ în concentrații de circa 10 – 1000 ppm, la temperaturi relativ scăzute (25 – 200 °C).

B. Materialul propus poate fi utilizat ca senzor rezistiv pentru detecția NO₂ și este transparent și activ optic, ceea ce poate fi de interes în diverse domenii cum ar fi medicina, industria extractivă, industria chimică, protecția mediului, securitatea muncii, etc.

C. Cantitățile mici de materie primă scumpă (pământuri rare) necesare obținerii unui strat subțire permite costuri reduse de fabricare și aplicare.



27

4. Prezentarea pe scurt a figurilor

Se dă în continuare un exemplu de ilustrare a invenției pe baza figurilor 1-4 în care:

- Fig. 1 reprezintă diagrama de difracție a radiației X pe discul sinterizat din CeO₂ dopat cu Yb și Er utilizat la depunerea prin ablație laser (PLD) și stratul subțire depus pe un suport din siliciu monocristalin.
- Fig. 2 reprezintă desenul schematic ce ilustrează montajul: (a) strat subțire, (b) contacte realizate prin depunere cu Pt și Au, (c) fire de legătură pentru achiziționarea semnalului de detecție.
- Fig. 3 reprezintă curbele de rezistență a stratului subțire în timpul expunerii la gaz pentru 10 cicluri sistematice (alternând aer sintetic uscat cu sau fără gazul NO₂) care au formă specifică.
- Fig. 4 reprezintă transmitanța spectrală a stratului subțire în domeniul 300 – 1700 nm.

5. Prezentarea în detaliu a cel puțin a unui mod de realizare al invenției cu referire la figuri

Amestecul de oxizi din pulberi de CeO₂ (99.5 %, Alfa Aesar), Yb₂O₃ (99.9%, Alfa Aesar) and Er₂O₃ (99.9%, Alfa Aesar) cu o compoziție inițială de Ce_{1-x-y}Yb_xEr_yO₂, x = 0,04, y = 0,01 este utilizat pentru a obține o țintă pentru depunerea prin ablație laser.

- (a) Se obține o țintă, un disc cu diametrul de 20 mm și o grosime de 6 mm prin sinterizare în aer la o temperatură de circa 1400 °C.
- (b) Stratul subțire se depune prin ablație laser pe un substrat din siliciu monocristalin la o fluență de 2 J/cm², în atmosferă de O₂ (10⁻³ mbar), la o temperatură a substratului de 400 °C.
- (c) Sensorul se contactează electric la terminațiile electrozilor interdigitali prin depunerea unui strat de platină și lipirea firelor de contact cu pastă de aur (Fig. 2).

Ținta PLD este caracterizată structural prin difracție de raze X (Bruker-AXS D8 ADVANCE, radiația CuK_{α1} λ = 1,5406 Å). Conform Fig. 1, materialul este compus din faza principală CeO₂ (conform fișei JCPDS No. 034-0394), fără apariția unor faze secundare. Stratul subțire arată o creștere texturată pe direcția [111].

Tehnica de depunere este esențială realizării unui strat subțire omogen și compact. Metoda depunerii fizice presupune ablația suprafeței unei ținte din materialul de interes cu o radiație laser în UV (KrF – 248 nm) care permite degajarea materialului sub formă de plasmă cu rolul de a transfera fizic materialul pe suportul de siliciu monocristalin aflat în apropierea ținte. Stratul subțire obținut are o grosime de 0,2 – 1 μm în funcție de timpul de depunere.

Activitatea optică și creșterea eficienței celulei solare prin conversia optică furnizată de materialul propus sub formă de strat subțire este demonstrată în lucrarea [M. Grigoroscuta și colab., Solar Energy 171 (2018) 40].

Instalația destinată testării senzorilor de gaze este automatizată și controlabilă prin intermediul unui calculator (PC). Admisia gazelor în incinta de testare este asigurată prin

26

intermediul unor regulatoare de flux Alicat Scientific, în timp ce măsurările electrice se efectuează cu ajutorul unei multisurse Keithley 2450 SourceMeter SMU. Achiziția datelor de măsurat se efectuează la intervale de timp de 500 ms.

Detecția gazului se realizează prin:

(i) Admisia în incintă a aerului sintetic pur și înregistrarea rezistenței electrice a stratului subțire contactat ca în Fig. 2 (vezi punctul (c));

(ii) Introducerea în incintă a gazului NO₂ în concentrații prestabilite (10 – 1000 ppm) și înregistrarea rezistenței electrice;

(iii) rezistența electrică a stratului subțire prezintă sensibilitate la prezența NO₂ la temperaturi joase (25 – 200 °C), într-un mod prompt și sistematic, astfel: la apariția unei concentrații de NO₂ de 10 - 1000 ppm în aerul uscat, rezistența electrică a stratului sensibil scade imediat, în mod quasi-liniar în timp, iar la interacția doar cu aerul sintetic uscat, rezistența stratului subțire crește imediat, în mod quasi-liniar în timp. În final, curba de răspuns în timp la NO₂ are formă de tipul *dinți de fierăstrău* (Fig. 3).

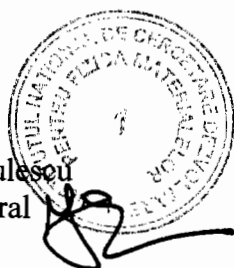
Transmitanța optică în spectrul vizibil-infraroșu a fost obținută prin măsurări de spectroscopie convențională (Fig. 4) efectuate pe straturi subțiri depuse pe cuarț amorf.

6. Modul în care invenția este susceptibilă a fi aplicată industrial

Materialul propus pentru a fi utilizat ca senzor de gaz (NO₂) rezistiv, transparent și activ optic poate fi aplicat industrial în domenii cum ar fi: industria metalurgică, medicină, industria extractivă, industria chimică, protecția mediului, securitatea muncii, industria energetică etc.

Celula solară cu stratul subțire care detectează gaz poate fi capabilă să genereze curent electric prin efect fotovoltaic îmbunătățit, demonstrat în articolul M. Grigorescu și colab., Solar Energy 171 (2018) 40.

Dr. Ionut Enculescu
Director General



5

Dr. Petre BĂDICĂ
Inventator



Revendicările invenției

Material sub formă de strat subțire pe bază de CeO_2 dopat cu oxizi de Yb și Er cu compoziția $Ce_{1-x-y}Yb_xEr_yO_2$, $x = 0,04$, $y = 0,01$ caracterizat prin aceea că prezintă:

- activitate optică activă (conversie superioară) și pasivă (transparentă) în domeniul vizibil-infraroșu,*
- detecție a gazului NO_2 la temperaturi joase (25 – 200 °C), la concentrații de 10 – 1000 ppm în aer uscat.*

București-Măgurele, Februarie 2020



Dr. Ionut Enculescu
Director General

6

Dr. Petre BĂDICĂ
Inventator

Figuri explicative pentru invenție

Fig. 1

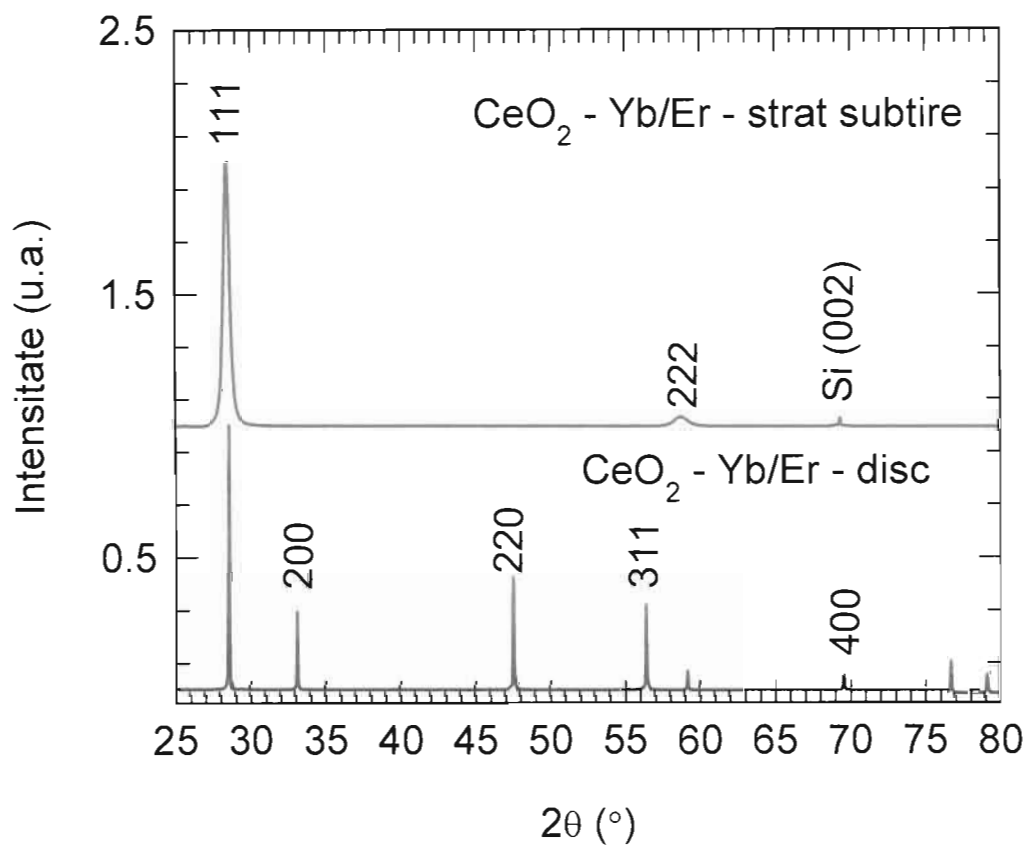
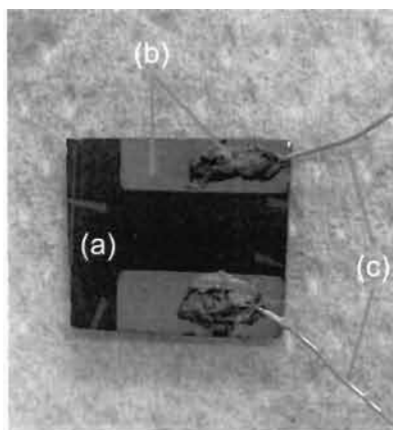
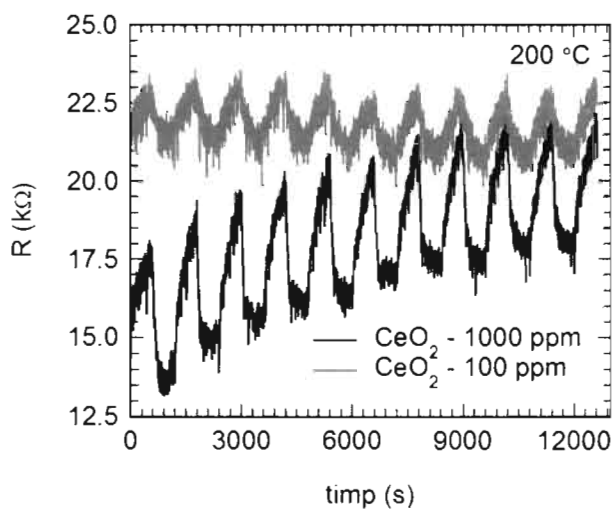
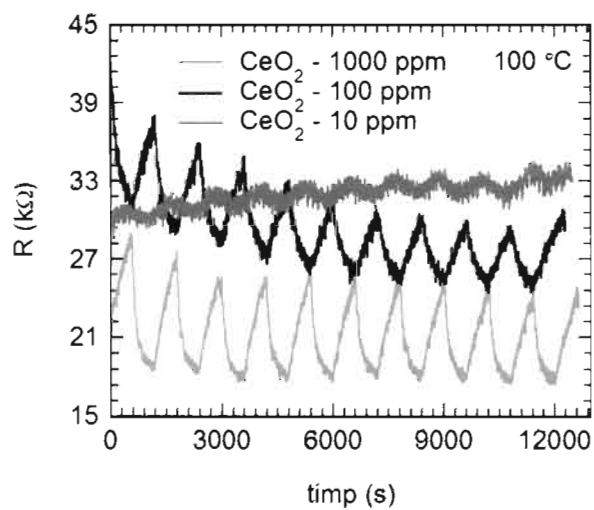
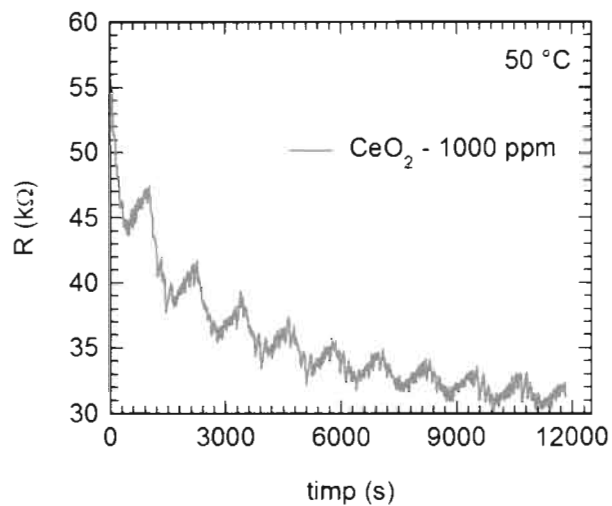
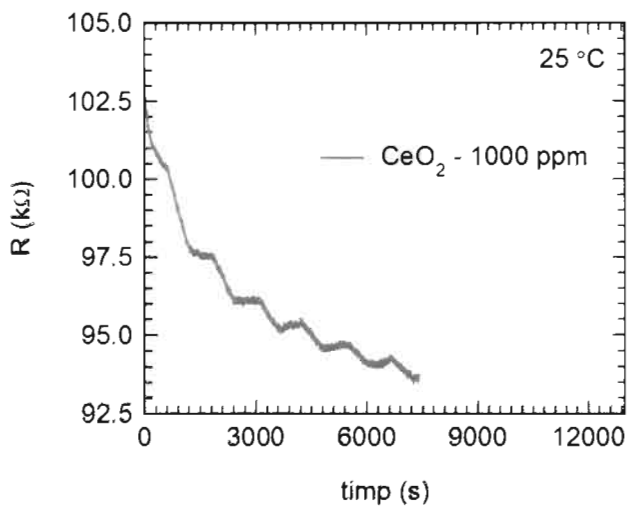


Fig. 2



23

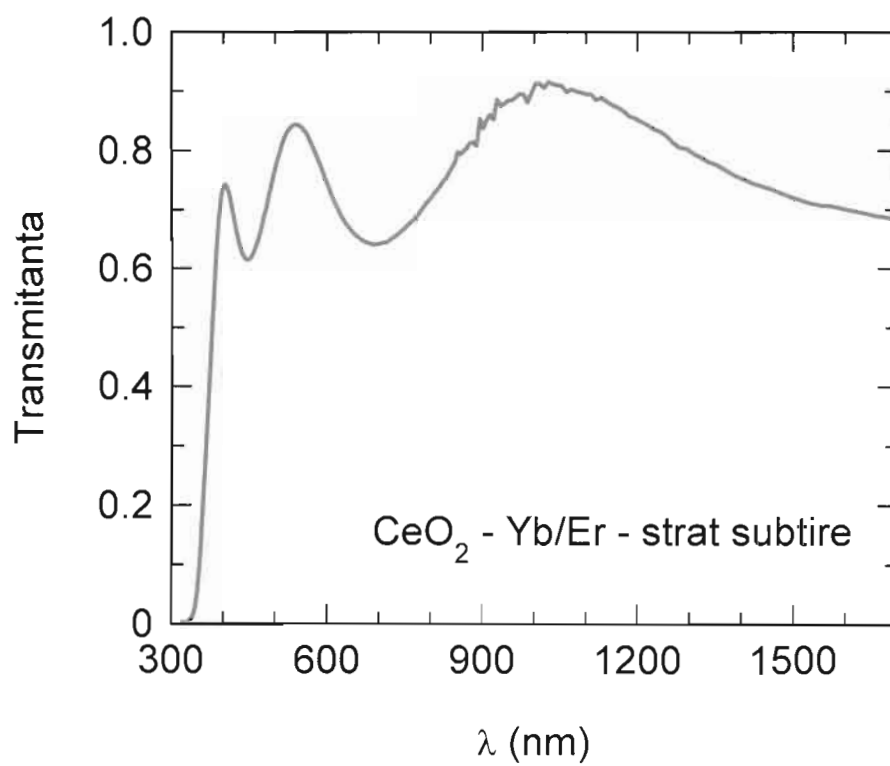
Fig. 3.



Handwritten signature

22

Fig. 4



m.p.