

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00747

(22) Data de depozit: 18/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/03/2021 BOPI nr. 3/2021

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

(72) Inventatori:
• SCARISOREANU NICU DOINEL,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;

• ENEA NICOLETA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU,
BL. SELECT 5, AP.28, MOINEȘTI, BC, RO;
• VIESPE CRISTIAN, STR.DOMNEASCA,
NR.4, BL.P64, SC.3, ET. 4, AP.86,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION VALENTIN, STR.FIZICIENILOR 19,
BL.M2, SC.A, ET.1, AP.5, MĂGURELE, IF,
RO

(54) METODĂ DE OBȚINERE SENZORI DE PRESIUNE BAZAȚI PE STRATURI SUBȚIRI DE MATERIAL PIEZOELECTRIC ECOLOGIC FĂRĂ PLUMB(Ba_{1-x}Ca_x) (Zr_yTi_{1-y})O₃ DEPUSE PRIN DEPUȘTERE LASER PULSATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a senzorilor cu unde acustice de suprafață SAW bazați pe straturi subțiri din materiale piezoelectrice ecologice de (Ba_{1-x}Ca_x) (Zr_yTi_{1-y})O₃ (BCZT) obținute prin tehnica depunerii laser pulsată pe suporturi de monocristal de titanat de stronțiu (SrTiO₃), utilizați pentru detecția variației presiunii. Metoda conform invenției constă în depunerea, pe un substrat monocristal de SrTiO₃, utilizând metoda depunerii laser în regim pulsă în atmosferă de oxigen la o temperatură de 700°C, a unor straturi sensibile din materiale ecologice bazate pe o soluție solidă de titanat de bariu dopat cu Ca și titanat de bariu dopat cu Zr.

Revendicări: 8
Figuri: 5

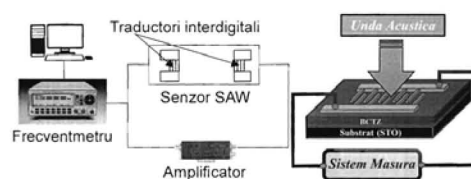
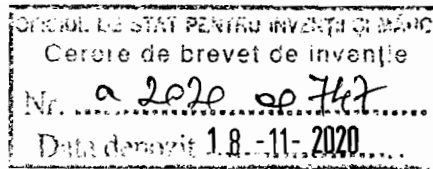


Fig. 2





Descrierea invenției

Metoda de obtinere senzori de presiune bazati pe straturi subtiri de material piezoelectric ecologic fara plumb (Ba_{1-x}Cax) (ZryTi_{1-y}) O₃ depuse prin depunere laser pulsata

Inventia se refera la o metoda de obtinere de senzori SAW (senzori cu unde acustice de suprafata) bazati pe straturi subtiri din materiale piezoelectrice ecologice de (Ba_{1-x}Cax) (ZryTi_{1-y}) O₃ (BCZT) obtinute prin tehnica depunerii laser pulsata pe suporturi monocristal de titanat de strontiu (SrTiO₃), utilizati pentru detectia variatiei presiunii. Straturile subtiri folosite in detectia variatiei presiunii sunt formate dintr-o solutie solida de titanat de bariu dopat cu calciu si titanat de bariu dopat cu zirconiu ((Ba_{1-x}Cax) (ZryTi_{1-y}) O₃ - abreviat BCZT). Acest tip de senzori **imbunatatesc** detectia variatiei de presiune printr-un salt de frecventa de ordinul zecilor de kHz, la temperatura camerei si cu un timp de raspuns de ordinul milisecundelor.

Sunt cunoscute metode de realizare a senzorilor SAW care nu folosesc ((Ba_{1-x}Cax) (ZryTi_{1-y}) O₃ - (BCTZ), de exemplu utilizeaza cuarț (SiO₂) [1], niobat de litiu (LiBnO₃) [2], oxid de zinc (ZnO) [3]. Un alt material intens studiat si utilizat pentru senzorii SAW este plumbul, si anume titanatul de plumb (monocristale) (PbTiO₃) și titanatul de zirconat de plumb (Pb (ZrxTi_{1-x}) O₃ sau PZT) [4].

Aceste metode prezinta o serie de dezavantaje, astfel in cazul utilizarii senzorilor SAW pe baza materialelor amintite sunt date de limitarile acestora, de exemplu costul, dependenta de temperatură [5] și viteza de propagare. In cazul folosirii titanatului de zirconat de plumb, deși au numeroase proprietăți importante, inclusiv un modul elastic ridicat, un factor de cuplare electromecanic ridicat și caracteristici excelente de frecvență-temperatură [4], materialele care conțin plumb sunt extrem de toxice și toxicitatea lor este îmbunătățită în continuare la temperaturi ridicate datorită volatilizării compușilor.

Sunt cunoscute metode de sinteza a straturilor subtiri de BCTZ, pe diverse suporturi policristaline sau monocristal, cu aplicatii in diverse domenii, precum tehnica de descompunere metal-organica (MOD) [6], metoda sol-gel [7], spin-coating [8] sau RF magnetron sputtering [9].

Aceste metode prezinta o serie de dezavantaje, precum obtinerea de straturi amorfe, straturi ce necesita tratamente termice/chimice ulterioare, suprafete neuniforme, grosimi variabile pe suprafata depusa; etc.

Scopul invenției este de a obtine senzori SAW cu sensibilitate imbunatatita, pe baza de solutie solida de titanat de bariu dopat cu calciu si titanat de bariu dopat cu zirconiu ((Ba_{1-x}Cax) (ZryTi_{1-y}) O₃ - (BCTZ, pentru detectia variatiei de presiune la temperatura camerei, prin metoda ablatiei laser pulsata, cu salt in frecventa de ordinul zecilor de kHz si timp mic de raspuns (de ordinul milisecundelor).

METODA conform invenției inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca folosind ablatia laser pulsata ca metoda de depunere a straturilor active piezoelectrice, se obtin straturi cristaline, cu suprafete foarte compacte si uniforme, grosimi controlabile pe intreaga suprafata a senzorului SAW, constante dielectrice mari si pierderi mici.

Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



Problemele pe care le rezolva inventia sunt atat imbunatatirea sensibilitatii senzorilor de tip SAW, prin folosirea unor materiale ecologice cu coeficient piezoelectric ridicat ($d_{33} > 200$) pentru detectia variatiei de presiune cat si inlocuirea din astfel de dispozitive a materialelor ce contin elemente toxice (ex: PZT, PMN, PMN-PT). Prin aceasta metoda se pot obtine senzori SAW care permit detectia variatiei de presiune la temperatura camerei in interval scurt de timp.

Metoda, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- permite obtinerea de senzori SAW bazati pe straturi subtiri din materiale ecologice (BCTZ) cristaline, uniforme si omogene, cu coeficient piezoelectric mare ($d_{33} > 200$), constanta dielectrica mare (> 3000) si pierderi dielectrice mici (< 0.001);
- Permite detectia variatiei presiunii la temperatura camerei;
- saltul in frecventa este de pana la 60 kHz;
- timp de raspuns mic (secunde).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezintă constă în obținerea de noi straturi sensitive la variația presiunii la temperatura camerei. Filmele sensitive, bazate pe materiale piezoelectrice fara elemente toxice (BCTZ) descrise în această invenție se utilizează în designul unui senzor cu unde acustice de suprafață (SAW). Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este compus, uzual, dintr-un substrat, o pereche de traductori interdigitali, precum și un strat sensibil la variatia presiunii. Semnalul electric, aplicat unuia dintre traductori, generează o undă acustică de suprafață care se propagă către celălalt traductor, unda mecanică fiind convertită în semnal electric. Sinteza straturilor piezoelectrice de BCTZ, sensitive la variatia presiunii se realizează prin metoda ablatiei laser, sensibilitatea marita a acestor straturi obtinandu-se prin variatia parametrilor de depunere.

Conform metodei de obtinere a senzorilor SAW bazati pe filme subtiri de BCZT se realizeaza prin depunerea straturilor active piezoelectrice pe suporturi monocristal de SrTiO₃ folosind tehnica depunerii laser pulsate (abreviata PLD). Pentru aceasta, in procesul de ablatie a fost folosita o tinta ceramica de BCTZ, preparata prin metoda conventionala de sinterizare, cu o densitate mai mare de 95% din densitatea teoretica. Lungimea de unda folosita a fost de 193 nm (ArF) iar fluenta laser a variat intre 2 J/cm². Substratul a fost montat pe un sistem de incalzire electric, setat la temperatura de 700°C si mentinut la distanta de 4 cm de tinta. In timpul procesului de depunere, in camera de recatie a fost introdus oxigen la presiunea de 0.1 mbar. Numarul de pulsuri a fost de 8.000. In timpul depunerilor, tinta au fost rotita si translata evitandu-se astfel deteriorarea acestora. Incalzirea substraturilor a fost facuta cu o viteza de 500/min iar racirea cu 100/min in atmosfera de oxigen la presiunea de 2.9 mbar. Pentru determinarea proprietatilor electrice ale straturilor de BCZT si pentru a le integra in dispozitivul de testare la diferite presiuni au fost realizate diverse configuratii de electrozi metalici folosind tehnica evaporarii termice. Astfel au fost realizate depuneri de electrozi metalici de Au cu grosimi de aproximativ 200 nm pe straturile subtiri active piezoelectrice utilizand o masca cu electrozi de tip interdigitali (IDT) cu perioada de 50 μm și latimea digitilor de 50 μm. Pe electrozii de Cr/Au au fost lipite fire de Au cu diametrul de 50 μm si lungimea de aproximativ 5 cm. Pentru lipire a fost folosita pasta de Ag conductoare, cu o concentratie a particulelor de Ag de minim 70%, iar procedura a fost facuta utilizandu-se un microscop optic. In acest mod au fost lipite 4 fire pe fiecare proba, aceasta corespunzand semnalului de intrare si, respectiv, iesire (figura 1).

Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



Semnalul electric, aplicat pe unul din traductori, genereaza o unda acustica de suprafata care se propaga catre celalalt traductor, unda mecanica fiind convertita in semnal electric. Pentru evaluarea raspunsului in frecventa al senzorului SAW lantul de masura este compus dintr-un amplificator si un frecventmetrul cuplat la un PC cu care se culeg semnalele obtinute.

Se da in continuare, un exemplu de realizare de senzori SAW bazati pe materiale piezoelectrice (BCTZ)

Figura 2: senzori SAW pe baza de BCZT pentru detectia variatiei presiunii

Referitor la Figura 2, metoda de obtinere a senzorilor SAW pe baza de BCZT utilizand ablatia laser pulsata, presupune urmatoarele etape:

- Substratul monocristal din BCZT este curătat timp de 10 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetona, metanol, apă deionizată.
- Substratul se monteaza in camera de ablatie, paralel cu tinta ceramica de BCTZ
- se porneste sistemul de pompe de vid (presiunea finala inainte de inceperea procesului de ablatie fiind de 3×10^{-5} bar)
- Se introduce gazul in camera de reactie (oxigen) pana la presiunea de 0.1 mbar
- se incalzeste substratul de SrTiO₃ cu o viteza de 50 Celsius/minut
- se directioneaza fasciculul laser catre tinta ceramica de BCZT care se roteste si translateaza; cu o rata de repetitie de 5 Hz si un numar de 8000 de pulsuri
- la finalul procesului de ablatie, proba se raceste in curgere de oxigen la presiunea de 200 mbar cu o viteza de 10 Celsius/min/
- Realizarea traductorilor digitali a fost facuta prin tehnica evaporarii termice folosind masti comerciale. Pentru a asigura o aderenta buna a aurului pe substrat, pe filmul subtire de BCZT au fost depuse initial un strat intermediar de Cr, cu o grosime de aproximativ 10 nm. Grosimea de 200 nm pentru stratul de aur a fost monitorizata in situ cu ajutorul unui cristal de cuarț, calibrat pentru cele doua materiale depuse. Ulterior depunerii celor doua straturi subtiri, substraturile au fost lasate in incinta timp de aproximativ doua ore pentru a ajunge la temperatura camerei ($\approx 26^\circ\text{C}$).

Aplicatie practica a senzorilor SAW bazati pe materiale piezoelectrice (BCTZ):

Senzorii au fost testati in conditii de laborator si de mediu reale, raspunsul senzorilor la variatia presiunii fiind prezentata in figurile 3, 4 si 5.

In urma testelor putem concludiona:

- raspunsul senzorilor este proportional atat cu variatia de presiune la care sunt supusi.

In figura 4 si 5 se prezinta un exemplu de raspuns al senzorului de presiune bazat pe straturi subtiri de BCZT depuse prin ablatie laser pe substraturi monocristal de SrTiO₃, supus variatiei de presiune in conditii de laborator si conditii reale. Din figura se observa ca saltul de frecventa este de aproximativ 60 kHz iar timpul de raspuns este de ordinul milisecundelor.

Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



Bibliografie

- [1] F. D. Lucia, P. Z. Jr, F. Frazatto, M. Piazzetta, and A. Gobbi, "Design, Fabrication and Characterization of SAW Pressure Sensors for Extreme Operation Conditions," *Procedia Engineering*, vol. 87, pp. 540–543, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.544.
- [2] K. Lee, W. Wang, T. Kim, and S. Yang, "A novel 440 MHz wireless SAW microsensor integrated with pressure–temperature sensors and ID tag," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 17, no. 3, pp. 515–523, Mar. 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/3/014.
- [3] A. Talbi, F. Sarry, L. Le Brizoual, O. Elmazria, and P. Alnot, "Sezawa mode SAW pressure sensors based on ZnO/Si structure," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, vol. 51, no. 11, pp. 1421–1426, Nov. 2004, doi: 10.1109/TUFFC.2004.1367481.
- [4] Zheyao Wang, Chao Wang, and Litian Liu, "Design and analysis of a PZT-based micromachined acoustic sensor with increased sensitivity," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, vol. 52, no. 10, pp. 1840–1850, Oct. 2005, doi: 10.1109/TUFFC.2005.1561640.
- [5] M.-B. Bouzourâa, Y. Battie, S. Dalmasso, M.-A. Zaïbi, M. Oueslati, and A. En Naciri, "Temperature dependent optical properties of ZnO thin film using ellipsometry and photoluminescence," *Superlattices and Microstructures*, vol. 117, pp. 457–468, May 2018, doi: 10.1016/j.spmi.2018.03.078.
- [6] T. S. Kalkur , Woo-Chul Yi , Elliott Philofsky , Lee Kammerdiner & Tony Rywak
Electrical characteristics of high dielectric constant BCZT thin films, *Integrated Ferroelectrics*, Volume 38, 2001 - Issue 1-4 Pages 289-295 | Received 14 Mar 2001, Published online: 19 Aug 2006
- [7] Xin Jiang, Dan Wang, Mingze Sun, Ningjing Zheng, Shengwei Jia, Huanhuan Liu, Dongxu Zhang and Wei Li, Microstructure and electric properties of BCZT thinfilms with seed layers, *RSC Adv.*, 2017,7, 49962–49968
- [8] Kang, G., Yao, K. & Wang, J. $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Ferroelectric thin films prepared from chemical solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 986–991 (2012).
- [9] Q. Simon, C.J.M. Daumont, S. Payan, P. Gardes, P. Poveda, J. Wolfman, M. Maglione, Extreme dielectric non-linearities at the convergence point in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 747, 2018, Pages 366-373, ISSN 0925-8388,

Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



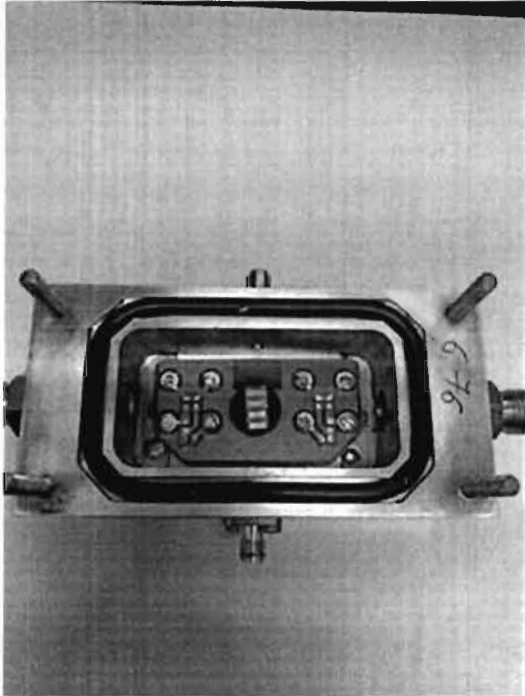
REVENDICARI

1. senzor cu unde acustice de suprafață (SAW) de detectie a variatiei presiunii caracterizat prin aceea că este alcătuit dintr-un substrat monocristalin de SrTiO₃, un strat piezoelectric (BCTZ) sensibil la variatia presiunii si o pereche de traductori interdigitali metalici (Au/Cr)
2. straturile piezoelectrice de BCTZ, utilizate în condițiile revendicării 1, se caracterizează prin aceea că se pot sintetiza prin ablatie laser pulsata.
3. straturile de BCTZ, utilizate în condițiile revendicării 1, sintetizate prin ablatie laser, se caracterizează prin aceea că prezinta o constanta dielectrica mare (3000) si pierderi dielectrice mici (0.001).
4. straturile de BCTZ, utilizate în condițiile revendicării 1, nu contin elemente toxice si prezinta un coeficient piezo ridicat ($d_{33} > 200$).
5. straturile sensitive de BCZT descrise în condițiile revendicării 1 se caracterizează prin aceea că se utilizează în senzori de tip SAW pentru detectia variatiei de presiune.
6. straturile de BCTZ, utilizate în condițiile revendicării 1, sintetizate prin ablatie laser, se caracterizează prin aceea că la aplicarea unei presiuni externe, prezinta o variatie in frecventa de 60 kHz.
7. substratul monocristal utilizat în conditiile revendicării 1 se caracterizează prin aceea că este realizat din titanat de strontiu si bariu (SrTiO₃).
8. traductorii digitali metalici utilizati în conditiile revendicării 1 se caracterizează prin aceea că se pot sintetiza prin evaporare termica.

Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



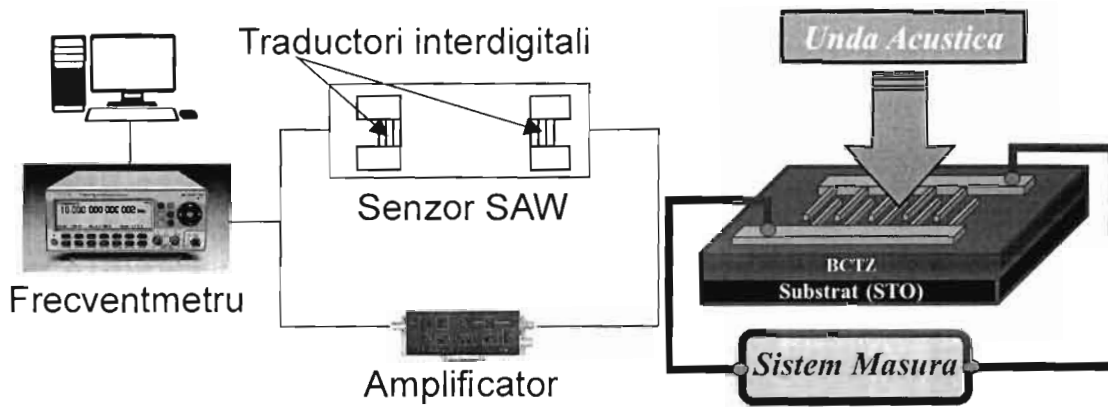
Figura 1: Dispozitiv experimental folosit pentru teste de presiune pentru senzorii SAW (in centru) bazati pe straturi subtiri de BCTZ



Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



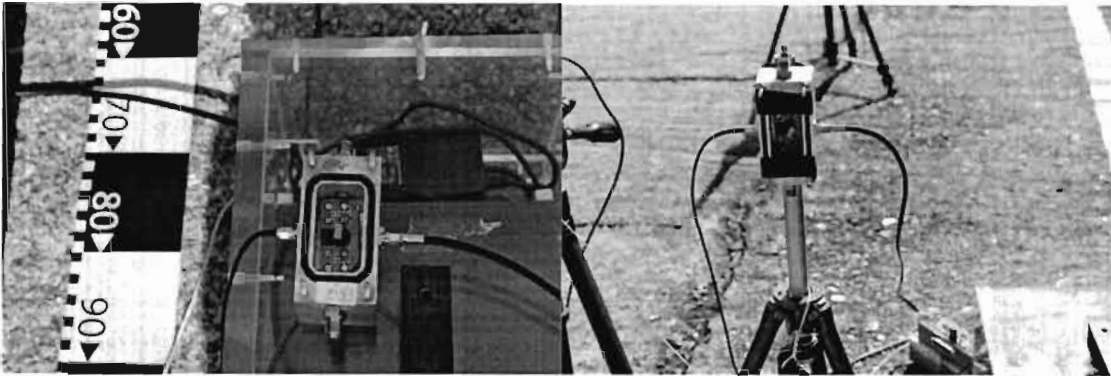
Figura 2: Schema functionala de obtinere senzori SAW pe baza de BCZT pentru detectia variatiei presiunii



Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



Figura 3 Senzor de BCTZ/STO montat in ansamblul de masura



Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU



Figura 4 Raspuns sensor SAW bazat pe straturi de BCZT depuse pe STO, supus unei variatii de presiune in conditii de laborator

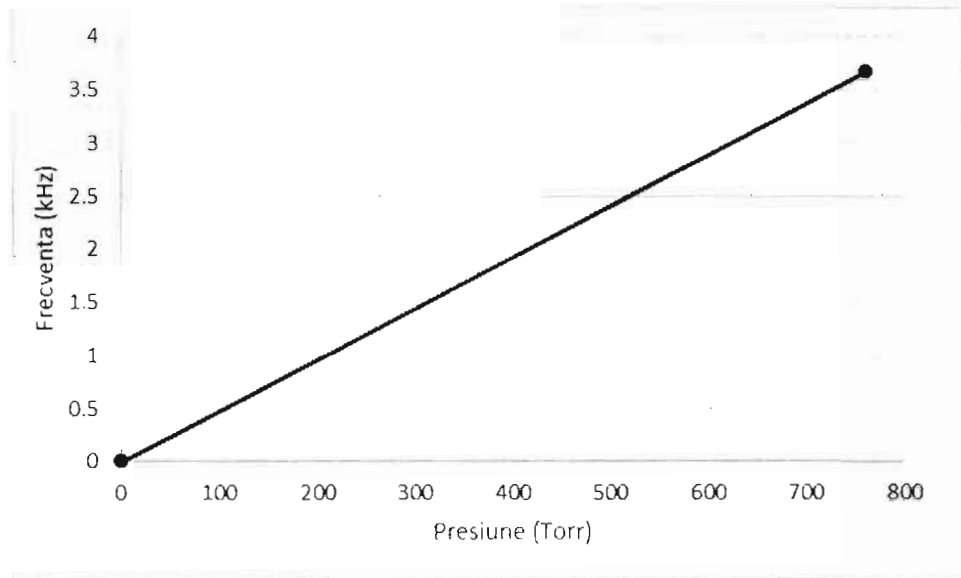
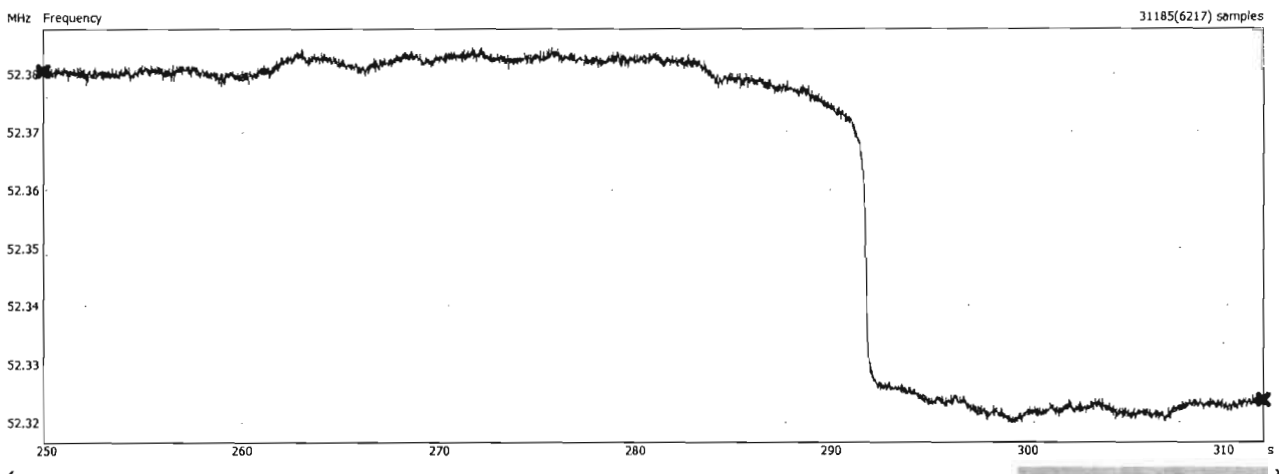


Figura 5 Raspuns sensor SAW bazat pe straturi de BCZT depuse pe STO, supus unei variatii de presiune in conditii de mediu reale



Director General,
Dr. Marian ZAMFIRESCU

