



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00729

(22) Data de depozit: 03/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR (INCDFM),  
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• BURUIANA ANGEL-THEODOR,  
STR.CONȘTANȚEI, BL.H5, SC.B, AP.32,  
NĂVODARI, CT, RO;  
• SAVA FLORINEL,  
STR. VASILE CĂRLOVA NR.6, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• IACOB NICUȘOR, STR.URANUS, NR.42D,  
BL.4, ET.2, AP.15, VÂRTEJU, MĂGURELE,  
IF, RO;

• MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,  
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;  
• BOCIRNEA ELENA AMELIA,  
STR.TINERETULUI, NR.25, BL.111B, SC.2,  
AP.17, ET.4, CRAIOVA, DJ, RO;  
• OANEA MELANIA, STR.PARCULUI, NR.3,  
SC.4, ET.1, AP.7, MOTRU, GJ, RO;  
• GALCA AURELIAN CĂTĂLIN,  
STR.FLORILOR NR.2-6, AP.P2,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• MIHAI CLAUDIA, STR.ETERNITĂȚII NR.4,  
CIOCHINA, IL, RO;  
• VELEA ALIN, STR. ȘOLDANULUI, NR.23,  
BL.97, SC.2, AP.17, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• KUNCȘER VICTOR, STR.CHILIA VECHIE,  
NR.7, BL.710, SC.A, AP.18, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) SENZOR DE TEMPERATURI CRIOGENICE BAZAT  
PE PLACHETE MICROMETRICE HEXAGONALE  
DE SELENIURĂ DE CROM ȘI METODĂ DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de temperaturi criogenice pe bază de plachete micrometrice hexagonale de seleniură de crom și la o metodă de obținere a acestuia, senzorul fiind utilizat la fabricarea termometrelor miniaturizate care să opereze sub 10°K utilizabile în domeniul emergent din fizica cuantică. Senzorul conform invenției este constituit dintr-o plachetă micrometrică de seleniură de crom de formă hexagonală, cu dimensiunea laturii cuprinsă între 5...20 μm și o grosime cuprinsă între 80...200 nm, cu concentrația de Se cuprinsă între 50...60% iar concentrația de Cr cuprinsă între 40...50%, placheta fiind plasată între două contacte metalice, rezistența electrică crescând exponențial odată cu scăderea temperaturii, având o variație de 2 - 3 ordine de mărime în intervalul 10...50°K, de la 20 kΩ la 50°K până la peste 10 MΩ la 1,8°K, senzorul dobândind o sensibilitate absolută cuprinsă între 6,7 și 2,5 în intervalul de temperatură cuprins între 1...10°K.

Metoda de obținere conform invenției are următoarele etape:

a) formarea plachetelor hexagonale de seleniură de crom prin depunerea vaporilor de Cr - Se, formați prin descompunerea vaporilor de CrCl<sub>2</sub> și reacția Cr cu Se, pe un substrat care poate fi Si/SiO<sub>2</sub>, cuarț sau safir, la o temperatură cuprinsă între 600...800°C, într-o incintă prin care trece un flux de gaz care poate fi N<sub>2</sub> sau un amestec de H<sub>2</sub> și Ar, cuprins între 300...700 sccm într-un interval de timp cuprins între 10...30 min., la presiune atmosferică, și

b) transferul plachetelor de seleniură de Cr de pe substratul pe care au fost obținute, pe contactele metalice care au o distanță între ele cuprinsă între 2...5 μm, utilizând microscopul optic și folosind un material aderent care poate fi PDMS sau GelPak.

Revendicări: 2

Figuri: 3

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).



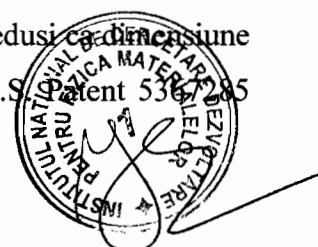
## Senzor de temperaturi criogenice bazat pe plachete micrometrice hexagonale de seleniură de crom și metodă de obținere

Angel-Theodor Buruiana, Florinel Sava, Nicusor Iacob, Elena Matei, Amelia Elena Bocirnea, Melania Oanea, Aurelian-Catalin Galca, Claudia Mihai, Alin Velea, Victor Kuncser

### Introducere

Principalul parametru de interes în criogenie este temperatura. Domeniul de temperaturi la care se operează este sub 120 K. Industria criogenică se concentrează în principal pe lichefierea gazelor (permițând transportul și utilizarea acestora folosind recipiente cu un volum mult mai mic) și pe separarea prin distilare a gazelor. Trecând dincolo de nevoile industriale, comunitatea științifică este interesată de termometrele la scară nanometrică cu sensibilitate ridicată, care să fie utilizabile în domenii emergente din fizica cuantică [J. P. Pekola *et al.* Nature Phys. 11 (2015); F. Giazotto *et al.* Nature 492, (2012); T. C. Harman *et al.* Science 297 (2002)]; prin urmare, nevoia de termometre miniaturizate care să opereze sub 10 K, fiabile, sensibile și ușor de produs este mare.

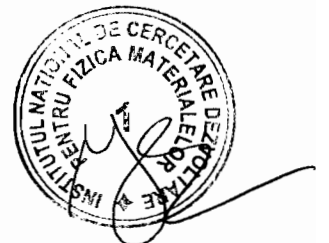
Un termometru este un dispozitiv care are un senzor pentru care cel puțin o proprietate fizică depinde de temperatură, iar variația ei cu temperatura poate fi măsurată într-un mod reproductibil. Până acum au fost dezvoltate senzori bazați pe dependența de temperatură ale propagării zgomotului, capacității electrice, susceptibilității paramagnetice, rezistenței electrice sau presiunii de vapori. Printre cei mai des folosiți senzori pentru temperatură scăzută sunt cei bazați pe modificarea rezistenței electrice [C. J. Yeager *et al.* IEEE Sensors J. 1 (2001)]. Senzorii care își modifică rezistența electrică în funcție de temperatură pot fi clasificați ca: (i) rezistori cu coeficient de temperatură pozitiv (prescurtat în engleză: „PTC”), a căror rezistență crește prin creșterea temperaturii (adică sunt conductori electrici) sau (ii) rezistori cu coeficient de temperatură negativ, (prescurtat în engleză: „NTC”), a căror rezistență scade prin creșterea temperaturii (adică sunt semiconductori electrici). Senzorii rezistivi comerciali, cum ar fi cei bazați pe cristale de oxinitură de zirconiu (Cernox) sau oxid de ruteniu, au limitări intrinseci deoarece nu sunt deloc versatili, nu pot fi reduși ca dimensiune și au rezistență ridicată la cea mai scăzută temperatură [P. Swinehart *et al.* U.S. Patent 5367285].



(1994)]. Mai mult decât atât, termometrul cu  $\text{RuO}_2$  nu poate fi folosit la temperaturi ridicate deoarece nu are sensibilitate adecvată.

Recent, investigarea proprietatilor fizice ale calcogenicilor bidimensionali cu metale de tranziție a dezvăluit fenomene fizice interesante, sugerând potențiale aplicații pentru dispozitive funcționale [B. Radisavljevic *et al.* Nat. Mater. 12 (2013)]. Cu toate acestea, dintre numeroșii compuși posibili, doar o mică parte au fost sintetizați experimental, de obicei prin sulfurizare, selenizare sau telurizare a metalelor și compușilor metalici. Mulți calcogenici ai metalelor de tranziție precum cromul dar și cei pe bază de Nb, Pt și Ti sunt dificil de produs deoarece precursorii lor de metal sau oxizi metalici au puncte de topire ridicate și presiune de vapori scăzută, ceea ce duce la un flux de masă foarte scăzut și limitează reacția de formare.

Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată este obținerea de senzori de temperaturi criogenice, formați din plachete hexagonale de seleniură de crom, cu o sensibilitate foarte mare, care să funcționeze într-un domeniu larg de temperatură, de la 300 K până sub 2 K (ultima fiind temperatura specifica atinsa in dispozitivele criogenice pe baza de He lichid cu sisteme capilare), ce beneficiază de creșterea semnificativă a rezistenței pe măsură ce temperatura scade. Metoda de obținere a plachetelor de seleniură de crom, conform invenției, rezolvă problemele tehnice menționate prin aceea că nu necesită procese de obținere complexe si temperaturi foarte ridicate. Mai mult decât atât, construcția sensorului nu necesită procese avansate de litografie cu electroni sau folosirea de materiale fotorezistente care să impurifice materialul sensibil.



### Invenția este prezentată pe larg în continuare:

FIG. 1(A) și FIG. 1(B) arată morfologia plachetelor de seleniură de crom în concordanță cu cel puțin un exemplu. Plachetele au o formă hexagonală, a căror latură poate avea o dimensiune cuprinsă între 5 - 20  $\mu\text{m}$  și o grosime cuprinsă între 80 - 200 nm. În seleniura de crom cu structură hexagonală, atomii de Se sunt împachetați hexagonal iar atomii metalului de tranziție (Cr) se afla în interstiții, astfel încât împreună formează o rețea hexagonală [T. Zhang *et al.* J. Mater. Chem. C 6 (2018)]. Imaginile de cartografiere elementală sunt prezentate în FIG. 1(C) și FIG. 1(D). Se observă că, atomii de Se și Cr sunt distribuiți uniform pe întreaga plachetă, în timp ce cuantificarea EDX demonstrează că procente atomice de Se sunt cuprinse între 50 - 60 % și cele de Cr între 40 - 50 %. Morfologia prezentată și structura generală a sistemelor de seleniură de crom indică o structură cristalină de tip hexagonal, în timp ce procentul atomic raportat sugerează o compoziție echiatomică cu posibile configurații locale ușor diferite.

FIG 2(A) prezintă imaginea optică a unui senzor de temperaturi criogenice ce constă dintr-o placheta de seleniură de crom depusă pe contacte de aur. Variația rezistenței electrice cu temperatura (între 7 și 100 K),  $R(T)$ , a unei plachete hexagonale de Cr-Se, este prezentată în FIG. 2(B). La 7 K stabilitatea temperaturii dispozitivului de măsurare este maximă. Se observă scăderea rezistenței electrice la creșterea temperaturii, tipic pentru un semiconductor (rezistor NTC). Datele experimentale pot fi approximate foarte bine printr-o ecuație exponențială (FIG. 2(B) medalion). Folosind această funcție, rezistența electrică a senzorului a putut fi estimată, prin extrapolare, până la 0.1 K, putând fi astfel comparată cu valorile rezistenței electrice din intervalul de temperatură raportat în literatura de specialitate. Rezistența electrică extrapolată a senzorului la temperaturi mai mici de 1 K, este cu patru ordine de mărime mai mare decât rezistența electrică la temperaturi de peste 50 K. La temperaturi de 1-2 K valorile de rezistență sunt sub 20  $\text{M}\Omega$ , măsurabile cu sisteme clasice. Trebuie remarcat că nu s-au observat efecte de magneto-rezistență la temperatură scăzută în câmpuri mai mici de 1 T. Prin urmare, împrăștierea electronilor pe impuritățile magnetice nu poate fi considerată ca posibil motiv pentru o abatere de la comportamentul de rezistență extrapolat.

Sensibilitatea absolută a senzorului de Cr-Se este reprezentată grafic în FIG. 3 pentru datele experimentale și cele extrapolate până la 1 K. Sensibilitatea senzorului de seleniură de crom este comparată cu sensibilitățile altor senzori de temperatură de ultimă generație din literatură. Aceasta s-a realizat în TABELUL 1, extrapolând sensibilitatea senzorului analizat la valorile temperaturii din literatură pentru comparație. Senzorul de Cr-Se are o sensibilitate mai mare decât a celor bazati pe  $\text{RuO}_2$ , CrN, ZrN, Ge-GaAs, NbN, NiCr și o sensibilitate comparabilă cu a celor mai performanți, cum



ar fi cei bazați pe InSb sau C-Pt. Deși ultimii doi senzori prezintă sensibilități relativ mai bune sub 1 K, senzorul de seleniură de crom are o sensibilitate mai bună în intervalul uzual de măsurători experimentale, de la 1 K la 10 K. În plus, spre deosebire de metoda Czochralsky utilizată pentru a obține materialul InSb sau folosirea unui fascicul cu ioni utilizat pentru materialul C-Pt, metoda de depunere chimică în stare de vapori, așa cum va fi descrisă mai departe, folosită pentru seleniura de crom, oferă o modalitate mai simplă de sinteză a materialului sensibil și prin urmare implică costuri mai reduse de a produce senzori de temperaturi criogenice.

Pentru realizarea senzorilor de temperaturi criogenice din seleniură de crom se folosește o metodă în două etape. Prima etapă constă în obținerea plachetelor de seleniură de crom prin tehnica de depunere chimică în stare de vapori. Astfel, se introduce într-un cuptor tubular un tub de cuarț, care poate avea diametrul de 2,5 cm sau 5 cm care la capete poate fi închis etanș. În tubul de cuarț se plasează o bărcuță, care poate fi din cuarț sau din alumina, în care se află pulberea precursoră, un amestec de  $\text{CrCl}_2$  și Se de mare puritate. Bărcuța este lăsată în această etapă în amonte de zona de încălzire, la mică distanță. Un substrat, care poate fi de  $\text{Si}\backslash\text{SiO}_2$ , cuarț sau safir, este poziționat cu fața în jos pe bărcuță, deasupra pulberii la mică distanță. Are loc apoi de 3 ori succesiunea de vidare și purjare a tubului de cuarț cu un debit mare de gaz inert pentru a reduce drastic concentrația de oxigen în tub. Gazul poate fi Ar,  $\text{N}_2$  sau un amestec de Ar și  $\text{H}_2$ . După a treia purjare, debitul fluxului de gaz se reduce la o valoare care poate fi între 300 și 700 sccm și este menținut constant în timpul încălzirii cuptorului. Atunci când cuptorul atinge temperatura necesară sublimării pulberii de  $\text{CrCl}_2$  și ruperii legăturilor Cr-Cl, care poate fi între 600 - 800 °C, pulberea preîncălzită, la o temperatură care poate fi între 400 - 500 °C, este mutată rapid în centrul zonei de încălzire prin deplasarea cuptorului. Are loc reacția între atomii de Cr și Se cu formarea moleculelor de Cr-Se, iar fluxul de gaz depune vaporii Cr-Se pe substrat într-un mod care favorizează formarea monocristalelor de CrSe. Se așteaptă un timp, care poate fi între 10 și 30 de minute. Pentru terminarea procesului de depunere, cuptorul este oprit și se mărește fluxul de gaz prin tubul de cuarț pentru o răcire rapidă și eliminarea vaporilor din zona suprafeței substratului. Se mută apoi cuptorul înapoi în poziția inițială, iar bărcuța este în afara zonei de încălzire. Metoda de depunere chimică în stare de vapori are avantajele unui proces rapid și permite obținerea unor plachete de înaltă calitate, dacă parametrii de depunere sunt reglați în mod optim.

A doua etapă constă în transferul unei plachete hexagonale de seleniură de crom, de pe substratul pe care a fost formată, pe contactele metalice, obținute prin fotolitografie, ale senzorului. Contactele au o grosime cuprinsă între 2  $\mu\text{m}$  și 5  $\mu\text{m}$  și o distanță între ele cuprinsă între 2  $\mu\text{m}$  și 5  $\mu\text{m}$ . În primul rând, locația plachetei care urmează să fie transferată este identificată pe substrat cu un microscopul optic. Pentru desprinderea plachetelor selectate este folosit un material solvent. Acesta



poate fi PDMS sau GelPak. Materialul aderent se aplică pe substrat în zona plachetei și apoi se desprinde ușor, placheta rămânând lipită de acesta. Sub microscop, se poziționează PDMS-ul sau GelPak-ul astfel încât placheta să fie deasupra electrozilor, se aduc în contact și se desprinde materialul aderent, placheta rămânând pe electrozi.

### Descriere figuri:

FIG. 1 ilustrează un exemplu de plachetă micrometrică hexagonală de seleniură de crom ce poate fi utilizată într-un senzor de temperaturi criogenice în conformitate cu un exemplu.

FIG. 2 ilustrează un senzor de temperaturi criogenice format dintr-o plachetă micrometrică hexagonală de seleniură de crom pe electrozi metalici și variația rezistenței electrice cu temperatura a acestui senzor în conformitate cu un exemplu.

FIG. 3 ilustrează sensibilitatea absolută a senzorului de seleniură de crom în conformitate cu un exemplu.

### Descriere tabele:

TABEL 1 ilustrează în conformitate cu cel puțin un exemplu comparația între sensibilitatea senzorului de seleniură de crom și sensibilitatea termometrelor rezistive utilizate în aplicații criogenice și domeniul lor de temperatură.



**Revendicări**

1. Senzor de temperaturi criogenice bazat pe plachete din seleniură de crom **caracterizat prin aceea că:**
  - este constituit dintr-o plachetă micrometrică de seleniură de crom hexagonală, care are dimensiunea laturii cuprinsă între 5  $\mu\text{m}$  și 20  $\mu\text{m}$ , o grosime cuprinsă între 80 nm și 200 nm și concentrația de Se cuprinsă între 50 % și 60 %, iar concentrația de Cr cuprinsă între 40 % și 50 %, placheta fiind plasată între două contacte metalice;
  - rezistența electrică crește exponențial cu scăderea temperaturii, având o variație de două-trei ordine de mărime în intervalul 10 - 50 K (de la 20 k $\Omega$  la 50 K până la peste 10 M $\Omega$  la 1,8 K);
  - are o sensibilitate absolută cuprinsă între 6,7 și 2,5 în intervalul de temperatură de la 1 K la 10 K.
  
2. Metodă pentru obținerea senzorilor de temperaturi criogenice din seleniură de crom **caracterizată prin aceea că este** constituită din următoarele etape:
  - formarea plachetelor hexagonale de seleniură de crom prin depunerea vaporilor de Cr-Se, formați prin descompunerea vaporilor de CrCl<sub>2</sub> și reacția Cr cu Se, pe substrat, care poate fi Si\SiO<sub>2</sub>, cuarț sau safir, la o temperatură cuprinsă între 600 și 800 °C, într-o incintă prin care trece un flux de gaz, care poate fi N<sub>2</sub>, Ar sau un amestec de H<sub>2</sub> și Ar, cuprins între 300 și 700 sccm într-un interval de timp cuprins între 10 minute și 30 minute, la presiune atmosferică;
  - transferul plachetelor de seleniură de crom de pe substratul pe care au fost obținute pe contactele metalice, utilizând microscopul optic și folosind un material aderent care poate fi PDMS sau GelPak.



Figuri:

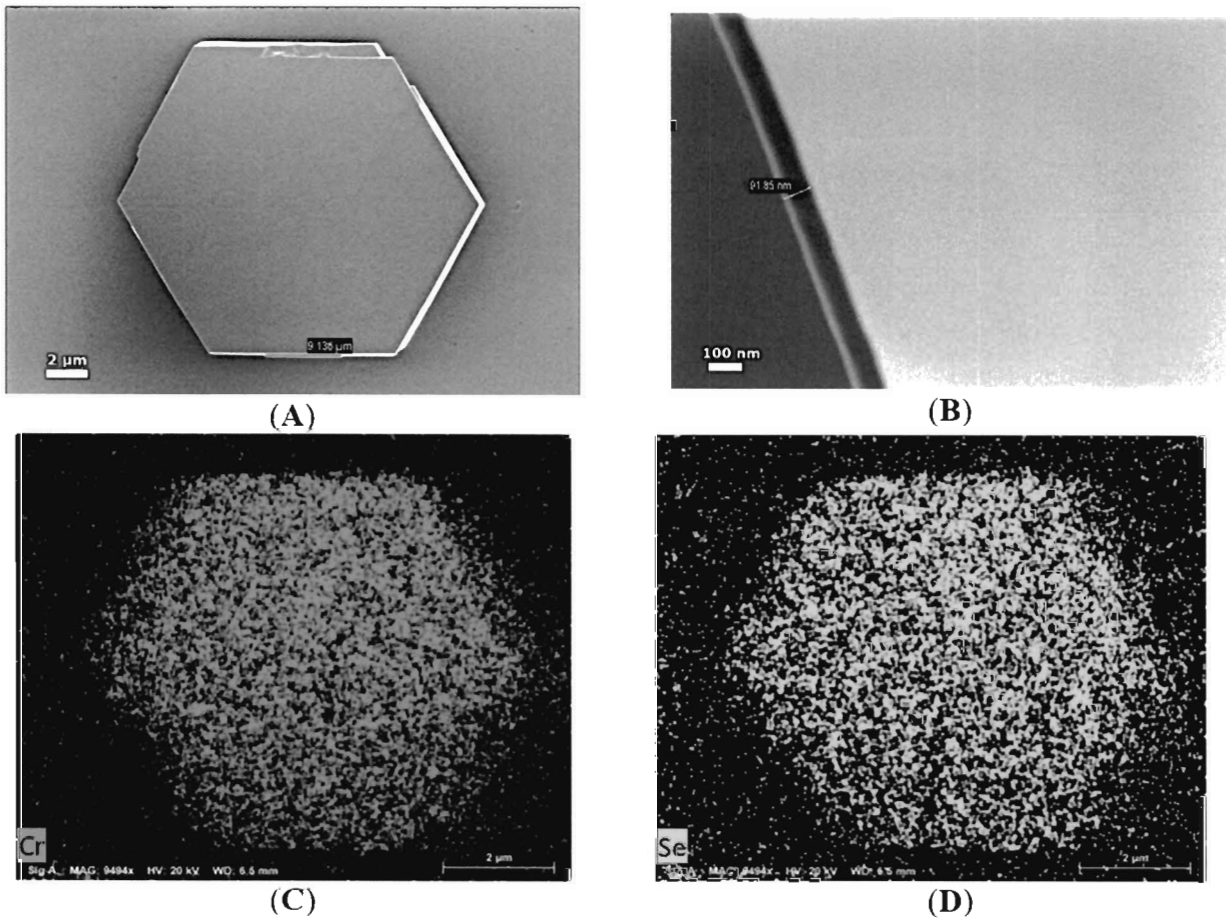
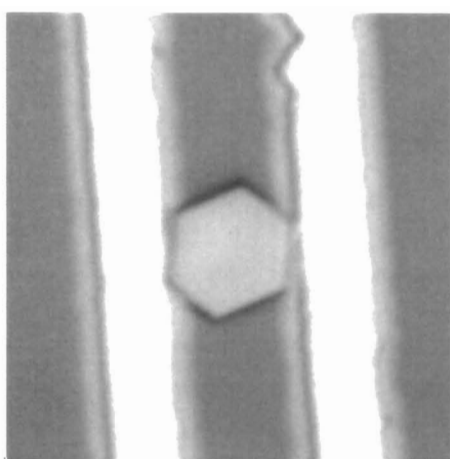
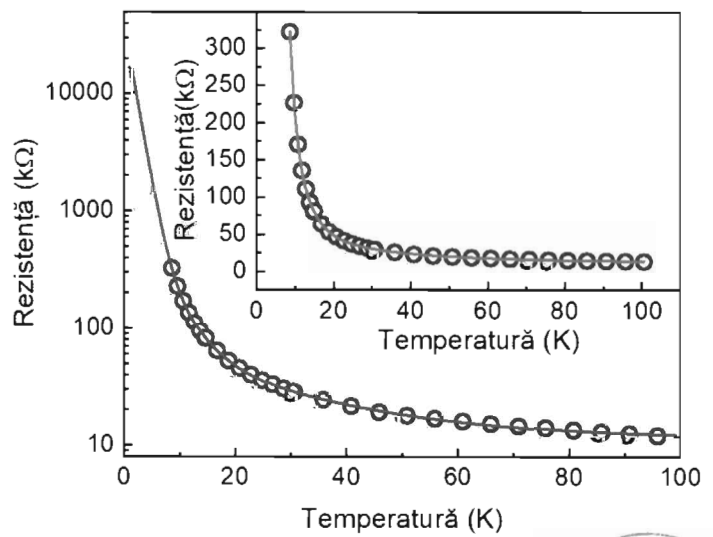


FIG 1.



(A)



(B)

FIG 2.





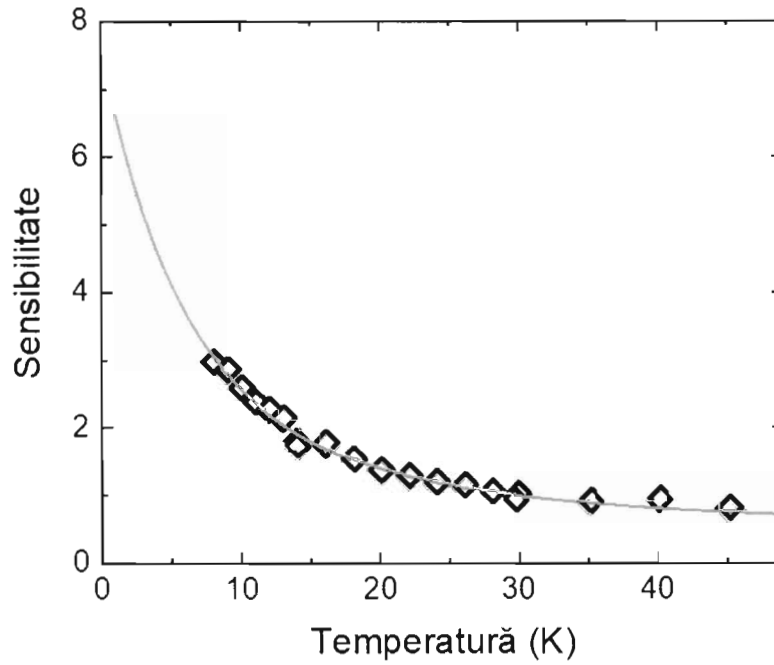


FIG 3.

Tabele:

Material	Referință	Domeniul de temperatură (K)	Sensibilitate	Sensibilitate senzor Cr-Se
RuO <sub>2</sub>	I. Dasd Bat'ko <i>et al.</i> <i>Cryogenics</i> 32 (1992)	0,1 – 1,6	2,40 – 0,25	7,49 – 6,16
CrN	T. Yotsuya, <i>Cryogenics</i> 51 (2011)	1,8 – 300	2,00 – 1,00	6,00 – 0,58
ZrN	T. Yotsuya <i>et al.</i> <i>Appl. Phys. Lett.</i> 51 (1987)	2 – 300	0,54 – 0,14	5,80 – 0,58
Ge-GaAs	V. F. Mitin <i>et al.</i> <i>Cryogenics</i> 47 (2007)	0,03 – 500	4,30 – 0,10	7,56 – 0,58
NbN	T. Nguyen <i>et al.</i> <i>J. Low. Temp. Phys.</i> 197 (2019)	0,1 – 300	3,70 – 0,70	7,49 – 0,58
NiCr	E. L. Gräffin <i>et al.</i> <i>Rev. Sci. Instrum.</i> 45 (1974)	0,4 – 4	4,70 – 0,10	7,19 – 4,62
InSb	S. A. Obukhov <i>Cryogenics</i> 34 (1994)	0,01 – 10	10,00 – 0,10	7,60 – 2,57
C-Pt	K. Blagg <i>et al.</i> <i>Carbon</i> 169 (2020)	0,1 – 8	14,88 – 0,001	7,49 – 3,06

TABEL 1

