



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 01176**

(22) Data de depozit: **25.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2012 BOPI nr. **5/2012**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ AL
ACADEMIEI ROMÂNE,**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **FRUTH-OPRIȘAN VICTOR,**
STR. PLANTELOR NR.14, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **VOLCEANOV ENIKO, STR. GRĂDIȘTEA**
NR. 17, BL. 87, SC.C, ET.4, AP. 45,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **ANDRONESCU CRISTIAN,**
ȘOS. BERCENI NR.19, BL.35, SC.A, ET.3,
AP.13, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• **MUSUC ADINA MAGDALENA,**
STR. PODUL GIURGIULUI NR.7, BL.13,
SC.1, ET.10, AP.42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **TENEA ECATERINA,**
STR. ROȘIA MONTANĂ NR.6, BL.07, SC.A,
AP.20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **RUSU ADRIANA, STR. ISTRIEI NR.9,**
BL.C7, AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **PANDELE CUSU JEANINA,**
ALEEA LUNCA MUREȘULUI NR.5-7,
BL.Y4B-4C, SC.B, AP.74, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ATKINSON IRINA, BD MIRCEA VODĂ**
NR.48, BL.M21, AP.12, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FILMELOR SUBȚIRI OXIDICE
DIN AMESTECURI DE SĂRURI/POLIMERI ÎN SOLUȚIE
APOASĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme ceramice, cu aplicare în microelectronică. Procedeu conform invenției constă din prepararea unui amestec precursor, sub forma unei soluții apoase de azotați ai speciilor cationice dorite, la care se adaugă acid citric ca agent de chelare și alcool polivinilic, din care, prin încălzire, se obține o soluție cu viscozitate

controlată, care se aplică, prin metode clasice, pe un substrat dorit, care este supus apoi unor tratamente succesive de uscare, piroliză și sinterizare, din care rezultă filme oxidice subțiri sau multistrat, amorf sau cristalizate, incolore și uniform distribuite pe substrat.

Revendicări: 3



PROCEDEU DE OBTINERE A FILMELOR SUBTIRI OXIDICE DIN AMESTECURI DE SARURI/POLIMERI IN SOLUTIE APOASA

Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a filmelor subtiri ceramice pornind de la un amestec de saruri , agent chelare si polimeri in solutie apoasa. cu utilizari in microelectronica [1-6], senzori[7], catalizatori[8], pile de combustie cu electroliti solizi[9-11], supraconductori, etc.

Straturile (filmele) subtiri oxidice pot fi obtinute prin numeroase tehnici de preparare. Depunerea din solutii chimice constituie o metoda flexibila , relativ ieftina, versabila si se poate realiza prin mai multe metode, in functie de natura solutiei precursoare: ruta clasica sol-gel, descompunerea compusilor organometalici, procesarea hibrida , procesarea suspensiilor, a azotatilor, citratilor, metoda Pechini, gelifierea din solutii apoase, etc.[12-15] .

Prezenta metoda poate fii considerata ca derivand din tehnica gelifierii solutiilor apoase sau din metoda Pechini . In metoda Pechini[16] azotatii corespunzatori sunt dizolvati in apa, apoi se adauga drept agent de chelare a cationilor metalici un acid carboxilic polifunctional ca acidul citric (acid α -hidroxicarboxilic) – $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ – dupa care se adauga etilenglicol – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ - pentru a forma un ester in urma unei reactii de policondensare. Controland raportul dintre etilenglicol si acid citric se poate controla masa moleculara a polimerului obtinut. In cazul metodei de gelifiere din solutii apoase[15,17] se porneste de la un agent de chelare (acid oxalic, acid citric, etilendiamina, etc) sau alti liganzii coordinativi (ex. Etilendiamina). Aceste rute au avantajul ca sunt relativ necostisitoare si poate fi evitata folosirea solventilor organici iar etapa de sinteza nu trebuie sa se desfasoare in atmosfera controlata (inerta)[18,19]. Unul din principalele dezavantaje ale metodelor este insa gradul scazut de umectare al substraturilor datorita aderenței scazute a apei folosite drept solvent. Acest neajuns poate fi inbunatatit fie prin modificarea caracteristicilor substratului - utilizarea unor agenti speciali de curatare [20] sau tehnica UV/ozonizare [21] – fie prin afaugarea unor substante chimice. Prezenta metoda propune pentru inbunatatirea aderenței la substrat folosirea alcoolului polivinilic. Pe langa acest avantaj, prezenta PVA, asigura si un grad ridicat al omogenitatii cationilor in gelul ce se formeaza in timpul reactiilor de policondensare. O alta metoda, semnalata in literatura de specialitate si care are drept scop obtinerea unor pulberi nanometrice, porneste de la o solutie apoasa de alcool polivinilic si se bazeaza pe capacitatea acestui polimer de a fixa cationii in retea polimerica[22].

Se obtin solutii omogene care, prin incalzire, isi modifica vascozitatea datorita reactiilor de poliesterificare (Pechini), chelare sau fixare in retea polimerica, rezultand o

rasina. Prin indepartarea partii organice (tratamente termice adecvate) se obtin pulberi, spume sau straturi subtiri de faze anorganice.

Pentru a inlatura unele din inconvenientele procedeelelor de mai sus (ex. faze secundare rezultate, cost ridicat al unor precursori, toxicitate, atmosfera controlata, udabilitate redusa in cazul solutiilor apoase) procedeul propus prin aceasta cerere de brevet porneste de la azotati, acid citric si alcool polivinilic. Azotatii cationilor metalici sunt dizolvati in apa deionizata dupa care se adauga agentul de chelare (solutie acidul citric) si apoi solutia de alcool polivinilic. Prin incalzirea amestecului rezultat se obtine o solutie a carei viscozitate poate fi controlata. Din aceasta solutie se pot depune straturi subtiri (filme) prin dip-coating, spin-coating sau spray-coating. Aceste straturi (multistrat) poate fi transformat in filme oxidice, amorfe sau cristalizate, in urma unor tratamente termice adecvate.

Alcoolul polivinilic (PVA) este un excelent formator de filme avand proprietati emulgatoare si adezive. Este fara miros si nontoxic, prezinta flexibilitate insa proprietatile sunt dependente de umiditate. PVA are punctul de topire la 230°C si se descompune rapid peste 200°C. PVA este un polimer atactic (substituentii sunt plasati aleator in lungul lantului) insa prezinta cristalinitate. PVA reactioneaza cu acizii policarboxilici sau esterii formand noi polimeri cu proprietati interesante. Spectroscopia IR a demonstrat ca intre acidul citric (CA) si PVA are loc o reactie de esterificare la incalzirea amestecului la 140°C. Gruparile carboxilice ale CA pot forma legaturi puternice de hidrogen intre CA si alti componentii ai sistemului. PVA posedea un numar mare de grupari OH (hidrofilic). CA posedea o grupa OH si trei grupe carboxilice. Aceste grupari se pot esterifica cu gruparile OH ale PVA.[23]. Deasemeni, datorita numeroaselor grupari carboxilice, CA poate actiona ca un agent cross-link.

Procedeul propus se poate aplica pentru obtinerea unei game largi de oxizi metalici, mono sau polifazici. In principiu se prepara amestecul lichid precursor, o solutie apoasa formata din saruri anorganice (azotati ai speciilor cationice dorite) la care se adauga un agent de chelare (acidul citric) si un alcool polihidroxic (alcool polivinilic). Solutia omogena obtinuta prin incalzire se gelifica treptat. La o anumita viscozitate, solutia se aplica pe un substrat (cristalin sau amorf, dens sau poros) prin metode clasice (dip-coating, spin-coating, spray-coating). Solutia este aderenta si, in urma unor tratamente termice succesive (uscarea-eliminarea apa, piroliza – eliminarea partii organice, sinterizare – cristalizarea fazei oxidice) se obtin filme oxidice, incolore in general, uniform distribuite pe substrat, cu grosimi variind in ordinul zecilor de nm. Grosimea filmelor poate fi controlata prin numarul de straturi aplicate succesiv (multistrat)

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- utilizarea unor materii prime organice relativ ieftine si netoxice (acidul citric, alcoolul polivinilic) precum si azotati in solutii apoase:
- asigurarea unui amestec intim la nivel molecular ceea ce confera o omogenitate compositionala, indiferent de numarul speciilor cationice din amestecul initial:
- asigurarea unei metode ieftine de aplicare a filmelor subtiri (spin-coating, dip-coating , spreiere) pe diferite suporturi (forma, marime, compozitie, structura);
- grosimea straturilor aplicata poate fi controlata prin depuneri multistrat (mai multe straturi depuse succesiv pe acelasi substrat):
- grosimea stratului mai poate fi controlata si prin parametrii usor de evaluat (vascozitate, turatie in cazul metodei spin-coating, viteza de extragere din solutie in cazul metodei dip-coating):
- filmele (straturile) subtiri pot fi aplicate pe orice fel de suprafata (amorfa sau cristalina, poroasa sau compacta) solutia precursora avand un grad mare de umectare:
- posibilitatea interconectarii unor materiale ceramice:
- tratamentele termice necesare se fac la temperaturi mai coborate decat in cazul solidelor avand aceasi compozitie:
- diversitate aplicativa (microelectronica, senzori, cataliza, pile de combustie cu electroliti solizi oxidici, straturi protectie sau ornamentale. etc).

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei:

Exemplul 1. Depunerea filmelor pe bază de ferita de bismut avand compozitia $\text{Bi}_{1,05}\text{FeO}_3$

Precursorii utilizați

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), acid citric (AC) (Riedel-de-Haën) și alcool polivinilic (PVA).

Prepararea soluțiilor de depunere

S-au preparat câte 100ml soluție apoasă cu următoarele concentrații:

- Soluția 0,1M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - B
- Soluția 0,1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - F
- Soluția 0,1M de acid citric- CA
- Soluția de alcool polivinilic 5% în greutate- s-a dizolvat în apă caldă - PVA.

Soluția de depunere s-a obținut astfel:

- S-au amestecat 10,5 ml B (pentru a se asigura un exces de Bi) cu 10 ml F, la care s-a adăugat, sub agitare magnetică 20 ml soluție CA, amestecându-se 1h, la 60°C. S-au adăugat apoi 5 ml PVA și s-a amestecat 1h la 90°C. S-au asigurat astfel următoarele rapoarte molare:

CA : PVA = 1 : 0.001

BFO:CA:PVA = 1:2:0.002

Soluția a fost stocată 24 h la temperatura camerei, după care s-a încălzit până a devenit vâscoasă.

Au fost măsurate caracteristicile fizice ale soluțiilor: temperatura, vâscozitatea și pH-ul.

Depunerea și tratamentul termic

Pregătirea suporturilor pentru depunere:

- spălare cu detergent, urmată de ultrasonare timp de 5min
- spălare sub jet de apă rece
- spălare cu apă distilată, urmată de ultrasonare timp de 5min
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare timp de 5min
- uscare

Condiții de depunere:

- Într-un aparat Spin Coater de tip „Cee_{TM} 2000”, Model 2000.
- Turația = 4000 rpm; timpul= 20 s
- S-au depus un număr de 4 straturi

Tratamente termice

- Se păstrează 1h la etuvă la 90°C.
- Tratament intermediar: S-au tratat termic probele la cuptor de tip „Nabertherm” la 350°C cu palier de 10 min. Viteza de încălzire 3°C/min.
- Tratamentul final- 550°C cu palier de 1h și viteza de încălzire de 50°C/ min

Filmele au fost depuse pe sticla și oțel inoxidabil.

Exemplul 2. Depunerea filmelor pe bază de ferită de bismuti dopate cu Hf- compoziția - $\text{Bi}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{O}_3$

Precursorii utilizați

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pentadionat de Hf, acid citric (CA) și alcool polivinilic (PVA).

Prepararea soluțiilor de depunere

S-au preparat câte 100ml soluție apoasă cu următoarele concentrații:

- Soluția 0,1M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - B.
- Soluția 0,1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - F
- Soluția 0,1M de pentadionat de Hf - H
- Soluția 0,1M de acid citric- CA
- Soluția de alcool polivinilic 5% în greutate- PVA.

Soluția de depunere s-a obținut astfel:

- S-au amestecat 10,5 ml B (pentru a asigura un exces de Bi) cu 9,5 ml F și 0,5 ml H.
- S-au amestecat soluțiile B,F,H astfel încât să avem raportul din formula 1.05:0.95:0.05, la care s-a adăugat sub agitare magnetică 20 ml CA, amestecându-se 1h, la 60°C. S-au adăugat apoi 5 ml PVA și s-a amestecat 1h la 90°C. S-au asigurat astfel următoarele rapoarte molare:

CA : PVA = 1 : 0.001

BFHO:CA:PVA = 1: 2.10: 0.0021

Soluția a fost stocată 24 h la temperatura camerei, după care s-a încălzit până a devenit vâscoasă.

Au fost măsurate caracteristicile fizice ale soluțiilor: temperatura, vâscozitatea și pH-ul.

Depunerea și tratamentul termic

Pregătirea suporturilor pentru depunere:

- spălare cu detergent, urmată de ultrasonare timp de 5 min
- spălare sub jet de apă rece
- spălare cu apă distilată, urmată de ultrasonare timp de 5 min
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare timp de 5 min
- uscare

Condiții de depunere:

- Într-un aparat Spin Coater de tip „Cee™ 2000”, Model 2000.

- Turația = 4000 rpm; timpul = 20 s

S-au depus un număr de 4 straturi

Tratamente termice

- Se păstrează 1h la etuvă la 90°C.
- Tratament intermediar: S-au tratat termic probele la cuptor de tip „Nabertherm” la 350°C cu palier de 10 min. Viteza de încălzire 3°C/min.
- Tratamentul final- 600°C cu palier de 1h și viteza de încălzire de 50°C/min

Filmele au fost depuse pe oțel inoxidabil

Exemplul 3. Depunerea filmelor pe bază de ferită de bismut dopate cu Sb- formula-

$\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_x$, prin metoda „Deep coating”, pe diferite substraturi

Precursorii utilizați

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigama-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigama-Aldrich), Sb_2O_3 , și acid citric (CA) (Riedel-de-Haën) ca agent de chelare, alcool polivinilic.

Prepararea soluțiilor de depunere:

S-au preparat câte 100ml soluție apoasă cu următoarele concentrații:

- Soluția 0,1M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - B
- Soluția 0,1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - F
- Soluția 0,1M de acid citric- CA
- Soluția 1M de CA + 0,1 M Sb_2O_3 (ultimul s-a adăugat treptat, la încălzire și agitare, așteptându-se apoi limpezirea soluției)- Citrat de Sb- C
- Soluția de alcool polivinilic 5% în greutate- PVA.

Soluția de depunere s-a obținut astfel:

S-au amestecat 9 ml B cu 10 ml F și 1 ml C la care s-au adăugat, sub agitare magnetică, 20 ml CA, amestecându-se 1h, la 60°C după care se adaugă 5 ml sol PVA și se amestecă în continuare 1h la aceeași temperatură.

Depunerea filmelor

Pregătirea suporturilor pentru depunere:

- spălare cu detergent, urmată de ultrasonare timp de 5 min
- spălare sub jet de apă rece

- spălare cu apă distilată, urmată de ultrasonare timp de 5min
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare timp de 5min
- uscare

Condiții de depunere:

- Prin metoda „Deep coating”

Tratamente termice:

- Probele (începând cu primul strat depus) s-au păstrat 1h la etuvă la 90°C.
- Tratamentele termice au fost diferite, în funcție de natura substratului utilizat 550°C/ 1-2h.
- Filmele au fost depuse pe sticla, alumina, oțel inoxidabil

Exemplul 4. Depunerea filmelor pe bază de ferită de Bi dopate cu Sb- formula- $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,05}\text{Fe}_{0,9}$, prin metoda „Deep coating”, pe diferite tipuri de substrat.

Precursorii utilizați

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), Sb_2O_3 , și acid citric (CA) (Riedel-de-Haën) ca agent de chelare, alcool polivinilic.

Prepararea soluțiilor de depunere:

- Soluțiile s-au preparat în același mod ca la exemplul 3, cu excepția soluției de Sb_2O_3 , care a avut concentrația de 0,05 M, obținându-se în acest mod soluția de citrat de Sb- C
- Soluția de depunere s-a obținut astfel:

S-au amestecat 9 ml B cu 10 ml F și 1 ml C la care s-au adăugat, sub agitare magnetică, 20 ml CA, amestecându-se 1h, la 60°C după care se adăuga 5 ml sol PVA și se amesteca în continuare 1h la aceeași temperatură

Depunerea filmelor

Pregătirea suporturilor pentru depunere:

- spălare cu detergent, urmată de ultrasonare timp de 5min
- spălare sub jet de apă rece
- spălare cu apă distilată, urmată de ultrasonare timp de 5min
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare timp de 5min
- uscare

Condiții de depunere:

- Prin metoda „Deep coating”

Tratamente termice:

- Probele (începând cu primul strat depus) s-au păstrat 1h la etuvă la 90°C.
- Tratamentele termice au fost diferite, în funcție de natura substratului utilizat 450-550°C/ 1-2h.

Filmele au fost depuse pe sticla.

Exemplul 5. Preparare și depunere și sinterizare de filme ceramice LSMG ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_x$) utilizate drept electroliti solizi în pilele de combustie de temperatură intermediară (SOFC-IT)

Precursori utilizați

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times \text{XH}_2\text{O}$, acid citric si alcool polivinilic.

Prepararea solutiilor

Din azotati si acidul citric se prepara solutii 0.6 M. Din pulberea de alcool polivinilic se prepara o solutie 5%.

Pentru prepararea a 5 grame de pulbere de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_x$ se realizeaza un amestec din 42.4 ml solutie de azotat de lantan, 10.6 ml solutie azotat de strontiu, 44 ml solutie azotat de galiu si 9 ml solutia azotat de magneziu. Amestecul de azotati este amestecat timp de o ora la temperatura camerei. Se adauga 33.24 ml solutie de acid citric si continuam omogenizarea timp de o ora. la temperatura camerei. Se adauga 17.55 ml solutie alcool polivinilic si se continua omogenizarea inca 30 de min la temperatura camerei. Solutia se incalzeste, sub agitare permanenta, 80°C . Solutia incolora se transforma intr-un gel de culoare galbena. Procesul de formare a gelului apare dupa aproximativ 3 ore de incalzire la 80°C .

Depunerea si tratamentul termic

Pregătirea suporturilor pentru depunere:

- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare timp de 5min
- uscare

Condiții de depunere:

- Într-un aparat Spin Coater de tip „Cee_{TM} 2000”, Model 2000.
- Turația = 3000 rpm 20s, 4000 rpm; timpul= 20 s
- S-au depus un număr de 3 straturi

Tratamente termice

- Se păstreaza 1h la etuvă la 140°C .
- Tratamentul final- 1400°C cu palier de 1h si viteza de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Alternativ tratamenul se poate face si in camp de microunde.

Filmele LSGM au fost depuse pe substrat poros (anod pe baza de ZrO_2 stabilizata cu Y_2O_3)

In toate cazurile prezentate mai sus filmele preparate au fost transparente, avand grosimi variabile 30-100 nm, cristalizate, dense, cu unele urme de faze secundare in unele cazuri. Proprietatile structurale si functionale au fost evaluate prin masuratori de spectroscopie in IR, difractie de raze X (XRD), suprafetele au fost analizate prin XPS si AFM, proprietatile optice a fost masurate prin spectroelipsometrie iar sele electrice prin spectroscopie de impedanta pe solide. Au fost facute observatii microscopice (SEM) atat pe suprafete cat si in sectiune.

REVENDICARI

1. Straturile (filmele) subtiri oxidice pot fi obtinute prin numeroase tehnici de preparare. Depunerea din solutii chimice constituie o metoda flexibila, relativ ieftina, versatila si se poate realiza prin mai multe metode, in functie de natura solutiei precusore. Unul din principalele dezavantaje ale procedeelor ce pornesc de la solutii apoase este insa gradul scazut de umectare al substraturilor datorita aderenței scazute a apei folosite drept solvent. Prezenta inovatie inlatura acest inconvenient prin folosirea alcoolului polivinilic ce poseda proprietati emulgatoare si adezive. In plus, filmele ceramice obtinute prin acest procedeu prezinta o buna omogenitate a speciilor cationice, un control eficient al viscozitatii gelurilor si un strat oxidic final fara urme de faze secundare. Procedeu propus prin aceasta cerere de brevet porneste de la azotati, acid citric si alcool polivinilic. Azotatii cationilor metalici sunt dizolvati in apa deionizata dupa care se adauga agentul de chelare (solutie acidul citric) si apoi solutia de alcool polivinilic. Raportul molar intre acidul citric si alcoolul polivinilic se afla in domeniul 1:0.001 – 1:0.01. Prin incalzirea amestecului rezultat se obtine o solutie a carei viscozitate poate fi controlata. Din aceasta solutie se pot depune straturi subtiri (filme) prin metode clasice. Aceste straturi (multistrat) se transforma in filme oxidice, amorse sau cristalizate, in urma unor tratamente termice adecvate (clasice sau in cam de microunde)

2. Procedeu de obtinere a filmelor (straturi) subtiri ceramice pe baza de ferita de bismut avand compozitia $\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3$. S-au preparat cate 100ml solutie apoasa cu urmatoarele concentratii: 0.1M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B), 0.1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (F), 0.1M de acid citric (CA), alcool polivinilic 5% (PVA). Solutia de depunere se obtine astfel: se amesteca 10.5 ml B (pentru a se asigura un exces de Bi) cu 10 ml F, la care s-a adaugat, sub agitare magnetica 20 ml solutie CA, amestecandu-se 1h, la 60°C. Se adauga apoi 5 ml PVA si se amesteca 1h la 90°C. S-au asigurat astfel urmatoarele rapoarte molare: CA : PVA = 1 : 0.001, BFO:CA:PVA = 1:2:0.002. Depunerea se face prin spin-coating (4000rpm, 20s) sau dip-coating (10 cm/min) iar pentru tratamentul termic se pastreaza 1h la etuva la 90°C dupa care se face un tratament intermediar la 350°C cu palier de 10 min, viteza de incalzire 3°C/min, urmat de tratamentul final- 550°C cu palier de 1h si viteza de incalzire de 50°C/min.

3. Procedeu de obtinere a filme (straturi) ceramice LSMG ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_x$) cu utilizare ca electroliti solizi in pilele de combustie de temperatura intermediara (SOFC-IT). Pentru prepararea a un film (strat) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_x$ se realizeaza un amestec din solutie de azotat de lantan, solutie azotat de strontiu, solutie azotat de galiu si solutia azotat de magneziu, toate 0.1M. Solutia de azotati este amestecata timp de o ora la temperatura

camerei. Se adauga solutie de acid citric 0.6M si continuam omogenizarea timp de o ora, la temperatura camerei. Se adauga solutie alcool polivinilic 5% si se continua omogenizarea inca 30 de min la temperatura camerei. Solutia se incalzeste, sub agitare permanenta, 80°C. Solutia incolora se transforma intr-un gel de culoare galbena. Procesul de formare a gelului apare dupa aproximativ 3 ore de incalzire la 80°C. Din solutia obtinuta se depune un straturi succesive (trei) prin spin-coating – Turația = 3000 rpm 20s. 4000 rpm: timpul= 20s. Tratamentul termic se face in doua trepte: a) 1h la 140°C. B) 140°C cu palier de 1h si viteza de încălzire de 10°C/ min. Tratamentul termic poate fi efectuat si in camp de microunde.