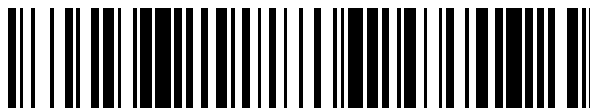


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 383**

21 Número de solicitud: 201130262

51 Int. Cl.:

G01N 27/22 (2006.01)

G01D 21/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

28.02.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.06.2013

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

11.07.2013

Fecha de la concesión:

30.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.05.2014

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD PUBLICA DE NAVARRA (100.0%)
Campus de Arrosadia
31006 PAMPLONA (Navarra) ES

72 Inventor/es:

GÓMEZ POLO, Cristina;
GIL BRAVO, Antonio;
KORILI, Sophia A.;
PÉREZ DE LANDAZABAL BERGANZO, José
Ignacio;
DE LA CRUZ BLAS, Carlos Aristóteles ;
OLIVERA CABO, Jesus;
ARMAÑANZAS SOTO, Javier y
MENDIZABAL PÉREZ, Itziar

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **DISPOSITIVO MULTIFUNCIONAL BASADO EN RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDOS CERÁMICOS CON SIMETRÍA CILÍNDRICA**

57 Resumen:

Dispositivo multifuncional basado en recubrimientos de óxidos cerámicos con simetría cilíndrica. Dispositivo multifuncional para determinar variables ambientales, compuesto por un núcleo que comprende un elemento conductor con simetría cilíndrica (4), y un recubrimiento de óxido cerámico poroso (5) sobre el elemento conductor, donde el óxido cerámico comprende un material con permitividad eléctrica variable. Este dispositivo se puede fabricar mediante técnicas sencillas y permite determinar variables como temperatura, humedad y presencia/concentración de gases con un solo aparato.

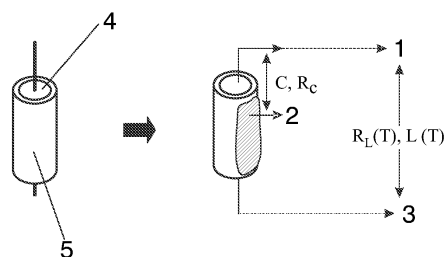


FIG. 1

ES 2 406 383 B1

DESCRIPCIÓN

5

DISPOSITIVO MULTIFUNCIONAL BASADO EN RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDOS CERÁMICOS CON SIMETRÍA CILÍNDRICA.

CAMPO DE LA INVENCION

10

La presente invención se refiere a un dispositivo para determinar variables ambientales. En particular, la invención es un sensor multifuncional para determinar variables como temperatura, humedad y presencia/concentración de gases.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

El campo de los sensores representa un sector tecnológico de continua y rápida expansión que abarca diferentes ámbitos de aplicación, como la automoción, aeronáutica, los consumibles electrónicos, laboratorios científicos y aplicaciones biomédicas. El desarrollo de las tecnologías de fabricación de películas delgadas y sistemas Micro-Electro-Mecánicos (MEMS) ha permitido integrar sensores en circuitos microelectrónicos, así como su producción a gran escala.

25

Actualmente existen sensores individuales que implican el uso de tantos dispositivos como parámetros se quieren monitorizar o controlar. Unificar varios sensores en un único dispositivo supone una simplificación global que reduce costes y aumenta la fiabilidad. El interés de los sensores multifuncionales radica en su capacidad para detectar simultáneamente varias magnitudes físicas o químicas (temperatura, presión, composición, humedad, concentración de gases u otras especies biológicas o químicas). Sus principales ventajas se encuentran asociadas con su integración y compactación en único dispositivo. Sin embargo, el desarrollo de este tipo de sensores multifuncionales implica depender de las tecnologías empleadas en el procesamiento de semiconductores (fotolitografía, implantación iónica, MEMS), cuya implantación y puesta en funcionamiento lleva asociado un alto costo. Una de las principales ventajas de la presente invención es que para su fabricación se pueden usar técnicas de bajo costo, como son la técnica de enfriamiento ultrarrápido, para el núcleo ferromagnético, y técnicas de sol-gel, para los recubrimientos nanométricos.

35

OBJETO DE LA INVENCION

La invención tiene por objeto paliar los problemas técnicos citados en el apartado anterior. Para ello, propone un dispositivo compuesto por un recubrimiento de óxido cerámico poroso sobre un elemento conductor con simetría cilíndrica, donde el óxido cerámico comprende un material con permitividad eléctrica variable. Entre los óxidos cerámicos aptos para ser usados como recubrimiento están SnO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 y Al_2O_3 y combinaciones binarias como MgCr_2O_4 - TiO_2 , V_2O_5 - TiO_2 , Nb_2O_5 - TiO_2 . El dispositivo puede disponer de tres electrodos o contactos, uno a cada lado del elemento conductor y otro sobre la capa cerámica. Opcionalmente, si el óxido cerámico se escoge entre TiO_2 y Al_2O_3 , se puede hacer uso de las propiedades memristivas de estos óxidos para reducir el número de electrodos a dos. El núcleo es, en un ejemplo preferencial, un hilo que comprende una aleación ferromagnética.

Esta aleación ferromagnética puede ser de alta permeabilidad magnética y nanocristalina. En otro ejemplo particular, el núcleo puede ser de cobre o platino. Su diámetro está preferentemente entre 10 y 500 μm . El espesor del recubrimiento de óxido cerámico es del orden de micrómetros. La invención propone también un método para determinar variables ambientales utilizando las propiedades memristivas de este dispositivo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- es un esquema que representa un dispositivo de acuerdo con la invención.

Figura 2.- es una gráfica que muestra la dependencia de la autoinducción del dispositivo de la invención con la temperatura.

Figura 3.- es una gráfica que representa la variación de la capacidad del dispositivo con la humedad relativa.

Figura 4.- es una gráfica que representa la variación de la capacidad y la resistencia del dispositivo en diferentes atmósferas modificadas a lo largo del tiempo de medida.

Figura 5.- es una curva I-V obtenida entre los terminales del dispositivo con una limitación de la corriente a 5mA.

Figura 6.- es un esquema eléctrico del dispositivo de la invención cuando se usan las características de un memristor formado por la capa cerámica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

El dispositivo de la invención se compone de un núcleo metálico con simetría cilíndrica y un recubrimiento de óxido cerámico poroso, de preferencia también cilíndrico. El diámetro del núcleo metálico (por ejemplo cobre) está comprendido entre 10 y 500 μm . El espesor de la capa de óxido cerámico está en el rango de los micrómetros. Dentro de los óxidos cerámicos porosos, se han escogido aquellos cuya permitividad es variable con la humedad, como óxidos simples TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 o Al_2O_3 , y combinaciones binarias $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Mientras que las variaciones de la impedancia eléctrica del núcleo metálico permiten medir la temperatura, las variaciones de permitividad y resistividad eléctrica del recubrimiento cerámico se emplean en la caracterización de las otras variables ambientales (humedad o concentración de gases).

15

De preferencia, pero no necesariamente, este núcleo metálico es un material ferromagnético que puede ser obtenido mediante técnicas de enfriamiento ultrarrápido. El empleo de aleaciones amorfas ferromagnéticas obtenidas mediante técnicas conocidas permite aumentar la sensibilidad del dispositivo frente a la temperatura. En concreto, el uso de aleaciones nanocristalinas permite un mayor control de la sensibilidad y el intervalo de operación. La estructura nanocristalina, granos ferromagnéticos con diámetros del orden de decenas de nanómetros embebidos en la matriz amorfa residual, se obtiene mediante tratamientos térmicos posteriores de la aleación, obtenida inicialmente en estado amorfo mediante enfriamiento ultrarrápido.

25

El esquema de un dispositivo de acuerdo con la invención se puede apreciar en la figura 1. El dispositivo presenta tres contactos eléctricos (1), (2) y (3). Los contactos (1) y (3) se realizan entre los extremos del núcleo metálico de simetría cilíndrica (en este caso un hilo). El contacto (2) se realiza sobre una capa de metal previamente depositada sobre la capa cerámica, por ejemplo una capa de Au, de manera que la capa cerámica cilíndrica queda parcialmente cubierta por el contacto (2). De este modo, entre los contactos (1) y (3) se puede medir la impedancia eléctrica del hilo, Z , que depende de la resistencia (R_L) y la inducción (L), ($Z(T) = R_L(T) + i2\pi fL(T)$). Entre los contactos (1)-(2) o (3)-(2) se miden las características eléctricas del recubrimiento cerámico, resistencia, R_C , y permitividad eléctrica. La temperatura se mide a través de las modificaciones en la resistencia eléctrica del núcleo metálico ($R_L(T)$). El empleo de un núcleo ferromagnético permite aumentar la sensibilidad térmica del dispositivo a través

35

de las variaciones de la impedancia eléctrica con la temperatura, dependencia térmica de su autoinducción, $L(T)$. De modo más particular el uso de aleaciones nanocristalinas (FeCrSiBCuNb) con temperatura de Curie de la fase amorfa residual en torno a la temperatura ambiente, permite controlar el intervalo de operación en torno a temperatura ambiente (ver figura 2). Las variaciones de la permeabilidad magnética asociadas con los cambios en el acoplamiento magnético entre ambas fases, nanopartículas ferromagnéticas y matriz amorfa residual, da lugar a variaciones en la impedancia eléctrica (autoinducción) del núcleo ferromagnético.

Por otra parte, las variaciones de los parámetros eléctricos del recubrimiento cerámico son la base de la detección de gases. La incorporación del electrodo (2) sobre un aislante y una capa de metal habilita un elemento capacitivo mediante el cual es posible detectar la presencia de gases y su identificación. La figura 3 muestra las variaciones de la capacidad, C , en función de la humedad (temperatura 20°C). El dispositivo diseñado no solo permite la detección de vapor de agua sino también la presencia de otros gases en el ambiente. A modo de ejemplo, la figura 4 muestra como tanto C como R_c presentan variaciones ante la presencia de monóxido de carbono.

La propiedad memristiva de algunos óxidos cerámicos, permite que el dispositivo funcione con sólo dos electrodos, el (1) y el (2), o dejando el electrodo (3) como electrodo flotante, permitiendo que se utilice una única fuente de excitación para medir todos los parámetros del sensor multifuncional simplificando el diseño (ver fig. 6) y la implantación práctica, ya que el número de conexiones se reduciría. Esto es posible con los óxidos de titanio y aluminio, ya que cuando se les aplica un determinado voltaje en ciertos rangos, éstos se pueden comportar como conductor o como dieléctrico. Así, cuando el voltaje aplicado a este óxido permite su uso como dieléctrico, el dispositivo se usa como sensor de gases o humedad, y cuando el voltaje es tal que el recubrimiento se comporta como conductor, se puede medir la temperatura.

La figura 5 muestra el carácter memristivo del dispositivo diseñado, donde se muestra la curva I-V obtenida entre los terminales (1)-(2) del elemento capacitivo bajo el siguiente ciclo: (1) V de 0 V a 6 V; (2) V de 6 V a -6 V; (3) V de -6 V a 0 V. La resistencia eléctrica del recubrimiento cerámico, R_c , cambia más de tres órdenes de magnitud bajo la aplicación de un determinado valor de voltaje, pasando de un estado de alta (ROFF) a baja (RON) resistencia eléctrica. Por tanto, es posible conmutar el valor de la resistencia eléctrica entre los terminales (1)-(2) mediante la aplicación de un voltaje de control V_c entre estos.

El circuito que se emplea para utilizar las características memristivas y de este modo reducir el número de terminales se muestra en la figura 6, y está basado en la suma de dos señales, V_s y

V_c ; la primera es la señal de acondicionamiento del sensor V_s que se aplica para obtener la medida del parámetro correspondiente. V_c es el voltaje de control que permite conmutar el valor de la resistencia eléctrica del recubrimiento cerámico. Cuando el memristor (recubrimiento de TiO_2) se encuentra en estado RON, el recubrimiento cerámico actúa como simple sistema de
5 conexión eléctrica, estando la respuesta del sensor determinada por la señal del núcleo metálico. Por el contrario, en el estado de alta resistencia ROFF, la respuesta del sensor se encuentra determinada por el recubrimiento cerámico.

El recubrimiento cerámico se obtiene por técnicas de sol-gel depositados sobre el núcleo
10 metálico. Mediante este procedimiento se puede controlar la estructura del óxido metálico en un amplio rango de condiciones de pH y se pueden utilizar cationes metálicos que son difíciles de obtener, como sales inorgánicas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispositivo multifuncional para determinar variables ambientales, compuesto por un núcleo que comprende un elemento conductor con simetría cilíndrica (4), caracterizado porque además comprende un recubrimiento de óxido cerámico poroso (5) sobre el elemento conductor, donde el óxido cerámico comprende un material con permitividad eléctrica variable con la humedad.
- 10 2. Dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque el elemento conductor (4) es un hilo que comprende una aleación ferromagnética.
3. Dispositivo según la reivindicación 2 caracterizado porque la aleación es una aleación ferromagnética de alta permeabilidad magnética.
- 15 4. Dispositivo según la reivindicación 3 caracterizado porque la aleación es una aleación ferromagnética nanocristalina.
5. Dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque el núcleo (4) es de cobre o platino.
- 20 6. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el diámetro del núcleo metálico (4) está entre 10 y 500 μm .
7. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el espesor del recubrimiento de óxido cerámico (5) es del orden de micrómetros.
- 25 8. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el óxido cerámico poroso es uno o una combinación de los compuestos TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , MgCr_2O_4 - TiO_2 , V_2O_5 - TiO_2 , Nb_2O_5 - TiO_2 .
- 30 9. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque está provisto de al menos un primer contacto en un extremo del conductor (1), una capa metálica cubriendo parcialmente el recubrimiento óxido, y un segundo contacto (2) sobre la capa metálica, de manera que permita habilitar un elemento capacitivo entre el núcleo (4), el óxido (5) y la capa metálica (2).

35

10. Dispositivo según la reivindicación 9 caracterizado porque está provisto de un tercer contacto(3) en el otro extremo del conductor (4).

5 11. Dispositivo según las reivindicaciones 8 y 9, donde el óxido es un óxido de titanio o un óxido de aluminio, caracterizado porque está provisto sólo de los contactos primero (1) y segundo (2).

10 12. Método para determinar variables ambientales mediante el dispositivo de la reivindicación 11 caracterizado porque hace uso de las propiedades memristivas de los óxidos de titanio o aluminio y comprende la aplicación de un voltaje de control V_c variable entre los electrodos (1) y (2) que permite la conmutación del valor de la resistencia del recubrimiento cerámico de manera que el voltaje V_c controla que la respuesta del dispositivo está determinada o bien por el recubrimiento o bien por el núcleo metálico.

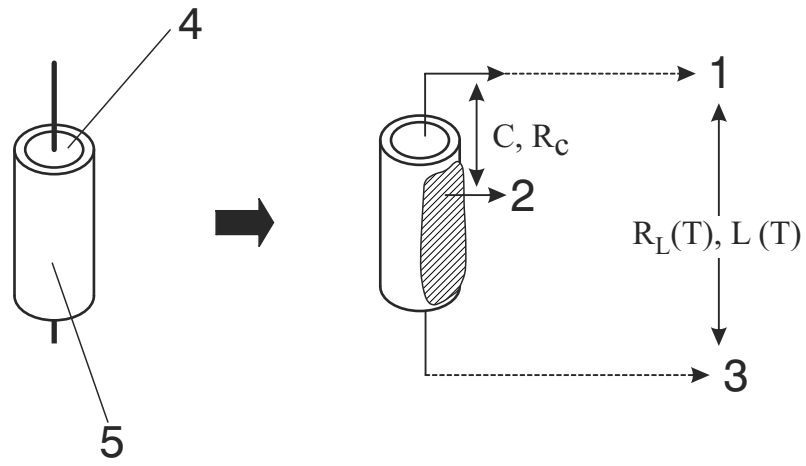


FIG. 1

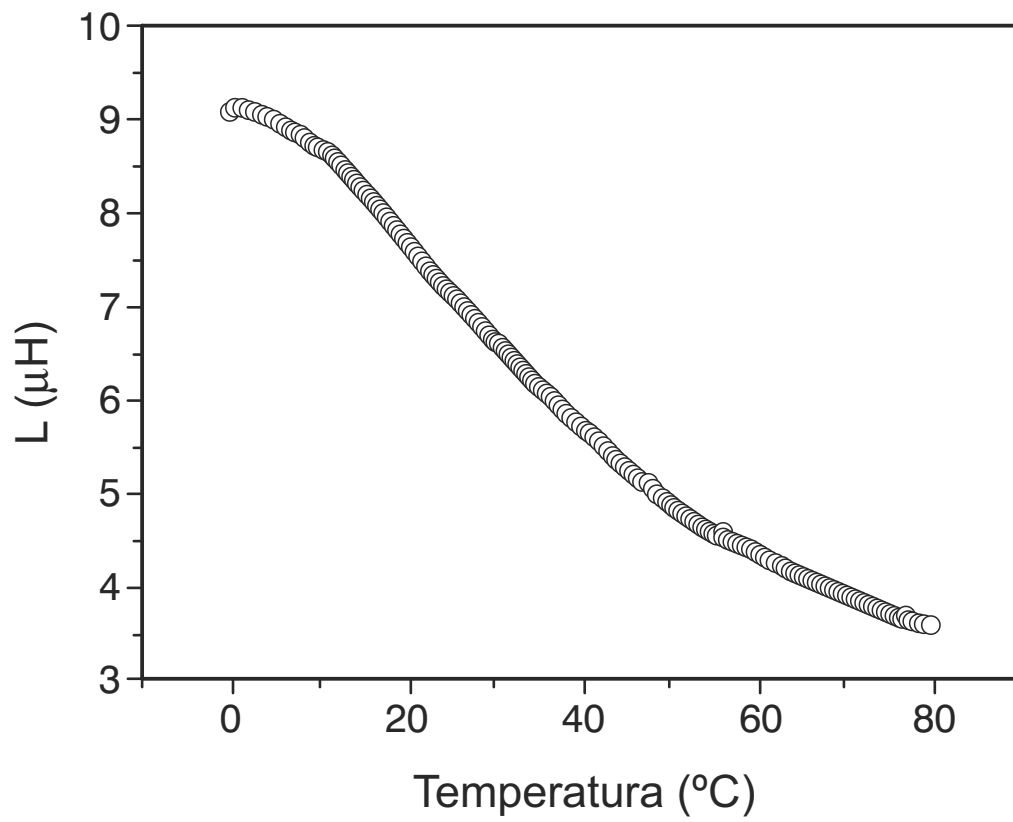


FIG. 2

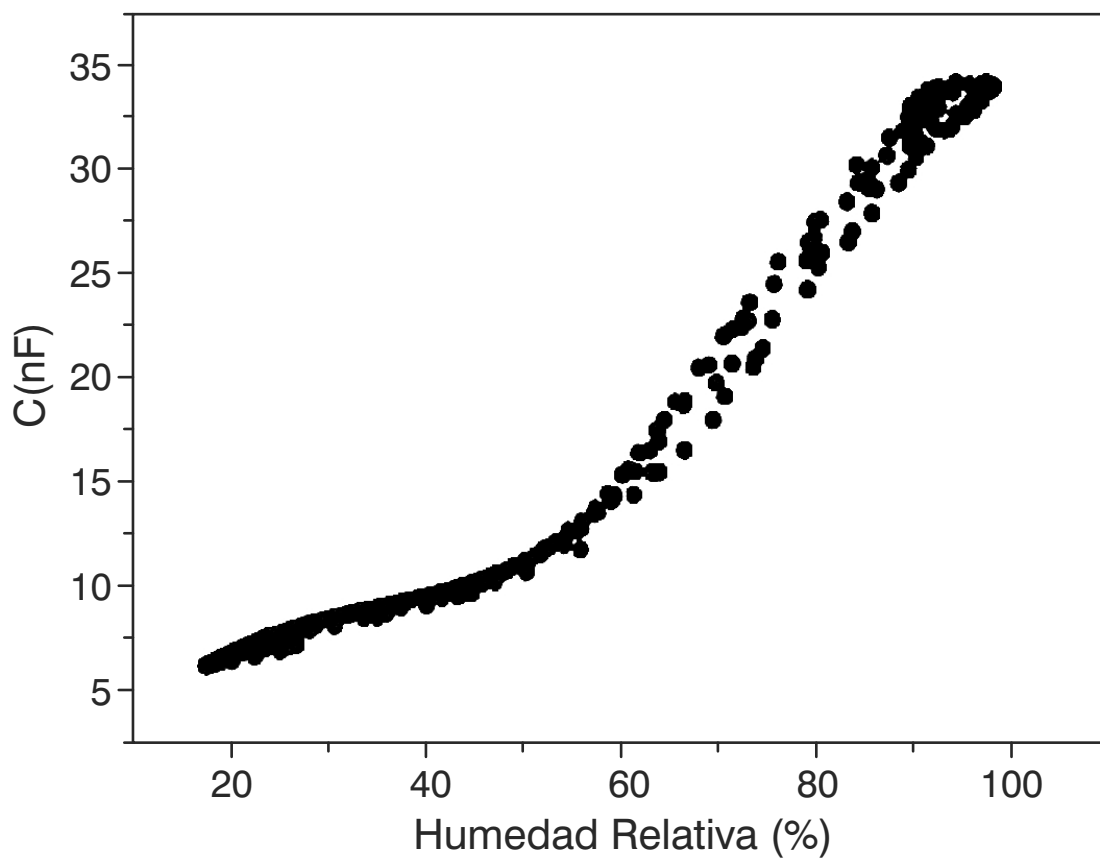


FIG. 3

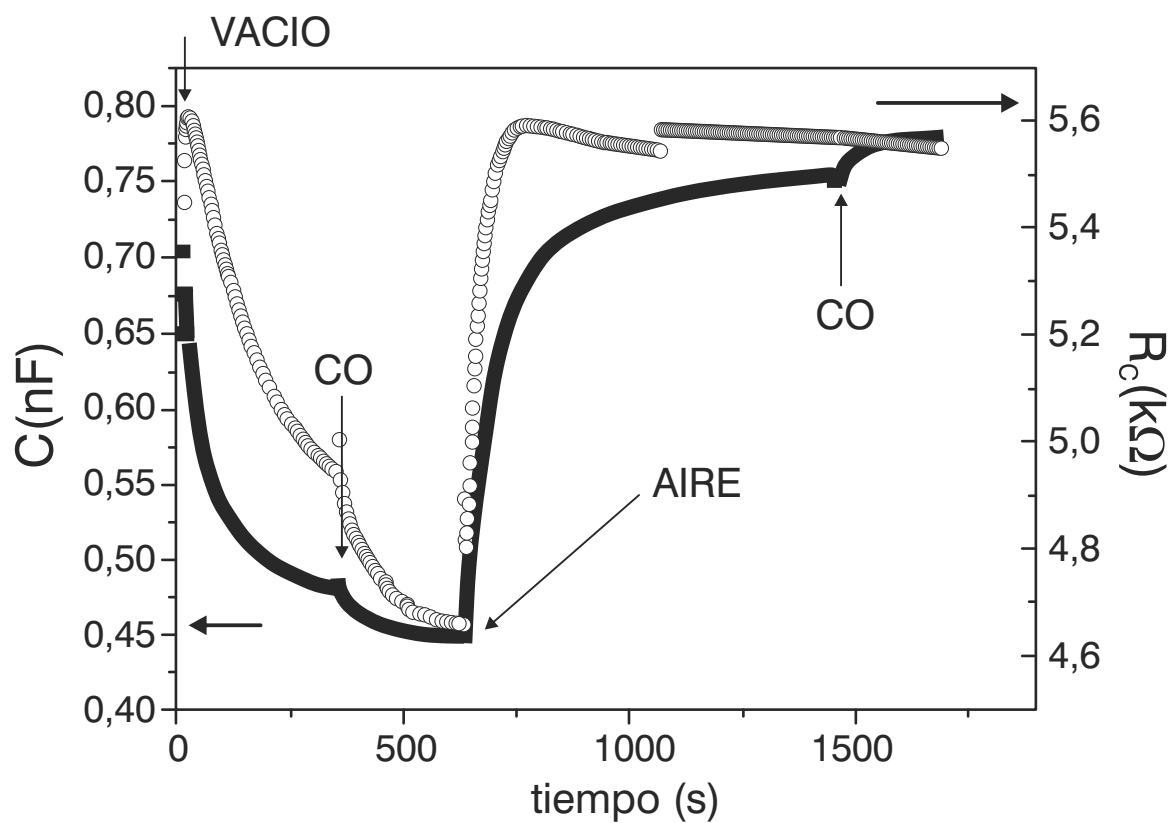


FIG. 4

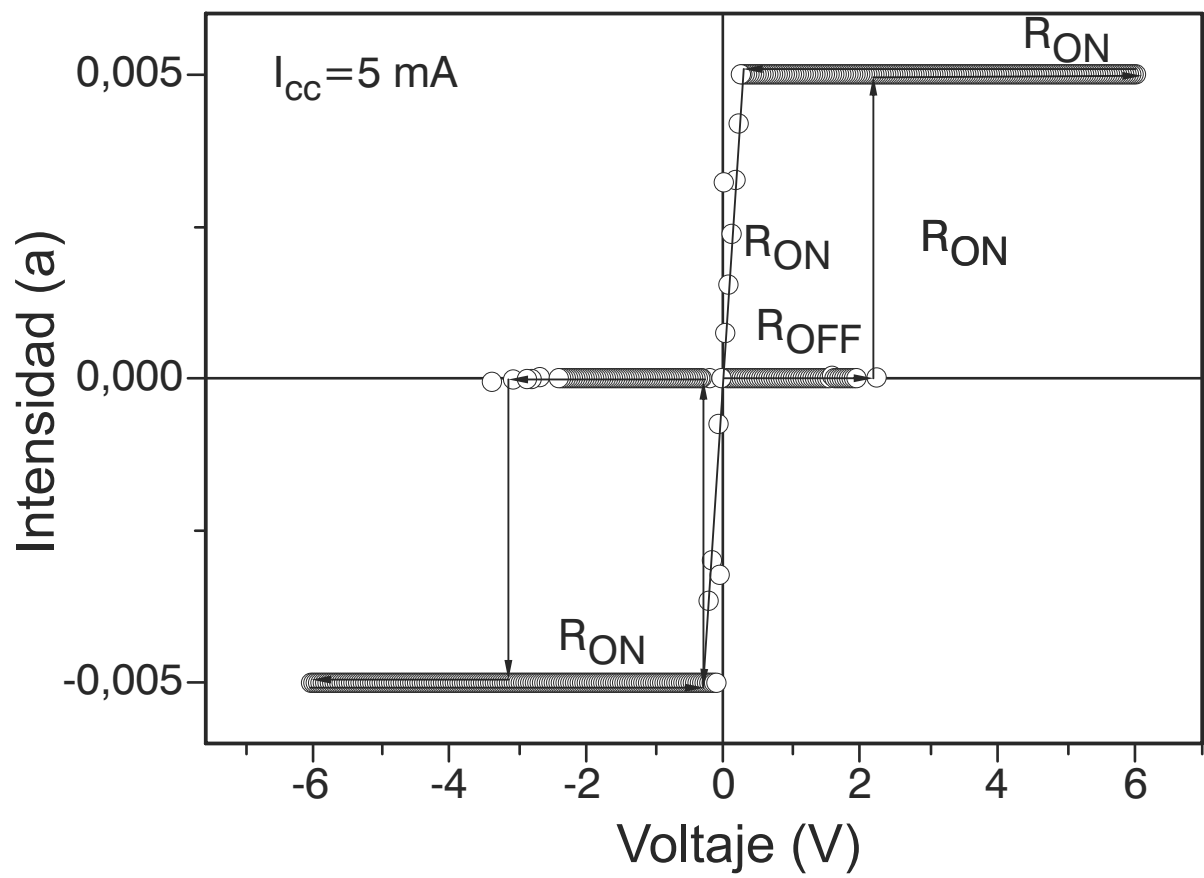


FIG. 5

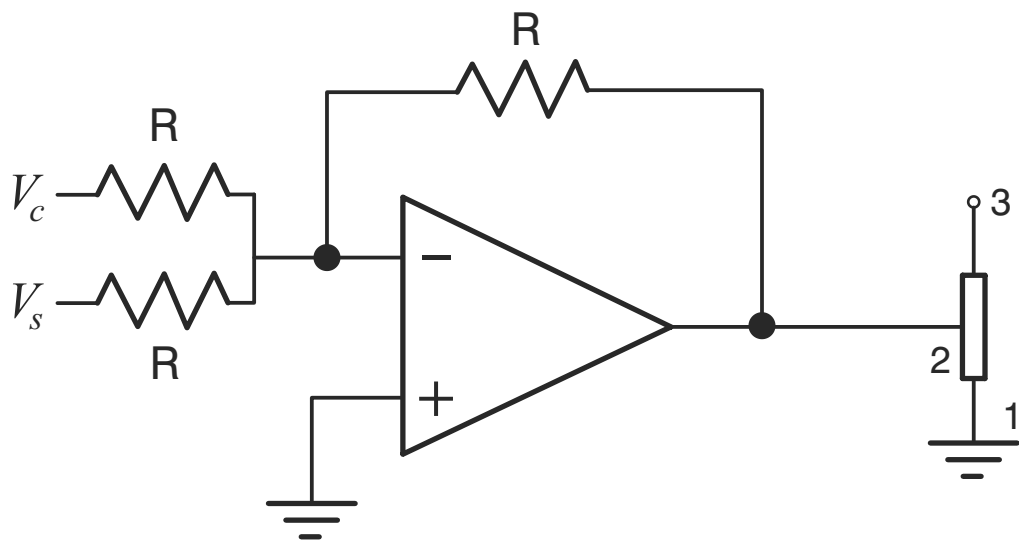


FIG. 6



- ②① N.º solicitud: 201130262
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2011
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N27/22** (2006.01)
G01D21/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 2007054602 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION et al.) 18.05.2007, resumen; página 5, línea 23 – página 10, línea 21; figuras 1-3.	1-8
Y	US 4938892 A (AISIN SEIKI KK.) 03.07.1990, columna 1, línea 1 – columna 2, línea 7; figuras 1- 2.	1-8
A	KR 20090039347 A (JOINSET CO LTD) 22.04.2009, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 26.06.2013], figura.	1,9
A	WO 9320432 A1 (ELMWOOD SENSORS et al.) 14.10.1993, descripción; figuras.	1,8,11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 27.06.2013	Examinador E. P. Pina Martínez	Página 1/4
--	-----------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 9-12	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 9-12	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2007054602 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION et al.)	18.05.2007
D02	US 4938892 A (AISIN SEIKI KK.)	03.07.1990

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera D01 el documento del estado de la técnica anterior más próximo al objeto de la solicitud. Este documento, en combinación con el documento D02 afecta a la actividad inventiva de algunas de las reivindicaciones, tal y como se explicará a continuación.

Reivindicación 1

El documento D01 describe un sensor multifuncional adecuado para determinar variables ambientales (tales como, por ejemplo, la concentración de gases en un entorno) formado por un núcleo que comprende un elemento conductor con simetría cilíndrica con un recubrimiento externo.

La diferencia entre el sensor descrito en D01 y el reivindicado en la solicitud, reside en la utilización como capa de recubrimiento de un óxido cerámico cuya permitividad eléctrica es variable con la humedad.

Por otra parte, en el documento D02 se describe un sensor de humedad y temperatura basado en las propiedades eléctricas de un óxido cerámico (ver figuras 2 y 3).

Se considera que un experto en la materia, motivado por la necesidad de determinar variables ambientales como la humedad o la temperatura, utilizaría un material como el descrito en D02 como recubrimiento en el sensor descrito en D01 para llegar a la solución reivindicada, sin el ejercicio de esfuerzo inventivo. Así, obtendría un sensor sensible a cambios en la humedad o temperatura que se reflejarían en las medidas eléctricas efectuadas en el núcleo metálico, en virtud de su interacción con el óxido cerámico del recubrimiento.

En consecuencia, la combinación de los documentos D01 y D02 afecta al requisito de actividad inventiva establecido en el Art. 8.1 de la Ley de Patentes 11/86.

Reivindicaciones dependientes

Las reivindicaciones 2-8 no comprenden características adicionales o alternativas que en combinación con las características de las reivindicaciones de las que dependen satisfagan el requisito de actividad inventiva frente al estado de la técnica anterior (art. 8.1 LP).

En cuanto a la reivindicación 9 se considera que la disposición de los contactos, en particular a través de la capa metálica en contacto con el recubrimiento óxido, dota al sensor de su característica diferenciadora con respecto estado de la técnica. Dicha disposición posibilita el comportamiento del sensor como elemento capacitivo así como su multifuncionalidad, al poder conmutar, mediante un voltaje de control adecuado, entre los diferentes estados del óxido, y utilizar en su caso las propiedades memristivas del mismo.

Esta característica se considera inventiva, es decir, no resultaría evidente para un experto en la materia llegar a la solución reivindicada a partir del estado de la técnica anterior sin esfuerzo inventivo.

En consecuencia, las reivindicaciones 9 y sus dependientes 10 y 11 satisfacen los requisitos de novedad y actividad inventiva que se establecen en los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/86.

Reivindicación 12

En cuanto al método que hace uso de las propiedades memristivas en el sensor de la reivindicación 11, se considera por el mismo razonamiento anterior nuevo y con actividad inventiva con respecto al estado de la técnica anterior.

Por tanto, la reivindicación 12 satisface los requisitos de los artículos 6.1 y 8.1 de la Ley 11/86.