



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00169

(22) Data de depozit: 23.02.2009

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30.03.2011 BOPI nr. 3/2011

(41) Data publicării cererii:
30.09.2009 BOPI nr. 9/2009

(73) Titular:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR. 313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• IANCULESCU ADELINA- CARMEN,
STR.GH.POLIZU NR.1-7, P.O. BOX 12-134,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• VOICU GEORGETA, STR.GH.POLIZU
NR.1-7, P.O. BOX 12-134, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BERGER DANIELA-CRISTINA,
STR.GH.POLIZU NR.1-7, P.O. BOX 12-134,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• MITOȘERIU LILIANA, BD.CAROL I NR.11,
IAȘI, IS, RO;
• PRIHOR FELICIA, BD.CAROL I NR.11,
IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
A. IANCULESCU, L. MITOȘERIU, H.
CHIRIAC, M.M. CARNASCIALI, A.
BRAILEANU, R. TRUSCA, "PREPARATION
AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE
(1 - x) Bi Fe O₃ - xBa Ti O₃ SOLID
SOLUTIONS", JOURNAL OF
OPTOELECTRONICS AND ADVANCED
MATERIALS, VOL.10, NO.7, JULY 2008,
PP.1805 - 1809.

(54) PROCEDEU DE PREPARARE A SOLUȚIILOR SOLIDE DE TIP BiFeO₃-BaTiO₃ DE ÎNALTĂ PURITATE ȘI PRODUS CERAMIC CU PROPRIETĂȚI DIELECTRICE ȘI FEROMAGNETICE OPTIME OBȚINUT PRIN ACESTA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare, prin tehnologie ceramică, a soluțiilor solide de tip (1-x)BiFeO₃-x BaTiO₃ de înaltă puritate, și optimizarea lor compozițională, în vederea obținerii de pierderi dielectrice cât mai mici și caracteristici feromagnetice la temperatura mediului ambiant. Procedeu conform invenției constă în prepararea ceramicilor monofazice de tip Bi_{1-x} Ba_x Fe_{1-x} Ti_x O₃, prin arderea, în trei etape succesive de tratament termic, o etapă de presinterizare, realizată pe corpuri masive, la 650°C, timp de 2 h, cu răcire bruscă, ce contribuie la accelerarea reacțiilor în fază solidă, cu favorizarea soluției solide de echilibru, în detrimentul fazelor reziduale de neechilibru, și două etape de sinterizare, stabilitatea fazelor perovskitice fiind evidentă chiar și după cele două etape de sinterizare, la 700°C și 800°C, timp de 1 h fiecare, în urma cărora au rezultat, pentru toate amestecurile, ceramici cu compoziție monofazică, ce întrunesc calități multiferoice, prezentând atât comportament dielectric,

cât și ordonare magnetică, ceramica rezultată, de compoziție x = 0,05, având permeabilitatea dielectrică ε = 180-190, pierderile dielectrice tan δ < 0,015 și caracter feromagnetic optim, cu magnetizația remanentă M_r = 0,12 emu/g.

Revendicări: 2

Figuri: 4

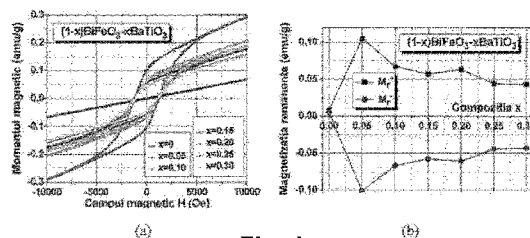


Fig. 4

Examinator: ing. ARGHIRESCU MARIUS



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

Invenția se referă la elaborarea unei proceduri de preparare prin tehnologie ceramică a soluțiilor solide de tip $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ de înaltă puritate și optimizarea compozițională în vederea obținerii de pierderi dielectrice mici și caracteristici feromagnetice la temperatura camerei.

Materialele multifuncționale sau inteligente ("smart materials") sunt de mare interes pentru aplicații, întrucât îndeplinind simultan mai multe funcții, prezența lor poate contribui mult la miniaturizarea și integrarea componentelor în microelectronică. Dintre acestea, în ultimii ani, sistemele multiferoice cu cuplaj magnetoelectric au cunoscut o dezvoltare extraordinară. Aceste materiale au doi parametri de ordine (feroelectric - polarizația și magnetic - magnetizația) cuplați și prezintă un efect magnetoelectric. Aplicații importante ale acestor sisteme sunt prevăzute să revoluționeze domenii precum spintronica, senzori și actuatori, memorii cu stări multiple etc.

Dintre multiferociile magnetoelectrice unifazici, BiFeO_3 este un sistem oxidic extrem de controversat și de maximum interes în ultimii ani, atât din punct de vedere aplicativ, cât și al cercetării fundamentale. Astfel, între anii 2000-2008, au fost publicate un număr enorm (676) de lucrări originale privind acest sistem, conform datelor din bazele de date indexate în sistemul ISI Web of science, iar numărul lor a crescut în fiecare an după 2000, după cum arată statistica. BiFeO_3 este simultan feroelectric cu temperatura Curie $T_C \approx 830^\circ\text{C}$ și cu polarizație spontană teoretică foarte mare ($80\ldots 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), dar și antiferomagnetic cu temperatura Néel $T_N=310^\circ\text{C}$ și cu un fero/feromagnetism slab în anumite domenii de temperatură. În stare de solid masiv policristalin (ceramică), proprietățile magnetice sunt similare celor din monocristal și prevăzute teoretic, însă polarizația și permitivitatea sunt foarte mici față de valorile așteptate, iar pierderile dielectrice sunt foarte mari, în special datorită caracterului semiconductor indus de valența variabilă a ionilor de Fe. Unul din motivele pentru proprietățile funcționale slabe ce caracterizează de regulă ceramica de BiFeO_3 îl reprezintă imposibilitatea obținerii acestui compus în stare pură prin tehnologie ceramică, din cauza domeniului său de stabilitate extrem de restrâns. Faze secundare bogate în Fe precum $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sau în Bi precum $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{19.5}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$ sau $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ au fost obținute adesea, iar prezența lor a fost asociată cu pierderi dielectrice și curenți de scurgere mari și cu feroelectricitate redusă. Într-adevăr, din circa 43 lucrări cotate ISI, publicate după anul 2000, dedicate exclusiv ceramicilor pe bază de BiFeO_3 , numai două au raportat prepararea de BiFeO_3 ceramic lipsit de faze secundare și acestea au fost obținute printr-o tehnică de sinterizare rapidă, în fază lichidă.

Stabilitatea fazei s-a îmbunătățit simțitor și prin metoda formării de soluții solide ale BiFeO_3 cu perovskiți feroelectrice precum BaTiO_3 , după cum s-a arătat, (N. Itoh et al., "Fabrication and Characterisation of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Ceramics by Solid State Reactions", *Rev. Ferroelectrics*, 356, (2007), p. 19-23) sau prin dopaj în pozițiile Bi, (*Appl. Phys. Lett.* 90, 242901, 2007). Deși prin aceste metode s-au mai ameliorat într-o oarecare măsură proprietățile dielectrice, sistemul are încă pierderi mari ($\tan \delta > 1$) la temperatura camerei. În plus, BiFeO_3 fiind antiferomagnetic la temperatura camerei, deci caracterizat prin magnetizație remanentă nulă și lipsa histerezisului magnetizație-câmp magnetic $M(H)$, s-a intenționat inducerea de proprietăți feromagnetice în vederea aplicațiilor menționate.

Ținând seama de faptul că interesul aplicativ în cazul unui multiferoic impune pentru ceramicile elaborate realizarea unor compoziții monofazice care să determine obținerea la temperatura camerei a unor proprietăți feromagnetice, simultan cu proprietăți feroelectrice/dielectrice superioare, s-au aplicat unele particularități privind procesarea și s-a optimizat istoria termică din cadrul tehnologiei ceramice, presupunând realizarea unor reacții strict în

fază solidă, prin care: (i) s-au preparat soluții solide de înaltă puritate, din seria $(1-x)$ BiFeO_3 - $x\text{BaTiO}_3$, inclusiv pentru $x = 0$ (BiFeO_3 nesubstituit), cu caracteristici dielectrice superioare la temperatura camerei față de cele raportate în literatură; (ii) s-a realizat optimizarea compozițională pentru a se induce și proprietăți feromagnetice la temperatura camerei (A. Ianculescu, L. Mitoșeriu, H. Chiriac, M. M. Carnasciali, A. Brăileanu, R. Trușcă, "Preparation and magnetic properties of the $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ solid solutions", <i>J. Optoelect. & Adv. Matter.</i> 10, 2008, p. 1805-1809), folosind o fază de granulare a amestecului de oxizi și carbonați specifici, o presinterizare în aer la 650°C , 2 h, și două etape de sinterizare în aer, una la 700°C și alta la 800°C , timp de 1 h fiecare.	1
Cercetările bazate pe procedeul menționat, prin calcinarea amestecurilor pulverulente în stare dispersă (nefasonate anterior), au indicat formarea, pe lângă fazele majoritare perovskitice, a fazelor oxidice reziduale de neechilibru, bogate în Bi și/sau Fe, nedorite din cauza efectului lor negativ asupra proprietăților funcționale ale ceramicilor realizate.	3
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în a corecta procedeul de preparare prin tehnologie ceramică a soluțiilor solide tip $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$, astfel încât să se evite formarea, în fazele de presinterizare și sinterizare, de faze oxidice reziduale de neechilibru și găsirea unui compus ceramic de tipul menționat, cu proprietăți dielectrice și feroelectrice optime, obținut prin acest procedeu.	5
Autorii prezentei invenții au descoperit că datorită metodei de preparare utilizate, se constată că ceramica de compoziție $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ întrunește un optim al proprietăților funcționale dielectrice și magnetice, necesar unor aplicații în microelectronică la temperatura camerei, caracterizate prin: constantă dielectrică de 180...190, pierderi dielectrice: $\tan \delta < 0,015$ și magnetizație remanentă $M_r = 0,12$ emu/g, dacă fazele de presinterizare la $650^\circ\text{C}/2$ h și sinterizare la $700^\circ\text{C}/1$ h și, respectiv, la $800^\circ\text{C}/1$ h, sunt realizate în stare fasonată a amestecurilor pulverulente presate și aceasta constituie obiectul prezentei propuneri de invenție.	7
Invenția prezintă deci avantajul că permite evitarea formării de faze oxidice reziduale la presinterizarea și sinterizarea amestecurilor pulverulente presate de formare a soluției solide tip $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ și obținerea unui compus ceramic cu proprietăți dielectrice și magnetice optime, stabile la temperatura camerei.	9
Invenția este prezentată pe larg, în continuare, printr-un exemplu de realizare în legătură și cu fig. 1, 2, 3a, b, 4a, b, care reprezintă:	11
- fig. 1, difractograma compusului tip perovskit $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ la 650°C ;	13
- fig. 2, difractograma compusului tip $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$;	15
- fig. 3a, diagrama variației cu frecvența a permitivității dielectrice a compusului final;	17
- fig. 3b, diagrama variației cu frecvența a pierderilor dielectrice la compusului final;	19
- fig. 4a, diagrama variației momentului magnetic cu câmpul magnetic aplicat compusului final;	21
- fig. 4b, diagrama variației magnetizației remanente cu compoziția compusului final.	23
Conform invenției, prepararea soluțiilor solide din sistemul $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ a implicat omogenizarea pe cale umedă cu alcool izopropilic a materiilor prime de înaltă puritate (Bi_2O_3 - Fluka, Fe_2O_3 - Riedel de Haen, BaCO_3 - Fluka, TiO_2 - Merck) cu compoziția din tabelul următor.	25

Compoziția soluțiilor solide de tip $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Ti_xO_3$

Nr. probă	Formula	Compoziția (% grav.)			
		Bi_2O_3	$BaCO_3$ (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)
1.	$BiFeO_3$	74, 48	-	25, 52	-
2.	$Bi_{0,95}Ba_{0,05}Fe_{0,95}Ti_{0,05}O_3$	71, 16	3, 17	24, 39	1, 28
3.	$Bi_{0,90}Ba_{0,10}Fe_{0,90}Ti_{0,10}O_3$	67, 80	6, 38	23, 24	2, 58
4.	$Bi_{0,85}Ba_{0,15}Fe_{0,85}Ti_{0,15}O_3$	64, 40	9, 63	22, 07	3, 90
5.	$Bi_{0,80}Ba_{0,20}Fe_{0,80}Ti_{0,20}O_3$	60, 97	12, 91	20, 89	5, 23
6.	$Bi_{0,75}Ba_{0,25}Fe_{0,75}Ti_{0,25}O_3$	57, 49	16, 23	19, 70	6, 58
7.	$Bi_{0,70}Ba_{0,30}Fe_{0,70}Ti_{0,30}O_3$	53, 97	19, 59	18, 50	7, 94

După uscare, amestecurile pulverulente au fost presate sub formă de pastile care au fost presinterizate în aer la temperatura de 650°C, timp de 2 h. Probele au fost răcite brusc și apoi au fost mojarate. Difrakția de raze X, efectuată pe pulberile rezultate în urma mojarării, indică obținerea unor compoziții monofazice, în care fazele unice decelate au fost soluțiile solide cuaternare de interes $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Ti_xO_3$, cu structura de tip perovskit (fig. 1). Este de subliniat faptul că datele difractometrice raportate în literatură pentru calcinarea amestecurilor pulverulente în stare dispersă (nefasonate anterior) au indicat formarea, pe lângă fazele majoritare perovskitice, a fazelor oxidice reziduale de neechilibru, bogate în Bi și/sau Fe, nedorite din cauza efectului lor negativ asupra proprietăților funcționale ale ceramicilor realizate ulterior.

Pulberile mojarate au fost apoi amestecate cu un agent de granulare (soluție 4% de alcool polivinilic în apă) pentru creșterea aptitudinii la fasonare, au fost represate și supuse tratamentului de sinterizare în aer, în două etape succesive, la 700°C/1 h și, respectiv, la 800°C/1 h. Pe probele ceramice rezultate în urma sinterizării și răcite lent la temperatura ambiantă au fost efectuate analize difractometrice și au fost apoi determinate proprietățile dielectrice și magnetice. Datele de difracție indică și în acest caz obținerea unor ceramici de înaltă puritate (fig. 2).

Datorită faptului că toate ceramicile preparate după procedura menționată au fost monofazice, acestea au prezentat la temperatura camerei proprietăți dielectrice superioare celor raportate în literatura de specialitate, cu permitivități cuprinse între 180 și 240 (fig. 3a) și, ceea ce este și mai important, cu pierderi foarte mici în domeniul de frecvențe 1 Hz÷1 MHz (fig. 3b), și anume: pentru $BiFeO_3$, $\tan \delta < 0,03$, iar în cazurile soluțiilor solide ceramice de $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$, $\tan \delta < 0,015$. În plus, prin această metodă de preparare, printr-un mecanism de necompensare al spinilor indus de prezența unor foarte mici cantități de material nemagnetic ($BaTiO_3$) în $BiFeO_3$ antiferomagnetic (caracterizat prin $M(H)$ liniar în fig. 4a), s-a indus o comportare feromagnetică stabilă la temperatura camerei, demonstrată prin prezența ciclului de histerezis $M(H)$ în toate soluțiile solide de $(1-x)BiFeO_3$ - $xBaTiO_3$ (fig. 4a). Maximul magnetizației, al coercitivității și al ariei ciclului $M(H)$ corespund compoziției $x = 0,05$ (fig. 4b), care reprezintă un optimum structural și compozițional ce asigură atât o comportare dielectrică superioară, cât și un feromagnetism stabil la temperatura camerei.

În concluzie, pentru prepararea ceramicilor monofazice de tip $Bi_{1-x}Ba_xFe_{1-x}Ti_xO_3$, s-a utilizat metoda reacțiilor în fază solidă, care a presupus arderea în trei etape succesive de tratament termic (o etapă de presinterizare și două etape de sinterizare).

Este de menționat faptul că primul tratament termic s-a efectuat pe probe fasonate și nu pe sistem dispers (pulberi), cum s-a raportat în majoritatea lucrărilor apărute în literatura de specialitate. Această presinterizare realizată pe corpuri masive contribuie la accelerarea reacțiilor în fază solidă, cu favorizarea compusului/soluției solide de echilibru, în detrimentul fazelor reziduale de neechilibru a căror formare este guvernată de considerente cinetice. Stabilitatea fazelor perovskitice a fost evidentă chiar și după cele două etape de sinterizare, în urma cărora au rezultat pentru toate amestecurile analizate ceramici cu compoziție monofazică. Materialele ceramice astfel obținute întrunesc, la temperatura camerei, calități multiferoice, prezentând atât comportament dielectric, cât și ordonare magnetică. Datorită purității fazelor perovskitice, proprietățile dielectrice obținute în cazul de față sunt superioare celor raportate în cele câteva articole din literatura de specialitate referitoare la sistemul $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$. Astfel, în funcție de compoziție, s-au obținut constante dielectrice cuprinse în intervalul 180÷240, care variază destul de puțin în funcție de frecvență și pierderi dielectrice $\tan \delta < 0,03$. Ceramica de compoziție $x = 0,05$ are permitivitatea relativă cuprinsă între 180÷ 190, pierderi dielectrice $\tan \delta < 0,015$ și caracter feromagnetic optim, cu magnetizația remanentă $M_r = 0,12 \text{ emu/g}$, caracteristici care o recomandă ca sistem potențial pentru aplicații multifuncționale la temperatura camerei.	1 3 5 7 9 11 13 15 17
---	---

- 3 1. Procedeu de preparare prin tehnologie ceramică a soluțiilor solide de tip (1-x)
5 $\text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$, care implică optimizarea compozițională și a factorilor de procesare în
vederea obținerii unor ceramici monofazice, prin fazele de: omogenizare a materiilor prime
7 de înaltă puritate: Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaCO_3 , TiO_2 , pe cale umedă cu alcool izopropilic, uscarea
amestecurilor pulverulente, presare sub formă de pastile, presinterizare în aer la temperatura
9 de 650°C, timp de 2 h, răcire bruscă la temperatura ambiantă, mojarare și sinterizare în două
etape succesive, la 700°C, timp de 1 h și, respectiv, la 800°C, timp de 1 h, **caracterizat prin**
11 **aceea că** presinterizarea și sinterizarea amestecurilor pulverulente presate s-a realizat în
stare fasonată a acestora, pentru evitarea formării de faze oxidice reziduale de neechilibru.
- 13 2. Compus ceramic de tip $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$, cu $x = 0,05$, realizat prin procedeul
conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are proprietăți dielectrice și feromagne-
tice optime, prezentând proprietăți multiferoice la temperatura camerei, caracterizate prin:
15 constantă dielectrică de 180...190, pierderi dielectrice: $\tan \delta < 0,015$ și magnetizație rema-
nentă $M_r = 0,12 \text{ emu/g}$.

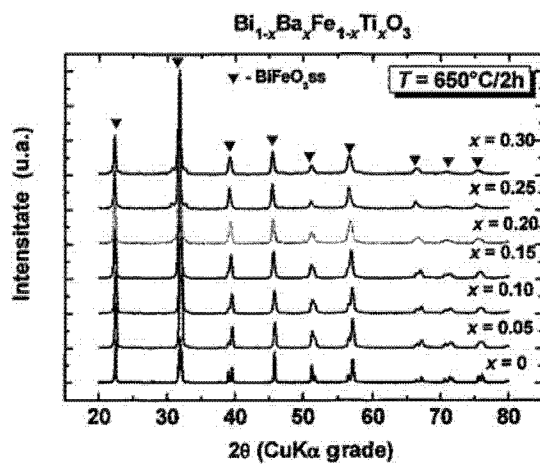


Fig. 1

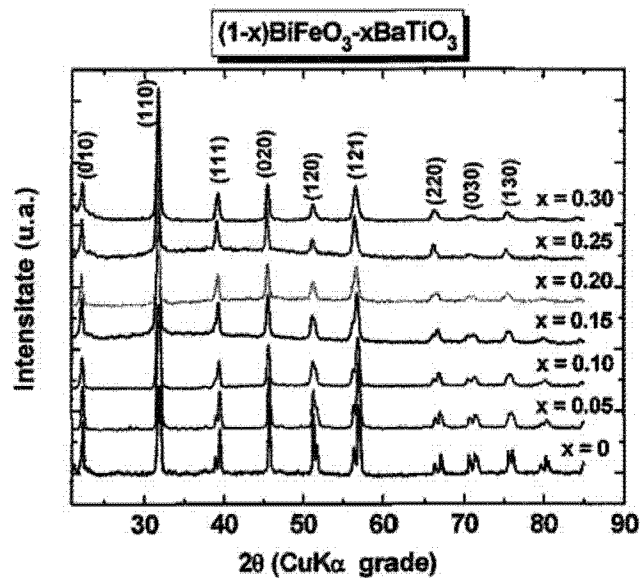


Fig. 2

(51) Int.Cl.

H01G 4/12 (2006.01).

C04B 35/653 (2006.01)

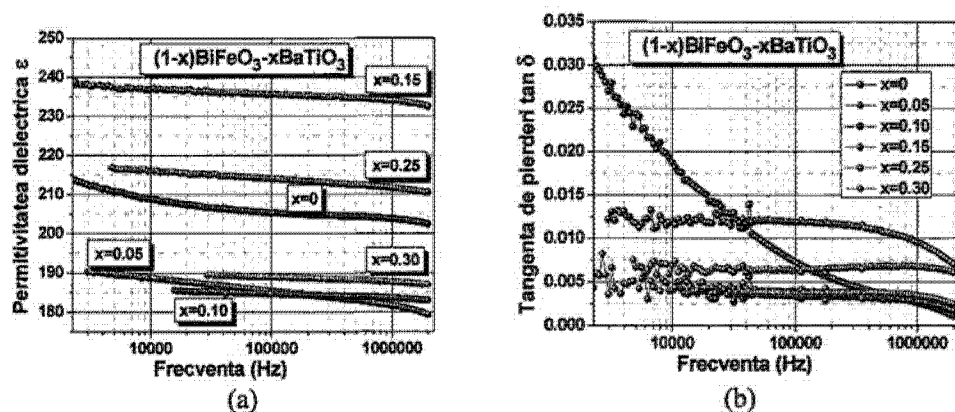


Fig. 3

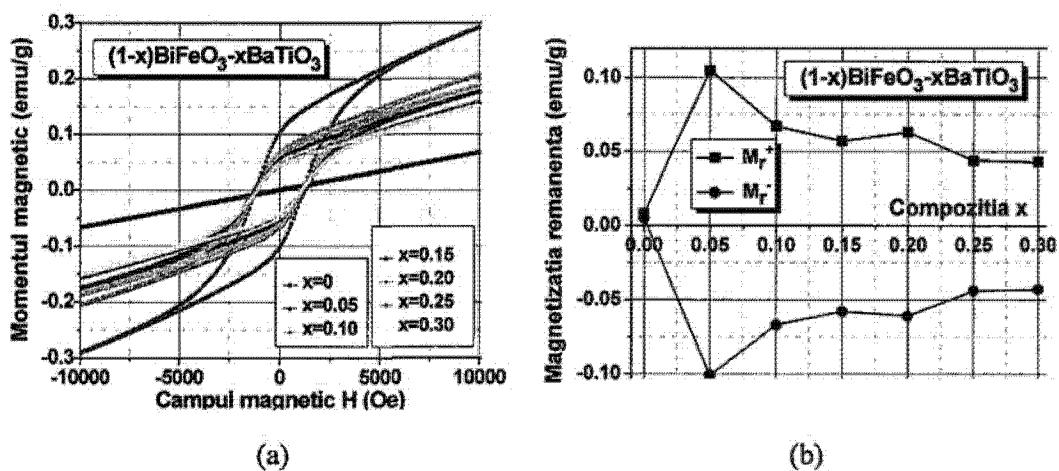


Fig. 4

