



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00769**

(22) Data de depozit: **01.10.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.12.2012** BOPI nr. **12/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2010 BOPI nr. **6/2010**

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

(72) Inventatori:
• **IANCULESCU ADELINA-CARMEN,
STR.ODOBEȘTI NR.5, BL.Z 1, ȘC.1, ET.3,
AP.14, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MITOȘERIU LILIANA,
STR.OCTAV BĂNCILĂ NR.7, BL.CL 12,
ȘC.B, ET.6, AP.24, IAȘI, IS, RO;**
• **CURECHERIU LAVINIA PETRONELA,
STR.HAN-TĂȚAR NR.2, BL.360, ȘC.C, ET.5,
AP.14, IAȘI, IS, RO;**
• **TUFESCU FLORIN- MIHAI,
STR.DR.CODRESCU NR.17, IAȘI, IS, RO;**
• **TUFESCU FLORIN, STR.DR.CODRESCU
NR.17, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 1522984 A; EP 0667324 B1;
CN 101117285 A**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL CERAMIC DE
TIP BST**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material ceramic de tip BST.
2 Este cunoscut faptul că soluțiile ceramice solide de tip $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) sunt
3 materiale de bază în circuitele de microunde aplicate la comunicațiile radio. Proprietățile
4 funcționale ale acestora au fost intensiv studiate în corelație cu tehnicile de preparare și
5 caracteristicile microstructurale și de fază. Există studii complexe dedicate acestor soluții
6 solide, iar principiile fizice asociate proprietăților funcționale sunt de mare interes și sunt date
7 de: 1. permitivitatea ridicată și pierderile dielectrice reduse; 2. variația puternică a
8 permitivității cu tensiunea aplicată, proprietate numită în literatură „tunabilitate”; 3. stabilitate
9 termică bună [A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh & N. Setter,
10 *Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications, J. Electroceramics*, 11, 5 (2003);
11 A. K. Tagantsev, J. Lu & S. Stemmer, *Ferroelectric materials for microwave tunable
12 applications, Appl. Phys. Lett.*, 86, 032901 (2005); X.X. Xi, H. C. Li, W. Si, A. A. Sirenko, LA.
13 Akimov, J. R. Fox, A. M. Clark & J. H. Hao, *Oxide Thin Films for Tunable Microwave Devices,
14 J. Electroceramics*, 4, 393 (2000)]. Aceste proprietăți pot fi mult îmbunătățite încă, printr-o
15 proiectare compozițională adecvată și metode de preparare inovative care să conducă la
16 caracteristici microstructurale optime. Permitivitatea și tunabilitatea ridicată se obțin în faza
17 feroelectrică, fiind corelate cu caracterul nelinier al feroelectricului. Dezavantajul este că, în
18 faza feroelectrică, sistemul are și un comportament histeretic, care nu este dorit în aplicații.
19 Din acest motiv, se propune exploatarea fazei paraelectrice, imediat în apropierea tranziției
20 de fază, acolo unde există o permitivitate mare, pierderi mici și tunabilitate semnificativă, și
21 unde există mai multe contribuții neliniare la polarizația totală.

22 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material ceramic,
23 tunabil, folosit la circuitele de microunde aplicate la comunicațiile radio, cu permitivitate și
24 tunabilitate ridicate, pierderi dielectrice reduse și stabilitate termică bună, prin îmbunătățirea
25 acestora.

26 Prin aplicarea procedurii conform invenției, se înlătură dezavantajele menționate,
27 prin aceea că, prin amestecarea precursorilor într-un raport molar $BaCO_3 : SrCO_3 : Ti(OCH_2CH_2)_4 : C_6H_8O_7 : C_2H_4O_2$ de 0,7 : 0,3 : 1 : 2 : 20, se obține, sub agitare continuă, la o
28 temperatură de 80°C, timp de 2 h, un gel care apoi este supus polimerizării la o temperatură
29 de 135°C, timp de 11 h, rășina astfel formată fiind măcinată și calcinată succesiv la 300 și,
30 respectiv, 400°C, după care, pentru a se obține o pulbere pură de $(Ba,Sr)TiO_3$ în raport
31 stoichiometric, este tratată termic la 850°C, timp de 2 h, pulberea astfel obținută fiind presată
32 sub formă de pastile și sinterizată în aer la 1350°C, timp de 3 h.

33 Ținând cont de aceste considerente, sunt propuse soluții solide cu formula chimică
34 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, cu concentrațiile x în domeniul (0,20...0,40), care au fost obținute prin metoda
35 precursorilor moleculari (metoda Pechini modificată) [M. P. Pechini, *Method of preparing lead
36 and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same for a capacitor,*
37 **US 3330697**, 11 July 1967], care, deși utilizată în cazul multor sisteme oxidice, a fost rar
38 utilizată în cazul BST. Prin acest procedeu de obținere, s-au obținut eșantioane cu calități
39 superioare, ca puritate, densitate și microstructură [A. Ianculescu, D. Berger, L. Mitoșeriu,
40 L. P. Curecheriu, N. Drăgan, D. Crișan & E. Vasile, *Properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics
41 prepared by the modified-Pechini method, Ferroelectrics* (în curs de publicare, 2008)] față
42 de cele realizate prin reacția în stare solidă sau prin procedeele umede [X. Wei & X. Yao,
43 *Nonlinear dielectric properties of barium strontium titanate ceramics, Materials Science &
44 Eng. B99*, 74 (2003); S. Suasmoro, S. Pratapa, D. Hartanto, D. Setyoko, & U. M. Dani, *The
45 characterization of mixed titanate $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ phase formation from oxalate coprecipitated
46 precursor. J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 309 (2000); H. Shiibashi, H. Matsuda & M. Kuwabara,
47 *Low-Temperature Preparation of $(Ba,Sr)TiO_3$ Perovskite Phase by Sol-Gel Method, J.
48 Sol-Gel Sci. Techn.*, 16, 129 (1999)].

Datorită procedurii de obținere, materialul propus în aplicația ce constituie obiectul invenției realizează un optim al proprietăților funcționale necesare. 1

Astfel, s-a preparat o soluție de titan prin amestecarea izopropoxidului de Ti în etilenglicol, la care s-a adăugat sub agitare magnetică acidul citric. Soluția de citrat de bariu și stronțiu a fost obținută separat, prin dizolvarea unor cantități corespunzătoare de BaCO₃ și SrCO₃ în soluție de acid citric. Aceasta din urmă a fost adăugată la soluția de titan deja preparată. Soluția rezultată este menținută la 80°C, sub agitare continuă, timp de 2 h, până la formarea unui gel de (Ba,Sr,Ti). Raportul molar al precursorilor a fost BaCO₃ : SrCO₃ : Ti(OC₃H₇)₄ : C₆H₈O₇ : C₂H₄O₂ = 0,7 : 0,3 : 1 : 2 : 20 [A. Ianculescu, D. Berger, L. Mitoșeriu, L. P. Curecheriu, N. Dragan, D. Crișan & E. Vasile, *Properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared by the modified - Pechini method, Ferroelectrics* (în curs de publicare, 2008); X. Wei & X. Yao, *Nonlinear dielectric properties of barium strontium titanate ceramics, Materials Science & Eng. B99*, 74 (2003); S. Suasmoro, S. Pratapa, D. Hartanto, D. Setyoko, & U. M. Dani, *The characterization of mixed titanate Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ phase formation from oxalate coprecipitated precursor. J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 309 (2000); H. Shiibashi, H. Matsuda & M. Kuwabara, *Low-Temperature Preparation of (Ba,Sr)TiO₃ Perovskite Phase by Sol-Gel Method, J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 16, 129 (1999); J. D. Tsay, T. T. Fang, T. A. Gubiotti & J. Y. Ying, *Evolution of the formation of barium titanate in the citrate process: the effect of the pH and the molar ratio of barium ion and citric acid, J. Mater. Set*, 33, 3721 (1998)]. Pentru a obține polimerizarea și a elimina excesul de solvenți, gelul este încălzit la 135°C, timp de 11 h [M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima & M. Yoshimura, *Polymerized Complex Route to Barium Titanate Powders Using Barium-Titanium Mixed-Metal Citric Acid Complex, J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2847 (1996)], când se transformă într-o rășină, care apoi este măcinată și calcinată, succesiv, la 300°C și, respectiv, 400°C, în aer, pentru arderea completă a componentelor organice. Pentru a obține pulberi pure de (Ba,Sr)TiO₃ în raport stoichiometric, s-a efectuat un tratament termic la 850°C, timp de 2 h. Ceramicile s-au obținut prin presarea pulberilor perovskitice sub formă de pastile, care au fost sinterizate în aer, la 1350°C, timp de 3 h. 3

Materialele ceramice rezultate au fost caracterizate din punct de vedere microstructural și fazal. Ceramicile obținute după sinterizarea la 1350°C, timp de 2 h, cu compoziția Ba_{0,70}Sr_{0,30}TiO₃, prezintă o puritate foarte bună și o simetrie cubică (fig. 1), fiind prin urmare paraelectrice la temperatura camerei. Analiza microstructurală a ceramicilor de Ba_{0,70}Sr_{0,30}TiO₃, sinterizate la 1350°C/2 h, arată o bună densificare a probei și o distribuție bimodală a dimensiunii grăunților (granule mari de ~40...50 μm alături de granule mai mici, de ~3...5 μm, fig. 2). 4

Proprietățile funcționale ale acestor ceramici s-au dovedit a fi optime pentru aplicația propusă pentru brevetare. Astfel, variația capacității (respectiv, a permitivității) cu tensiunea continuă aplicată a fost determinată la temperatura camerei, la creșterea și descreșterea câmpului electric, precum și la câteva temperaturi, folosind dispozitivul descris mai jos [L. P. Curecheriu, F. M. Tufescu, L. Mitoșeriu & A. Ianculescu, *Non-linear dielectric properties of ferroelectric ceramics, J. Optoelectronics. & Adv. Mate.*, (în curs de publicare, 2009); A. Ianculescu, D. Berger, M. Viviani, C. Ciomaga, L. Mitoseriu, E. Vasile, N. Dragan & D. Crisan, *Investigation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route, J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 3655 (2007)]. La temperatura camerei, se observă o puternică neliniaritate în dependența C(V), ce are tendința de saturare la câmpuri de ~30 kV/cm (fig. 3, 4). Astfel, la temperatura camerei, în absența câmpului electric, capacitatea ceramicii de BST este C₀ = 940 pF și scade cu 40% (C = 590 pF) când câmpul crește la 30 kV/cm, ceea ce reprezintă o caracteristică excelentă de tunabilitate a acestor 5

RO 125528 B1

- 1 eșantioane ceramice de BST, preparate prin procedeul descris anterior. Eșantioanele
ceramice au fost supuse la mai multe cicluri de creștere/descrere a câmpului electric,
3 pentru a se vedea dacă sistemul ceramic suferă o îmbătrânire a caracteristicilor sale. S-a
observat că nu există o depreciere considerabilă a tunabilității după cicluri repetate.
5 Deoarece domeniul de măsură uzual din punct de vedere termic se află în apropierea
tranzitiei de fază, s-a studiat comportamentul tunabilității cu temperatura, pentru a se putea
7 deduce o lege de variație și a se putea compensa efectul termic în aplicații. S-a găsit un
domeniu de temperatură în care tunabilitatea relativă variază aproximativ liniar cu
9 temperatura [A. Ianculescu, D. Berger, M. Viviani, C. Ciomaga, L. Mitoseriu, E. Vasile, N.
Dragan & D. Crisan, *Investigation of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics prepared from powders
11 synthesized by the modified Pechini route, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 3655 (2007)*], fapt ce
permite utilizarea unui soft care elimină erorile în circuitul de utilizare.
- 13 În concluzie, compoziția aleasă, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, cu $x = 0,30$, obținută prin metoda
Pechini, modificată, dovedește calități optime, pentru utilizarea în aplicații de tunabilitate.

RO 125528 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui material ceramic tunabil, de tip BST, **caracterizat prin aceea că**, prin amestecarea precursorilor într-un raport molar $\text{BaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ de 0,7 : 0,3 : 1 : 2 : 20, se obține, sub agitare continuă, la o temperatură de 80°C, timp de 2 h, un gel, care apoi este supus polimerizării la o temperatură de 135°C, timp de 11 h, rășina astfel formată fiind măcinată și calcinată succesiv la 300 și, respectiv, 400°C, după care, pentru a se obține o pulbere pură de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, în raport stoichiometric, este tratată termic la 850°C, timp de 2 h, pulberea astfel obținută fiind presată sub formă de pastile și sinterizată în aer la 1350°C, timp de 3 h. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, se obține o soluție de Ti, prin amestecarea izopropoxidului de Ti în etilenglicol, la care se adaugă, sub agitare, acid citric, soluția se încălzește la 80°C, timp de 2 h, la această soluție, adăugându-se apoi soluția de citrat de bariu și stronțiu. 3

(51) Int.Cl.
C04B 35/462 (2006.01),
G01R 27/26 (2006.01),
G01N 27/00 (2006.01),
G01R 19/00 (2006.01)

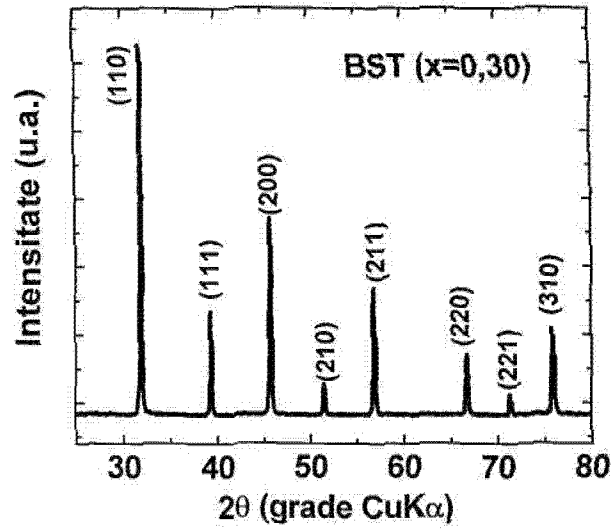


Fig. 1

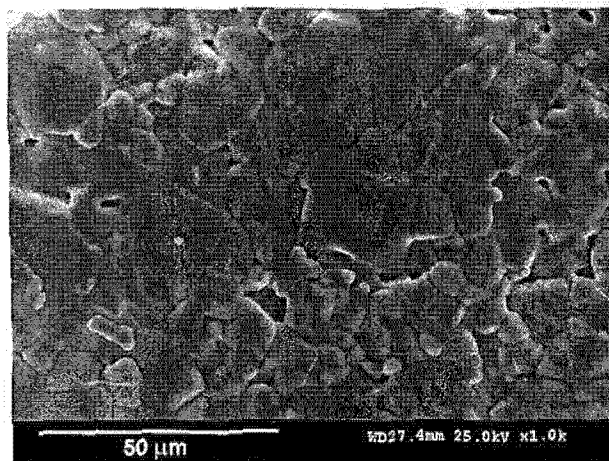


Fig. 2

(51) Int.Cl.
C04B 35/462 (2006.01);
G01R 27/26 (2006.01);
G01N 27/00 (2006.01);
G01R 19/00 (2006.01)

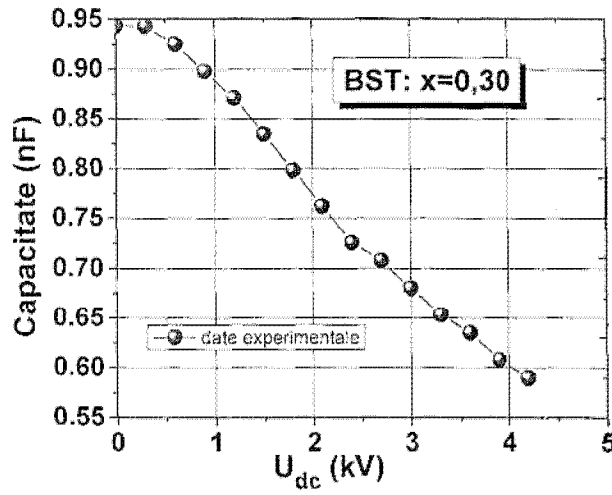


Fig. 3

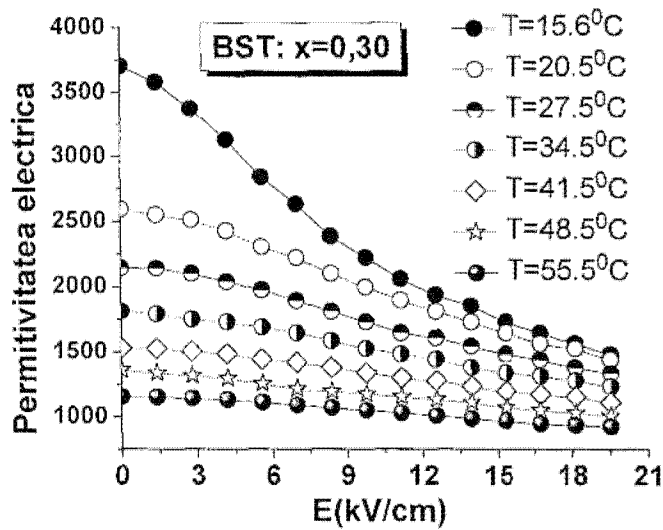


Fig. 4

