



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00617**

(22) Data de depozit: **08/10/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. **4/2023**

(71) Solicitant:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;**
- **MGM STAR CONSTRUCT S.R.L., STR.PÂNCOTA NR.7, BL.13, SC.1, AP.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

- **PITICESCU MIOARA ROXANA, ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155, BL. 21, SC. C, AP. 90, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SOBEȚKII ARCADII, STR.MAGNOLIEI, NR.101, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,**

RO:

- **CIOBOTA CRISTINA FLORENTINA, STR.M.E.BUTEICA, NR.8, BL.62, AP.37, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **STĂNOIU ADELINA, ALEEA COSTINEȘTI, NR.7, BL.4, SC.A, ET.3, AP.8, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SIMION CRISTIAN EUGEN, STR. MOLDOVENI NR. 6, BL. 59, SC. 1, AP. 2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **FLOREA OVIDIU GABRIEL, STR. FIZICIENILOR, NR.4, BL.3, SC.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;**
- **SOBEȚKII ARCADIE, STR.CREMENIȚA, NR.82, AP.7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **VISAN MIHAI, STR.PÂNCOTA, NR.7, BL.13, AP.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CĂPĂȚINĂ VALENTINA, STR. CREMENIȚA, NR.82, AP.7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE PRIN METODA DC REACTIVE SPUTTERING A UNUI SENZOR PE BAZĂ DE FILME NANOSTRUCTURATE DE WO₃ PENTRU DETECȚIA CO₂**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor pentru detecția CO₂ la concentrații cuprinse între 400-3000 ppm, în atmosferă de umiditate relativă RH variabilă cuprinsă între 0-50%, utilizând ca material senzitiv filme subțiri de WO₃ nanostructurat cu grosimea medie de 125 nm depuse pe substraturi din alumină cu interdigiti din aur și încălzitor din platină prin metoda de pulverizare reactivă DC, la un vid de minim 10⁻³ Pa,

presiunea parțială a amestecului de gaze, Ar/O₂ = 60/40%, introdus în incintă 1-4 Pa, puterea de lucru a sursei 220W, viteza de rotație a caruselului 20 rpm, durata procesului de depunere 40 min, distanța dintre catodul de W și substraturi fiind de 50 mm.

Revendicări: 1

Figuri: 2

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 2021 0617 Data depozit 08-10-2021

Procedeu de obținere prin metoda DC Reactive Sputtering a unui senzor pe bază de filme nanostructurate de WO₃ pentru detecția CO₂

Invenția se referă la utilizarea oxidului de wolfram (WO₃) ca material oxidic semiconductor sub formă de filme nanostructurate, capabil să detecteze CO₂ în condiții similare celor întâlnite în teren. Problema pe care o rezolvă invenția propusă spre brevetare are la bază capacitatea materialului gaz-senzitiv de tip WO₃ sub formă de filme nanostructurate de a reacționa cu dioxidul de carbon la concentrații în domeniul părților per milion (ppm) și răspunsul de senzor la diferite concentrații de CO₂ pentru mai multe niveluri de umiditate relativă (RH) pentru care s-au putut stabili curbele de calibrare ale materialului gaz-senzitiv.

Dioxidul de carbon este un gaz incolor, inodor, prezent în atmosfera înconjurătoare cu un puternic efect de seră, dificil de detectat cu senzori pe bază de oxizi metalici semiconductori [1].

Pentru a preveni riscurile de sănătate asociate cu expunerea la CO₂, limitele impuse sunt de 5000 ppm pentru expunere pe termen lung (perioada de referință TWA de 8 ore, unde TWA reprezintă media limitei de expunere a unui angajat la un gaz de test, admisă pentru o durată de 8 ore.) și 15.000 ppm pentru expunere pe termen scurt (perioada de referință de 15 minute) (EH40/2005 Limite de expunere la locul de muncă - ediția a patra, publicată în 2020).

Concentrațiile tipice pentru spațiile interioare cu schimb bun de aer sunt cuprinse între 400 și 1000 ppm CO₂, iar nivelul de siguranță general acceptat pentru aerul exterior este în prezent de 400 ppm CO₂ [2]. În spațiile închise, concentrațiile de CO₂ cuprinse între 1000 și 5000 ppm determină progresiv dureri de cap, somnolență, pierderea atenției, ritm cardiac crescut și greață ușoară [3].

O analiza a patentelor în acest domeniu a evidențiat că utilizarea WO₃ ca material sensibil în detecția mai multor gaze, cum ar fi NO₂ [4.], NH₃ [5.] și H₂ [6]. Un alt brevet [7] descrie obținerea de filme subțiri sticloase din telurit de wolfram prin metoda RF-sputtering.

Metoda de depunere reactivă sputtering în curent continuu (DC Reactive Sputtering) a filmelor subțiri este o metodă frecvent utilizată în industrie și poate fi ușor transpusă la scară. Comparativ cu alte metode de depunere de filme subțiri ca ALD (Atomic Layer Deposition), EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) și RF Sputtering, aceasta oferă mai multe avantaje în cazul depunerii de WO₃, printre care se numără: viteza mai mare de depunere, preț redus al echipamentelor și materialelor, consum mai mic de energie, timp scăzut de lucru, obținerea de

filme cu densitate și omogenitate ridicată, aderență îmbunătățită, obținerea de filme cu grosimi controlate [8,9].

Prezenta invenție se referă la utilizarea unui procedeu de depunere DC Reactiv Sputtering care permite obținerea de filme cu grosimi controlate cuprinse în domeniul 100-400 nm utilizând ținte comerciale de W, pe substraturi planare comerciale pe bază de alumina prevăzute cu electrozi interdigiti cu rolul de conductori metalici pentru obținerea filmelor de WO_3 având specificitate pentru CO_2 la concentrații în domeniul părților per milion (ppm) în condiții similare celor de teren. Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 prezintă microscopia electronică de baleiaj a filmelor de WO_3 depuse pe substrat comercial de alumina cu interdigiti din aur și încălzitor din platină

Figura 2 prezintă variația rezistenței electrice a filmului nanostructurat de WO_3 în atmosferă cu RH variabil, pentru expuneri succesive la concentrații de CO_2 (a); Semnalul de senzor funcție de concentrația de CO_2 pentru diferite RH (b).

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției fără ca acesta să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.

Exemplul 1.

Ținta comercială de W (Testbourne Ltd, UK) de 2 inch a fost lipită pe un suport răcit din cupru, utilizând un adeziv conductor termic și electric epoxidic comercial tip EPO.TEC E4110 pentru asigurarea contactului electric a țintei de W cu catodul sursei magnetron și a transferului termic pentru eliminarea stresului termic și fisurarea catodului, și fixată pe catodul sursei magnetron montat în incinta de vid dotată cu sistem de pompare și dozare gaze tehnologice și conectată la sursa DC sputtering de 300Wt.

Substraturile comerciale de alumina cu inter digiți (Dropsense) au fost montate în partea superioară a incintei pe un sistem carusel. Condițiile de lucru la depunerea filmelor de WO_3 au fost următoarele: vid inițial 10^{-3} Pa, presiunea parțială a amestecului de gaze ($Ar/O_2=60/40\%$) introdus în incintă 1-4 Pa, puterea de lucru a sursei 220 W, viteza de rotație a caruselului 20 rpm, durata procesului de depunere 40 min, distanța dintre catodul de W și substraturi fiind de 50mm. După terminarea operației, incinta a fost devidată și substraturile pe care au fost depuse filmele de WO_3 au fost desprinse și caracterizate pentru determinarea grosimii filmului depus prin microscopie de forță atomică. Măsurătorile au evidențiat că grosimea medie a filmului de WO_3 pe substraturile comerciale a fost de 125 nm.

Testele de sensibilitate la CO₂ pentru straturile subțiri de WO₃ depuse au fost realizate în regim dinamic, în flux de aer sintetic cu puritate 5.0 cu ajutorul unei stații computerizate de mixare a gazelor [10]. Temperatura de operare de 300°C a fost stabilită pe baza evaluării comparative a sensibilității la stimul și a timpilor de răspuns/revenire după expunere, în domeniul de temperaturi cuprins între 100 și 400°C.

La temperatura de operare de 300°C s-a urmărit variația rezistenței electrice a WO₃ în condiții de umiditate relativă variabilă (RH) cuprinsă între 0 și 50%, unde 50% este valoarea medie general acceptată în aplicații de teren. Pentru fiecare atmosferă cu RH controlat s-a urmărit variația rezistenței electrice ca urmare a expunerii la concentrații progresive de CO₂.

În Figura 2a este prezentată variația rezistenței electrice a WO₃ în atmosferă cu umiditatea relativă variabilă (0, 10, 30, 50%RH) și pentru o plajă largă de concentrații de CO₂ (400, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 ppm).

În Figura 2b este reprezentat semnalul de senzor, calculat pe baza rezultatelor din Figura 1a după formula: $S = R_{\text{aer}} / R_{\text{gaz}}$, unde R_{aer} este rezistența electrică în aer sintetic cu puritate 5.0 iar R_{gaz} este rezistența electrică în aer sintetic cu noxe de CO₂ în concentrațiile menționate.

Relația ce definește dependența semnalului de senzor (S) funcție de concentrația de CO₂ (p_{CO_2}) pentru diferite umidități relative este: $S = a \cdot p_{\text{CO}_2}^b$ (Tabel 1).

Tabelul 1. Dependența semnalului de senzor ($S = a \cdot p_{CO_2}^b$) funcție de concentrația de CO₂ (p_{CO_2}) pentru diferite umidități

RH	a	b
0%	0.4887±0.2592	0.3176±0.0704
10%	0.1593±0.0344	0.4357±0.0285
30%	0.1288±0.0126	0.4437±0.0129
50%	0.1215±0.0090	0.4399±0.0097

Bibliografie:

1. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
2. N. L. Sireesha, Correlation amongst Indoor Air Quality, Ventilation and Carbon Dioxide, Journal of Scientific Research 9 (2017) 179.
3. J. G. Allen, P. MacNaughton, U. Satish, S. Santanam, J. Vallarino, J. D. Spengler, Association of Cognitive Function Scores with Carbon Dioxide, Ventilation, and Volatile Organic Compound Exposures in Office Workers: A Controlled Exposure Study of Green and Conventional Office Environments, Environmental Health Perspectives 124 (2016) 6.
4. CN109521064 - WO3 HOLLOW SPHERE-BASED ROOM-TEMPERATURE NO2 SENSOR AND PREPARATION METHOD THEREOF
5. CN107607590 - FLEXIBLE PLANE-TYPE NH3 GAS SENSOR BASED ON PANI (AT) FLOWER-LIKE WO3 NANOSCALE SENSITIVE MATERIAL AND APPLICATION THEREOF
6. CN110646474 - WIRELESS PASSIVE H2 GAS SENSOR BASED ON WO3 AND PREPARATION METHOD THEREOF
7. KR1020050121046 - METHOD FOR FABRICATING TUNGSTEN-TELLURIDE GLASS THIN FILM AND WIDEBAND PLANAR AMPLIFIER HAVING THE SAME, ESPECIALLY FOR HAVING EXCELLENT THERMAL CHARACTERISTICS IN WIDEBAND AMPLIFIER
8. José Maria Clemente da Silva Filho , Viktor A. Ermakov & Francisco Chagas Marques, Perovskite Thin Film Synthesised from Sputtered Lead Sulphid, Scientific REPORTS (2018) 8:1563 | DOI:10.1038/s41598-018-19746-8]
9. Brevet OSIM Nr. 131119/30.07.2019, "Procedeu de obtinere a filmelor subtiri din titanat de bariu si strontium dopat cu cupru prin metoda RF-Sputtering" autori: Sobetkii Arcadie, Visan Mihai, Roxana Mioara Piticescu, Cristina Florentina Rusti, Adrian Mihail Motoc, Marcel Ionica, Dumitru Ulieru.
10. A. A. Sobetkii, M.T. Olaru, U. Cindemir, L. Osterlund, A. Stănoiu, C. E. Simion, S.E. Bejan, R.E. Irimescu, Deposition and characterization of thin films based on nanostructured WO3 as sensorial elements for detection of H2S, Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials, 2020, 50(3), 387-394 Romanian Journal of Materials 2020, 50 (3)

Revendicări:

Procedeu de obținere a unui senzor pentru detecția CO₂ la concentrații cuprinse între 400-3000 ppm, în atmosfera de umiditate relativă variabilă cuprinsă între 0 - 50% RH, caracterizat prin aceea că utilizează ca material senzitiv filme subțiri de WO₃ nanostructurat cu grosimea medie de 125 nm depuse pe substraturi din alumina cu interdigiti din aur și încălzitor din platină prin metoda DC Reactive Sputtering, la un vid de minim 10⁻³ Pa, presiunea parțială a amestecului de gaze (Ar/O₂=60/40%) introdus în incintă 1-4 Pa, puterea de lucru a sursei 220 W, viteza de rotație a caruselului 20 rpm, durata procesului de depunere de 40 min, distanța dintre catodul de W și substraturi fiind de 50mm.

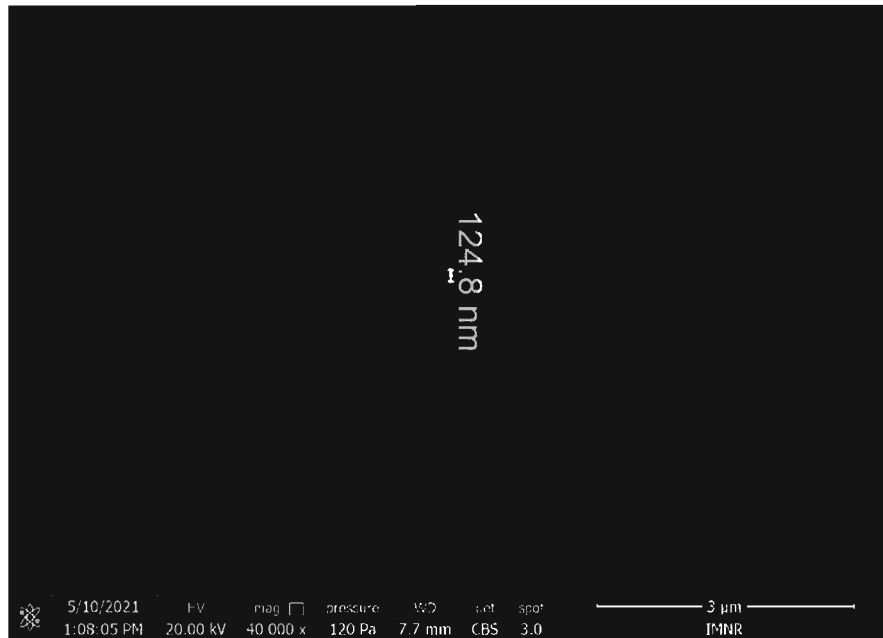


Fig. 1. Microscopia electronică de baleiaj a filmelor de WO_3 depuse pe substrat de alumina cu interdigiti din aur si încălzitor din platină

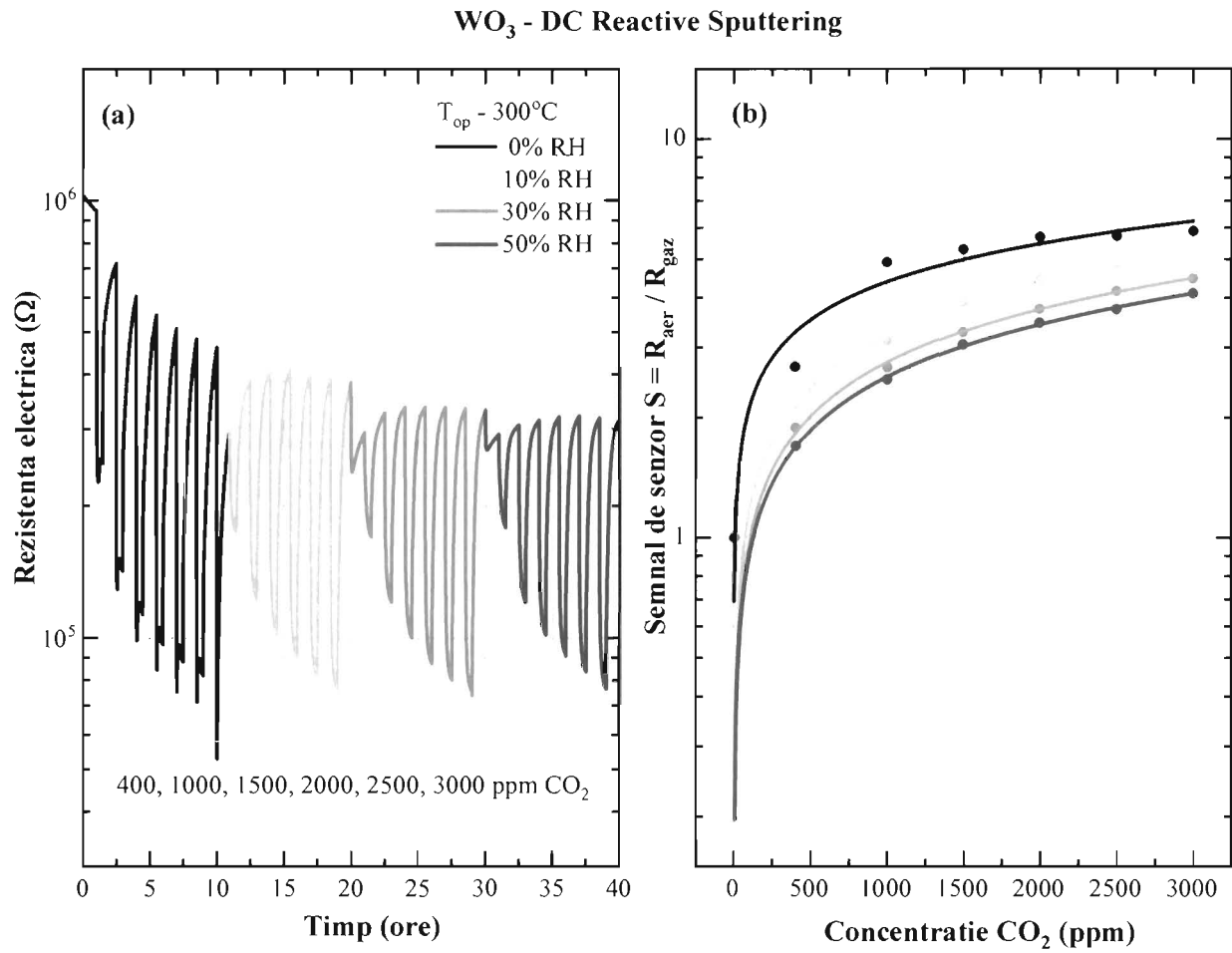


Figura 2. Variația rezistenței electrice a filmului nanostructurat de WO₃ în atmosfera cu RH variabilă după expuneri succesive la concentrații de CO₂ (a); Semnalul de senzor funcție de concentrația de CO₂ pentru diferite RH (b).