



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27.02.2015** BOPI nr. **2/2015**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" 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.O 7, SC.A, AP.20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RUSU ADRIANA, STR.ISTRIEI NR.9, BL.C 7, AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PANDELE CUSU JEANINA, ALEEA LUNCA MUREȘULUI NR.5-7, BL.Y 4 B-4C, SC.B, AP.74, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ATKINSON IRINA, BD.MIRCEA VODĂ NR.48, BL.M 21, AP.12, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2009/151528 A1; CN 102515763 (A); JPH 01294557 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FILMELOR OXIDICE SUBȚIRI**



RO 127413 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a filmelor ceramice, subțiri,
dintr-un amestec de săruri, agent de chelare și polimeri în soluție apoasă, cu utilizări în micro-
3 electronică, conform **US 5028455**, **US 5283083**, **US 4994433**, **US 5116643**, **US 7794557**,
US 5082810, senzori, ca în **US 6365535**, catalizatori, **US 2009/0297923**, pile de combustie
5 cu electroliți solizi, **US 2004/0214070**, **US 5993989**, **US4943496**, supraconductori etc.

Filmele (straturile) oxidice subțiri pot fi obținute prin numeroase tehnici de preparare.
7 Depunerea din soluții chimice constituie o metodă flexibilă, relativ ieftină, versatilă, și se
poate realiza prin mai multe metode, în funcție de natura soluției precursorare: ruta clasică
9 sol-gel, descompunerea compușilor organometalici, procesarea hibridă, procesarea suspen-
siilor, a azotaților, citraților, metoda Pechini, gelifierea din soluții apoase etc., conform
11 **US 4880772**, **US 20060141137**, R. W. Schwartz, *Chemical solution deposition of
perovskite thin films*, Chem. Mater. 1999, 9, 2325-2340, R. W. Schwartz, T. Schneller,
13 R. Waser, *Chemical solution deposition of electronic oxide films*, C. R. Chimie, 2004,
7, 433-461.

15 Prezenta metodă poate fi considerată ca derivând din tehnica gelifierii soluțiilor
apoase sau din metoda Pechini. În metoda Pechini, descrisă în **US 3330697**, azotații
17 corespunzători sunt dizolvați în apă, apoi se adaugă, drept agent de chelare a cationilor
metalici, un acid carboxilic polifuncțional, ca acidul citric (acid α -hidroxicarboxilic) -
19 $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ - după care se adaugă etilenglicol - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ - pentru a
forma un ester în urma unei reacții de policondensare. Controlând raportul dintre etilenglicol
21 și acidul citric, se poate controla masa moleculară a polimerului obținut. În cazul metodei de
gelifiere din soluții apoase, descrisă în publicațiile R. W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser,
23 *Chemical solution deposition of electronic oxide films*, C. R. Chimie, 2004, 7, 433-461;
US 3330697; **US5874374**, se pornește de la un agent de chelare (acid oxalic, acid citric,
25 etilendiamina etc.) sau alți liganzii coordinativi (de exemplu, etilendiamina). Aceste rute au
avantajul că sunt relativ necostisitoare și poate fi evitată folosirea solvenților organici, iar
27 etapa de sinteza nu trebuie să se desfășoare în atmosfera controlată (inertă), conform
US 5173214 și **US 5494700**. Unul dintre principalele dezavantaje ale metodelor este însă
29 gradul scăzut de umectare al substraturilor, datorită aderenței scăzute a apei folosite drept
solvent. Acest neajuns poate fi îmbunătățit fie prin modificarea caracteristicilor substratului -
31 utilizarea unor agenți speciali de curățare, se arată de M. K. Van Bael, ș.a., în *Integr.
Ferroelectric* 2002, 45, 113, sau prin tehnica UV/ozonizare, D. Nelis, ș.a., *Integr.
Ferroelectric*, 2002, 45, 205, fie prin adăugarea unor substanțe chimice.

33 O altă metodă, semnalată în literatura de specialitate și care are drept scop obținerea
35 unor pulberi nanometrice, pornește de la o soluție apoasă de alcool polivinilic și se bazează
pe capacitatea acestui polimer de a fixa cationii în rețeaua polimerică, se arată de Y. Zhai
37 ș. a., *Preparation of LSMG powders by microwave-induced poly(vinyl alcohol) solution
polymerization*, *Journal of Power Sources*, 2006, doi:10.1016/j.jpowersour.2006.06.069.

39 Se obțin soluții omogene care, prin încălzire, își modifică viscozitatea, datorită
reacțiilor de poliesterificare (Pechini), chelare sau fixare în rețeaua polimerică, rezultând o
41 rășină. Prin îndepărtarea părții organice (tratamente termice adecvate), se obțin pulberi,
spume sau straturi subțiri de faze anorganice.

43 Un procedeu de formare a filmelor subțiri de catalizator, cunoscut din cererea de
brevet **WO 2009/151528 A1**, cuprinde formarea unui film subțire pe un substrat electrolit, prin
45 gelifiere din soluții apoase, utilizând, drept agent de complexare, acid citric, și, ca agent de
polimerizare, etilenglicol. Procedeu utilizează, drept materii prime, azotații de lantan, stronțiu
47 și fier, care se dizolvă în apă deionizată, sub agitare, la temperatură, după care se adaugă
acid citric și etilenglicol, în rapoarte prestabilite, rezultând o soluție coloidală polimerică, LSF,
49 care poate fi uscată la 800°C și măcinată într-o pulbere fină sau folosită ca atare, pentru
obținerea unor suspensii de compozit LSF/YSZ.

RO 127413 B1

De asemenea, rezumatul cererii de brevet CN 102515763 se referă la un procedeu de preparare a unei soluții ceramice de perovskit, care constă din adăugarea reactivilor într-un solvent amestec de apă deionizată, acid acetic glacial și glicolmetil eter, sub agitare la temperatura camerei, până la completa dizolvare, urmată de deshidratarea în prezență de anhidridă acetică și stabilizare în prezența unui agent de stabilizare, cum ar fi alcool polivinilic sau polietilenglicol și, sub agitare continuă, la temperatura camerei și polimerizarea la temperatura camerei, soluția preparată prezintă stabilitate timp îndelungat și proprietăți excelente de formare a filmului.

Cererea de brevet JPH 01294557 descrie obținerea unui film ceramic, subțire, cu textură densă, în prezența unui liant organic și a unui agent de uscare, prin dizolvarea alcoxizilor metalici într-un solvent organic, la un raport specific, și soluția este supusă hidrolizei, separării și uscării, pentru a obține o pulbere ceramică. Pulberea în asociere cu un liant organic, cum ar fi alcool polivinilic și agentul de uscare, cum ar fi etilenglicolul, sunt dizolvate într-un solvent, soluția obținută fiind dispersată uniform cu un dispozitiv ultrasonic.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asigurarea omogenității, distribuției uniforme pe substrat și a aderenței îmbunătățite la substraturi diverse a filmelor oxidice, subțiri.

Procedeele conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că se prepară un amestec din precursori de tip azotat, selectați dintre azotat de bismut, fier, lantan, stronțiu, magneziu sau galiu, sub formă de soluție apoasă 0,1 M, după care se adaugă, sub agitare, timp de 1 h, la 60°C, soluție de acid citric 0,1 M, urmată de alcool polivinilic 5%, sub agitare, timp de o oră, la 90°C, la un raport molar soluție sare:acid citric:alcool polivinilic de 1:2:0,002, rezultând o soluție cu o viscozitate 10...30 cP, determinată cu un vâscozimetru rotativ, la temperatura camerei, care se lasă în repaus 24 h, soluția rezultată se depune pe un substrat cristalin sau amorf, rugos sau neted, poros sau dens, de tip sticlă, oțel inox sau alumina, într-un singur strat sau multistrat, printr-o metodă în sine cunoscută, după care filmul astfel obținut este tratat termic de două ori, la temperaturi selectate din domeniul 350...1400°C, timp de 1...2 h, cu un palier de temperatură de 10 min...1 h și o viteză de încălzire de 3...50°C/min, rezultând un film oxidic, subțire, cu structură policristalină și grosimi în domeniul 30...100 nm.

Într-o variantă preferată a invenției, procedeele de mai sus constă în prepararea unui amestec din precursorii, azotat de bismut și azotat de fier, în soluție apoasă 0,1 M, rezultând ferită de bismut, reprezentată prin formula $\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$, care se tratează cu acid citric și alcool polivinilic, rezultând o soluție incoloră, cu o viscozitate 20...30 cP, care se păstrează 24 h, la temperatura camerei, după care se depune pe un suport, prin imersare sau dispersie prin centrifugare, și se tratează termic, mai întâi, la 350°C, cu un palier de 10 min și o viteză de încălzire de 3°C/min, și apoi la 550°C, cu un palier de 1 h și viteză de încălzire de 50°C/min, operația repetându-se pentru fiecare strat, rezultând un film aderent la suport, cu structură policristalină și un indice de refracție variind în domeniul 1,55...2,2, bandă interzisă 2,6...2,7 eV, în funcție de tipul substratului și de numărul straturilor.

Conform unei alte variante preferate a invenției, procedeele de obținere a filmelor oxidice, subțiri, constă în aceea că se prepară un amestec din precursorii azotat de lantan, azotat de stronțiu, azotat de magneziu și azotat de galiu, în soluție apoasă 0,1 M, rezultând galat de lantan, dopat cu stronțiu și magneziu, reprezentat prin formula $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_x$, în care $x < 3$, care se tratează cu acid citric și alcool polivinilic, rezultând o soluție incoloră cu o viscozitate de 10...30 cP, care se păstrează 24 h, la temperatura camerei, după care se depune pe un suport poros, prin dispersie prin centrifugare, după care filmul depus este păstrat la 140°C, timp de 1 h și apoi este tratat termic la temperatura de 1400°C, cu palier

1 de 1 h și o viteză de încălzire de 10°C/min, operația repetându-se pentru fiecare strat,
2 rezultând un film brun, aderent la suport, având o structură policristalină, compactă, cu
3 porozitate care tinde spre zero, și conductivitate electrică, determinată prin spectroscopie de
impedanță pe solide, de 10...15 mS/cm, la 600...700°C, și o grosime de 0,2 mm.

5 Prezența metodă propune, pentru îmbunătățirea aderenței la substrat, folosirea
alcoolului polivinilic. Pe lângă acest avantaj, prezența PVA asigură și un grad ridicat al
7 omogenității cationilor în gelul ce se formează în timpul reacțiilor de policondensare.

9 Pentru a înlătura unele dintre inconvenientele procedeele de mai sus (de exemplu:
fazele secundare rezultate, costul ridicat al unor precursori, toxicitatea, atmosfera controlată,
11 udabilitatea redusă în cazul soluțiilor apoase), procedeul propus prin această cerere de
brevet pornește de la azotați, acid citric și alcool polivinilic. Azotații cationici sunt
13 dizolvați în apă deionizată, după care se adaugă agentul de chelare (soluție acid citric) și
apoi soluția de alcool polivinilic. Prin încălzirea amestecului rezultat, se obține o soluție a
15 cărei viscozitate poate fi controlată. Din această soluție, se pot depune straturi subțiri (filme)
prin dip-coating, spin-coating sau spray-coating. Aceste straturi (multistrat) pot fi transformate
în filme oxidice, amorse sau cristalizate, în urma unor tratamente termice adecvate.

17 Alcoolul polivinilic (PVA) este un excelent formator de filme, având proprietăți emulga-
toare și adezive. Este fără miros și non-toxic, prezintă flexibilitate, însă proprietățile sunt
19 dependente de umiditate. PVA are punctul de topire la 200°C și se descompune rapid peste
230°C. PVA este un polimer atactic (substituenții sunt plasați aleator în lungul lanțului), însă
21 prezintă cristalinitate. PVA reacționează cu acizii policarboxilici sau esterii, formând noi
polimeri cu proprietăți interesante. Spectroscopia IR a demonstrat că între acidul citric (CA)
23 și PVA are loc o reacție de esterificare la încălzirea amestecului la 140°C. Grupările
carboxilice ale CA pot forma legături puternice de hidrogen între CA și alți componenți ai
25 sistemului. PVA posedă un număr mare de grupări OH (hidrofilic). CA posedă o grupă OH
și trei grupe carboxilice. Aceste grupări se pot esterifica cu grupările OH ale PVA, conform
27 **Shi, R., *Carbohydrate Polymers* 2008, 74, 763-770**. De asemenea, datorită numeroaselor
grupări carboxilice, CA poate acționa ca un agent de reticulare.

29 Procedeul propus se poate aplica pentru obținerea unei game largi de oxizi metalici,
mono sau polifazici. În principiu, se prepară amestecul lichid precursor, o soluție apoasă
31 formată din săruri anorganice (azotați ai speciilor cationice dorite), la care se adaugă un
agent de chelare (acidul citric) și un alcool polihidroxilic (alcool polivinilic). Soluția omogenă,
33 obținută prin încălzire, se gelifică treptat. La o anumită viscozitate, soluția se aplică pe un
substrat (cristalin sau amorf, dens sau poros) prin metode clasice (dip-coating, spin-coating,
35 spray-coating). Soluția este aderentă și, în urma unor tratamente termice succesive (uscarea-
eliminarea apă, piroliză - eliminarea părții organice, sinterizare - cristalizarea fazei oxidice),
37 se obțin filme oxidice, incolore, în general, uniform distribuite pe substrat, cu grosimi variind
în ordinul zecilor de nm. Grosimea filmelor poate fi controlată prin numărul de straturi aplicate
39 succesiv (multistrat).

Invenția prezintă următoarele avantaje:

41 - utilizarea unor materii prime organice relativ ieftine și netoxice (acidul citric, alcoolul
polivinilic), precum și azotați în soluții apoase;

43 - asigurarea unui amestec intim, la nivel molecular, ceea ce conferă o omogenitate
compozițională, indiferent de numărul speciilor cationice din amestecul inițial;

45 - posibilitatea aplicării filmelor subțiri prin metode cunoscute (spin-coating, dip-
coating, pulverizare) pe diferite suporturi (formă, mărime, compoziție, structură) cu
47 posibilitatea de control a grosimii straturilor aplicate prin depuneri multistrat; grosimea
stratului mai poate fi controlată și prin parametri ușor de evaluat (viscozitate, turație în cazul
49 metodei spin-coating, viteza de extragere din soluție în cazul metodei dip-coating);

RO 127413 B1

- filmele subțiri pot fi aplicate pe orice fel de suprafață (amorfă sau cristalină, poroasă sau compactă), soluția precursorare având un grad mare de umectare;	1
- posibilitatea interconectării unor materiale ceramice;	3
- tratamentele termice necesare se fac la temperaturi mai coborâte decât în cazul solidelor având aceeași compoziție.	5
Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.	
Exemplul 1. Depunerea filmelor pe bază de ferită de bismut, având compoziția $\text{Bi}_{1,05}\text{FeO}_3$.	7
<i>Precursorii utilizați</i>	9
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigama-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), acid citric (AC) (Riedel-de-Haën) și alcool polivinilic (PVA).	11
<i>Prepararea soluțiilor de depunere</i>	
S-au preparat câte 100 ml de soluție apoasă, cu următoarele concentrații:	13
- soluție 0,1 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -B;	
- soluție 0,1 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -F;	15
- soluție 0,1 M de acid citric, CA;	
- soluție de alcool polivinilic 5%, în greutate, s-a dizolvat în apă caldă, PVA.	17
<i>Soluția de depunere s-a obținut astfel:</i>	
- s-au amestecat 10,5 ml de soluție B (pentru a se asigura un exces de Bi) cu 10 ml F, la care s-au adăugat, sub agitare magnetică, 20 ml soluție CA, amestecându-se o oră, la 60°C. S-au adăugat apoi 5 ml PVA și soluția s-a amestecat o oră la 90°C. S-au asigurat astfel următoarele rapoarte molare:	19
- CA: PVA = 1:0,001;	23
- 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 (25...30°C), viscozitatea (30...40 cP) și pH-ul (1,5...3).	25
<i>Depunerea și tratamentul termic</i>	27
<i>Pregătirea suporturilor pentru depunere:</i>	29
- spălare cu detergent, urmată de ultrasonare timp de 5 min;	
- spălare sub jet de apă rece;	31
- spălare cu apă distilată, urmată de ultrasonare timp de 5 min;	
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare timp de 5 min;	33
- uscare.	
<i>Condiții de depunere:</i>	35
- într-un aparat Spin Coater de tip „Cee _{TM} 2000”, model 2000;	
- turația = 4000 rpm; timpul= 20 sec. S-a depus un număr de 4 straturi.	37
<i>Tratamente termice</i>	
Se păstrează o oră, la etuvă, la 90°C.	39
<i>Tratamentul intermediar</i>	
S-au tratat termic probele într-un cuptor de tip „Nabertherm” la 350°C, cu palier de 10 min. Viteza de încălzire 3°C/min.	41
<i>Tratamentul final</i>	43
550°C, cu palier de o oră și viteza de încălzire de 50°C/min. Filmele au fost depuse pe sticlă și oțel inoxidabil.	45
Exemplul 2. Depunerea filmelor pe bază de ferită de bismut, dopată cu Hf-compoziția - $\text{Bi}_{1,05}\text{Fe}_{0,95}\text{Hf}_{0,05}\text{O}_3$	47
<i>Precursorii utilizați</i>	
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pentadionat de Hf, acid citric (CA) și alcool polivinilic (PVA).	49

RO 127413 B1

1 *Prepararea soluțiilor de depunere*

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

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

Soluția de depunere s-a obținut astfel:

- 9 - s-au amestecat 10,5 ml de soluție B (pentru a asigura un exces de Bi) cu 9,5 ml F și 0,5 ml H;

- 11 - s-au amestecat soluțiile B, F, H, astfel încât să avem raportul din formulă 1,05:0,95:0,05, la care s-au adăugat, sub agitare magnetică, 20 ml CA, amestecându-se o oră, la 60°C. S-au adăugat apoi 5 ml PVA și soluția s-a amestecat o oră la 90°C. S-au asigurat astfel următoarele rapoarte molare:

- 15 CA : PVA = 1:0,001;
- BFHO:CA:PVA = 1: 2,10: 0,0021.

- 17 Soluția a fost stocată 24 h, la temperatura camerei, după care s-a încălzit până a devenit vâscoasă (30...40 cP). Au fost măsurate caracteristicile fizice ale soluțiilor: temperatura (25...50°C), viscozitatea (30...40 cP) și pH-ul (1,5...3).

19 *Depunerea și tratamentul termic*

21 Pregătirea suporturilor pentru depunere:

- 23 - 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;
- 25 - spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare, timp de 5 min;
- uscare.

27 *Condiții de depunere:*

- într-un aparat Spin Coater de tip „Cee_{TM} 2000”, model 2000;
- 29 - turația = 4000 rpm; timpul= 20 sec. S-a depus un număr de 4 straturi.

Tratamente termice

31 Se păstrează o oră, la etuvă, la 90°C.

Tratamentul intermediar

33 S-au tratat termic probele într-un cuptor de tip „Nabertherm”, la 350°C, cu palier de 10 min. Viteza de încălzire 3°C/mm.

35 *Tratamentul final*

37 600°C, cu palier de o oră și viteza de încălzire de 50°C/min Filmele au fost depuse pe oțel inoxidabil.

39 **Exemplul 3.** Depunerea filmelor pe bază de ferită de bismut, dopate cu Sb, cu 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

- 41 - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (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.

43 *Prepararea soluțiilor de depunere*

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

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

RO 127413 B1

<i>Soluția de depunere s-a obținut astfel:</i>	1
- s-au amestecat 9 ml de soluție B cu 10 ml soluție F și 1 ml C, la care s-au adăugat, sub agitare magnetică, 20 ml CA, amestecându-se o oră, la 60°C, după care se adaugă 5 ml soluție PVA și se amestecă, în continuare, o oră, la aceeași temperatură.	3
CA : PVA = 1:0,001	5
BSFO:CA:PVA = 1: 2: 0,002.	
Soluția a fost stocată 24 h la temperatura camerei, după care s-a încălzit până a devenit vâscoasă (30...100 cP). Au fost măsurate caracteristicile fizice ale soluțiilor: temperatura (20...50°C), viscozitatea (10...30) și pH-ul (1,5...3).	7
<i>Depunerea filmelor</i>	
<i>Pregătirea suporturilor pentru depunere:</i>	11
- spălare cu detergent, urmată de ultrasonare, timp de 5 min;	
- spălare sub jet de apă rece;	13
- spălare cu apă distilată, urmată de ultrasonare, timp de 5 min;	
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare, timp de 5 min;	15
- uscare.	
<i>Condiții de depunere</i>	17
Prin metoda „Deep coating”.	
<i>Tratamente termice</i>	19
Probele (începând cu primul strat depus) s-au păstrat o oră, la etuvă, la 90°C. Tratamentele termice au fost diferite, în funcție de natura substratului utilizat, 550°C/1...2 h.	21
Filmele au fost depuse pe sticlă, alumină, oțel inoxidabil.	23
Exemplul 4. Prepararea, depunerea și sinterizarea filmelor ceramice LSMG, cu formula chimică $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_x$, utilizate drept electroliți solizi în pilele de combustie de temperatură intermediară (SOFC-IT).	25
<i>Precursori utilizați</i>	27
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, acid citric și alcool polivinilic.	29
<i>Prepararea soluțiilor</i>	
Din azotați și acidul citric, se prepară soluții 0,6 M. Din pulberea de alcool polivinilic, se prepară o soluție 5%.	31
Pentru prepararea a 5 g de pulbere de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_x$, se realizează un amestec din 42,4 ml soluție de azotat de lantan, 10,6 ml soluție azotat de stronțiu, 44 ml soluție azotat de galiu și 9 ml soluție azotat de magneziu. Amestecul de azotați este menținut, timp de o oră, sub agitare, la temperatura camerei. Se adaugă 33,24 ml soluție de acid citric și se continuă omogenizarea, timp de o oră, la temperatura camerei. Se adaugă 17,55 ml soluție alcool polivinilic și se continuă omogenizarea încă 30 min, la temperatura camerei. Soluția se încălzește, sub agitare permanentă, la 80°C.	33
<i>Depunerea și tratamentul termic</i>	
<i>Pregătirea suporturilor pentru depunere:</i>	41
- spălare cu alcool etilic, urmată de ultrasonare, timp de 5 min;	
- uscare.	43
<i>Condiții de depunere:</i>	
- într-un aparat Spin Coater, de tip „Cee _{TM} 2000”, model 2000;	45
- turația = 3000 rpm, 4000 rpm; timpul = 20 sec.	
S-a depus un număr de 3 straturi.	47

RO 127413 B1

1 *Tratamente termice*

Se menține o oră, la etuvă, la 140°C.

3 *Tratamentul final*

5 1400°C, cu palier de o oră, și viteza de încălzire de 10°C/min. Alternativ, tratamentul se poate face și în câmp de microunde.

7 Filmele LSGM au fost depuse pe substrat poros (anod pe bază de ZrO_2 , stabilizat cu Y_2O_3).

9 În toate cazurile prezentate mai sus, filmele preparate au fost transparente, având grosimi variabile de 30...100 nm, cristalizate, dense, cu unele urme de faze secundare, în unele cazuri. Proprietățile structurale și funcționale au fost evaluate prin măsurători de spectroscopie în IR, difracție de raze X (XRD), suprafețele au fost analizate prin XPS și AFM. Proprietățile optice au fost măsurate prin spectroelipsometrie, iar cele electrice, prin spectroscopie de impedanță pe solide. Au fost făcute observații microscopice (SEM) atât pe suprafețe, cât și în secțiuni.

1. Procedeu de obținere a filmelor oxidice, subțiri, pe bază de săruri anorganice și polioli, **caracterizat prin aceea că se prepară un amestec din precursori de tip azotat, selecțatți dintre azotat de bismut, fier, lantan, stronțiu, magneziu sau galiu, sub formă de soluție apoasă 0,1 M, după care se adaugă, sub agitare, timp de o oră, la 60°C, soluție de acid citric 0,1 M, urmată de alcool polivinilic 5%, sub agitare, timp de o oră, la 90°C, la un raport molar soluție sare:acid citric:alcool polivinilic de 1:2:0,002, rezultând o soluție cu viscozitatea 10...30 cP, determinată cu un vâscozimetru rotativ, la temperatura camerei, care se lasă în repaus 24 h, soluția rezultată se depune pe un substrat cristalin sau amorf, rugos sau neted, poros sau dens, de tip sticlă, oțel inox sau alumină, într-un singur strat sau multistrat, printr-o metodă în sine cunoscută, după care filmul astfel obținut este tratat termic de două ori, la temperaturi selectate din domeniul 350...1400°C, timp de 1...2 h, cu un palier de temperatură de 10 min...1 h și o viteză de încălzire de 3...50°C/min, rezultând un film oxidic, subțire, cu structură policristalină și grosimi în domeniul 30...100 nm.** 3 5 7 9 11 13 15
2. Procedeu de obținere a filmelor oxidice, subțiri, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că se prepară un amestec din precursorii azotat de bismut și azotat de fier, în soluție apoasă 0,1 M, rezultând ferită de bismut, reprezentată prin formula $\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$, care se tratează cu acid citric și alcool polivinilic, rezultând o soluție incoloră, cu viscozitatea de 20...30 cP, care se păstrează 24 h, la temperatura camerei, după care se depune, pe un suport, prin imersare sau dispersie prin centrifugare, și se tratează termic, mai întâi la 350°C, cu un palier de 10 min și o viteză de încălzire de 3°C/min, și apoi la 550°C, cu un palier de o oră și o viteză de încălzire de 50°C/min, operația repetându-se pentru fiecare strat, rezultând un film aderent la suport, cu structură policristalină și un indice de refracție variind în domeniul 1,55...2,2, bandă interzisă de 2,6...2,7 eV, în funcție de tipul substratului și numărul straturilor.** 17 19 21 23 25
3. Procedeu de obținere a filmelor oxidice, subțiri, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că se prepară un amestec din precursorii azotat de lantan, azotat de stronțiu, azotat de magneziu și azotat de galiu, în soluție apoasă 0,1 M, rezultând galat de lantan, dopat cu stronțiu și magneziu, reprezentat prin formula $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_x$, în care $x < 3$, care se tratează cu acid citric și alcool polivinilic, rezultând o soluție incoloră cu viscozitatea 10...30 cP, care se păstrează 24 h, la temperatura camerei, după care se depune pe un suport poros prin dispersie prin centrifugare, după care filmul depus este păstrat la 140°C, timp de o oră, și apoi tratat termic la temperatura de 1400°C, cu palier de o oră și viteză de încălzire de 10°C/min, operația repetându-se pentru fiecare strat, rezultând un film brun, aderent la suport, având o structură policristalină, compactă, cu porozitate care tinde spre zero și conductivitate electrică, determinată prin spectroscopie de impedanță pe solide, de 10...15 mS/cm, la 600...700°C, și o grosime de 0,2 mm.** 27 29 31 33 35 37

