



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00487

(22) Data de depozit: 18/07/2017

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. 1/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PINTEA JANA, STR.IOSIF ION NR.9,
BL.55, SC.A, ET.4, AP.16, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMITRU ALINA IULIA, STR.CIUCEA
NR.5, BL. 119, SC.5, ET.9, AP.195,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• VELCIU GEORGETA, STR.MALCOCI
NR.21, BL.40, SC.5, ET.1, AP.56,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL MULTIFEROIC ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material multiferoic pe bază de $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ cu aplicații în domeniul fizicii. Procedeu, conform invenției constă în dozarea materiilor prime, Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO și TiO_2 de înaltă puritate, omogenizarea în prezență de alcool etilic, prelucrarea sub formă de brichete care se presinterizează la temperatura de 850...900°C, măcinare fină timp de 16...20 h, urmată de brichetare la presiunea de 400 daN/cm², granulare cu 5% alcool polivinilic, după care se omogenizează 50% fracțiunile 0,315...0,25 mm și 50% fracțiunile 0,25...0,1 mm,

amestecul se presează sub formă de discuri cu diametrul de 12 mm și înălțimea de 2,15 mm, se sinterizează la o temperatură de 1050...1150°C cu o durată a menținerii temperaturii pe palier de 2...3 h, rezultând un material multiferoic cu o densitate de 6,4725...6,945 g/cm³, pierderi dielectrice: 0,002...2, temperatura Curie 350...500°C, permitivitate electrică de minimum 200.

Revendicări: 1
Figuri: 4



Material multiferoic si procedeu de obtinere

Inventia se refera la un material multiferoic pe baza de $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$, si la procedeu de obtinere a acestuia cu aplicatii in domeniul fizicii si pentru utilizari la nivelul dispozitivelor multifunctionale, de ex. senzori, biosenzori penset magnetice in medicina, etc.

Se cunoaste materialul multiferoic, care are doua sau mai multe proprietati feroice primare, cum ar fi feromagnetismul, feroelectricitatea, feroelasticitatea, etc. Termenul de multiferoic este ades utilizat pentru materialele care posedata atat feromagnetism cat si feroelectricitate.

Combinarea celor doua proprietati intr-un singur material este dificila, deoarece cele doua proprietati se exclud reciproc. Feroelectricitatea cere ca ionii de pe pozitia B sa aibe un orbital "d" gol. Feromagnetismul necesita ca ionii de pe pozitia B sa aibe acel nivel (orbital) "d" partial ocupat. Cuplajul parametrilor in materialele multiferoice este slab, deoarece mecanismele microscopice ale magnetismului si ale feroelectricitatii sunt foarte diferite intre ele. Cu toate acestea, mecanismul de cuplaj intre feroelectricitate si feromagnetism in materialele multiferoice este de interes fundamental in fizica si pentru aplicatiile la nivelul dispozitivelor multifunctionale

Astfel, sunt cunoscute materialele magnetice care sunt atat izolatoare cat si conductive, utilizate in fabricarea magnetilor permanenti sau a magnetilor plastici. Materialele feroelectrice sunt doar izolatoare si sunt aplicate in fabricarea condensatoarelor sau a materialelor piezoelectrice.

Dezavantajul acestor materiale feromagnetice si feroelectrice este ca nu indeplinesc unele cerinte actuale pentru dispozitive miniaturizate si cu eficienta energetica ridicata, cu calitatea superioara, care cer ca in materiale sa coexiste mai multe proprietati de interes tehnologic.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este realizarea unei compozitii de material multiferoic bazat pe $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$, in care componentele alese prin natura si raportul in greutate, sa realizeze caracteristicile materialului, adica sa aibe proprietati atat feroelectrice cat si proprietati feromagnetice, sa prezinte atat curba de histerezis feroelectric cat si curba de histerezis feromagnetic.

Materialul multiferoic si procedeu de obtinere conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate, prin aceea ca, in prima etapa materiile prime sunt dozate si omogenizate pe cale umeda, folosind alcool etilic, in mori de agat cu bile de agat, timp de 16 ore, raportul material : bile : alcool este de 1 : 1 : 1, apoi se usuca in etuva la temperaturi de 80 - 105°C, pana la o umiditate de 2..3%, se bricheteaza la o presiune de 200 daN/cm², se presinterizeaza la temperatura de 850...900°C cu o durata a palierului de 5 ...6ore; in a doua etapa brichetele sunt supuse unei macinari timp de 16 -20ore in care raportul material: bile: mediu de macinare este de 1: 1: 1, sunt uscate la 105°C si apoi brichetate din nou la presiunea de 400daN/cm²; in a treia etapa brichetele se granuleaza, pulberea obtinuta se mixeaza cu alcool polivinilic 5% adaugat in proportie de 5% fata de pulbere, apoi urmeaza trecerea succesiva pe sitele 0,63, 0,315, 0,25 si 0,1mm separand fractiunile, se omogenizeaza fractiunile 0,315...0,25 mm in proportie de 50% si 0,25...0,1 mm in proportie de 50%, se preseaza, se sinterizeaza la temperatura de 1050-1150°C cu o durata de 2 ore mentinere a temperaturii pe palier, obtinandu-se materialul cu urmatoarele caracteristici: densitate: 6.4725...6,945 g/cm³; pierderi dielectrice: 0.002...1; temperatura Curie: 350....500°C; permitivitate dielectrica: min. 200

Materialul multiferoic si procedeu de obtinere conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- pret redus, in comparatie cu materialele similare;
- nu contine materiale deficitare sau neecologice (nu contine plumb, etc)
- stabilitatea cu temperatura a materialului este ridicata, ceea ce permite utilizarea acestuia in domeniul temperaturilor inalte;

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura cu figurile 1...3 care reprezinta:

- Fig. 1. Difractograma de raze X realizata pe ceramica multiferoica $0.6\text{BiFeO}_3 - 0.4\text{BaTiO}_3$ la temperatura de sinterizare de 1050°C.

- Fig. 2. Imagine SEM pentru $0.6\text{BiFeO}_3 - 0.4\text{BaTiO}_3$ sinterizata la 1050°C pentru 2 ore.
- Fig. 3. Curba de histerezis magnetic pentru probele $0.6\text{BiFeO}_3 - 0.4\text{BaTiO}_3$ sinterizata la 1050°C
- Fig. 4. Curba de histerezis electric pentru probele $0.6\text{BiFeO}_3 - 0.4\text{BaTiO}_3$ sinterizata la 1050°C

Conform inventiei, pentru realizarea materialului multiferoic se utilizeaza urmatoarele materii prime de inalta puritate (peste 99%): Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO si TiO_2 , conform reactiei: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(1-x)/2} + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(1-x)/2} + (\text{BaCO}_3)_x + (\text{TiO}_2)_x \rightarrow (\text{BiFeO}_3)_{(1-x)} + (\text{BaTiO}_3)_x + (\text{CO}_2)_x$, pentru $x=0.4$, care se prelucreaza dupa tehnologia urmatoare:

Etapa 1

Aceste materii prime sunt dozate si omogenizate pe cale umeda, folosind alcool etilic, in mori de agat cu bile de agat, timp de 16 ore. Raportul material : bile : alcool este de 1 : 1 : 1.

Dupa omogenizare, compozitiile se usuca in etuva la temperaturi de $80 - 105^\circ\text{C}$, pana la o umiditate de 2 - 3%. Materialele uscate se bricheteaza la o presiune de 200 daN/cm^2 sub forma de pastile cu $\varnothing = 30 \text{ mm}$ si inaltime de 15 mm. Brichetele astfel obtinute se presinterizeaza la temperatura de $850...900^\circ\text{C}$ cu o durata a palierului de 5...6 ore.

Etapa 2

Dupa presinterizare, brichetele sunt supuse unei macinari in aceleasi conditii ca si omogenizarea, in mori de agat cu bile de agat in care raportul material: bile: mediu de macinare este de 1: 1: 1. Mediu de măcinare folosit este alcool etilic. Timpul de măcinare este de 16...20 ore.

Materialele fin macinate sunt uscate la 105°C si apoi brichetate din nou la presiunea de 400 daN/cm^2 .

Etapa 3

Brichetele se granuleaza apoi prin mixarea pulberii cu alcool polivinilic 5% adaugat in proportie de 5% fata de material si apoi trecerea succesiva pe sitele 0,63, 0,315, 0,25 si 0,1mm separand fractiunile. Pentru presare s-au omogenizat fractiunile 0,315...0,25 mm in proportie de 50% si 0,25...0,1 mm in proportie de 50%. 'Apoi, s-au presat discuri cu $\varnothing=12 \text{ mm}$ si $h=2,15 \text{ mm}$. Sinterizarea discurilor s-a realizat la o temperatura de $1050...1150^\circ\text{C}$ cu o durata a palierului pe temperatura de 2...3ore, obtinandu-se astfel materialul multiferoic conform inventiei.

Probele sinterizate (materialul multiferoic conform inventiei) sub forma de discuri, sunt supuse prelucrarilor mecanice (lapuire), pentru a asigura astfel plan-paralelismul fetelor. Pe fetele plan - paralele ale epruvetelor s-au aplicat electrozi de argint.

Discurile astfel obtinute sunt apoi caracterizate prin difractie de raze X, microscopie si din punct de vedere feroelectric si feromagnetic.

Din analiza difractiei de raze X si calculul structurii si parametrilor de celula prin metoda Rietveld pentru, cu ajutorul softului specializat TOPAS si baza de date FindIt, rezulta o structura romboedrica, grup spatial $R3c(161)$, de volum este de 382.326 \AA^3 parametrii de celula $a=b=5.648 \text{ \AA}$ si $c = 13.837 \text{ \AA}$ si o dimensiune medie de cristalit de 88.6 \AA . si o densitate de retea de 8.152 g/cm^3 .

Din aceasta microscopia SEM se observa ca proba este densificata, cu granule mari, iar ca aspect acestea sunt asemanatoare cu cel al BiFeO_3 . dar majoritatea sunt granule cu structura romboedrala.

Masurarea proprietatilor magnetice a materialului multiferoic $0.6\text{BiFeO}_3 - 0.4\text{BaTiO}_3$ s-a realizat cu ajutorul echipamentului de Vibrating Sample Magnetometer (VSM) 7300 (Lake Shore Cryotronics Inc), la temperatura mediului ambiant. Curba de histerezis magnetic pentru compozitia $0.6\text{BiFeO}_3 - 0.4\text{BaTiO}_3$ este prezentata in fig. 3. Materialul conform inventiei prezinta o magnetizatie de remanenta de min. $0,1 \text{ emu/gram}$. Intr-ucut BiFeO_3 este un antiferomagnet conform teoriei, prin inlocuirea partiala a Bi^{3+} si respectiv a Fe^{3+} prin Ba^{2+} si respectiv Ti^{4+} , se trece la un slab feromagnetism. In materialul multiferoic conform inventiei, momentul magnetic remanent este de $M_r = 0.1 \text{ emu/g}$ respectiv $H_c = 753.3 \text{ Oe}$, ceea ce

demonstreaza ca a devenit magnetic si ca este conductiv datorita evaporarii bismutului, dar si datorita starilor fluctuante ale Fe (tranzitii din Fe^{3+} in Fe^{2+}).

Curba de histerezis electric pentru determinarea proprietatii de feroelectricitate s-a realizat cu ajutorul sistemului TF analyser 2000 (Aixact-Germania) si sunt prezentate in fig. 4. Polarizatia electrica remanenta este de $2\mu C/cm^2$, ceea ce demonstreaza ca materialul conform inventiei are proprietati feroelectrice.

Materialul multiferoic conform inventiei are proprietati atat feromagnetice cat si feroelectrice, proprietati demonstrate de cele doua curbe de histerezis feromagnetic si feroelectric.

In continuare se prezinta caracteristici ale materialului obtinut conform procedurii descrise.

Caracteristicile materialului multiferoic conform inventiei sunt urmatoarele:

- densitate: $6.4725...6,945 g/cm^3$
- pierderi dielectrice: $0.002...1$
- temperatura Curie: $350...500^{\circ}C$
- permitivitate dielectrica: min. 200

Revendicare

Material multiferoic pe baza de $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ si procedeu de obtinere, caracterizat prin aceea ca, in prima etapa materiile prime sunt dozate si omogenizate pe cale umeda, folosind alcool etilic, in mori de agat cu bile de agat, timp de 16 ore, raportul material : bile : alcool este de 1 : 1 : 1, apoi se usuca in etuva la temperaturi de 80 - 105°C, pana la o umiditate de 2..3% ,se bricheteaza la o presiune de 200 daN/cm², se presinterizeaza la temperatura de 850...900°C cu o durata a palierului de 5 ...6ore; in a doua etapa brichetele sunt supuse unei macinari timp de 16 - 20ore in care raportul material: bile: mediu de macinare este de 1: 1: 1, sunt uscate la 105°C si apoi brichetate din nou la presiunea de 400daN/cm²; in a treia etapa brichetele se granuleaza, pulberea obtinuta se mixeaza cu alcool polivinilic 5% adaugat in proportie de 5% fata de pulbere, apoi urmeaza trecerea succesiva pe sitele 0,63, 0,315, 0,25 si 0,1mm separand fractiunile, se omogenizeaza fractiunile 0,315...0,25 mm in proportie de 50% si 0,25...0,1 mm in proportie de 50%, se preseaza, se sinterizeaza la temperatura de 1050-1150°C cu o durata de 2 ore mentinere a temperaturii pe palier, obtinandu-se materialul cu urmatoarele caracteristici: densitate: 6.4725...6,945 g/cm³; pierderi dielectrice: 0.002...1; temperatura Curie: 350....500°C; permitivitate dielectrica: min. 200

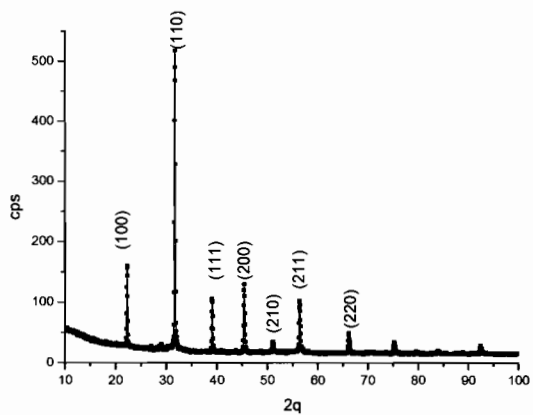


Fig.1

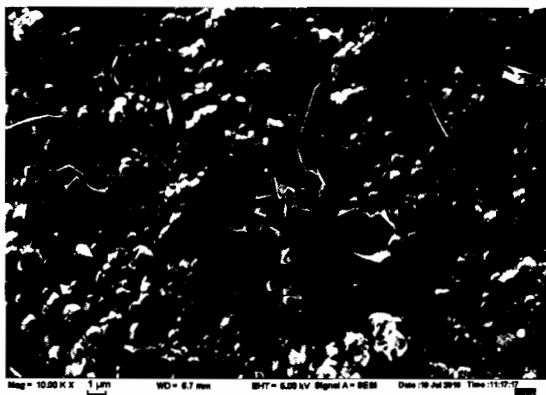


Fig.2

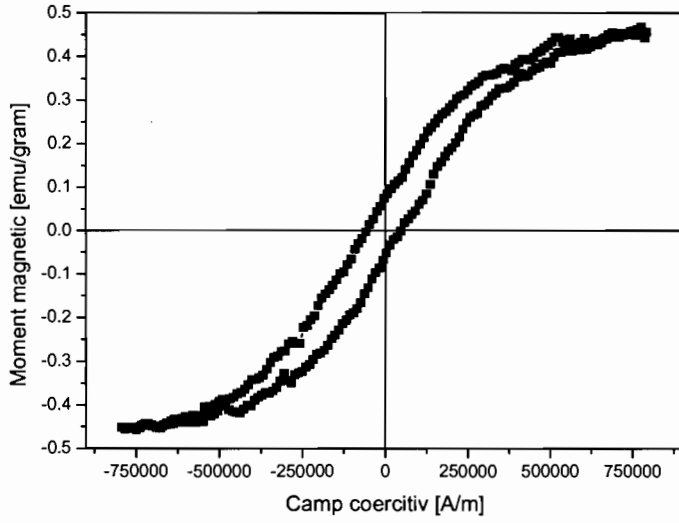


Fig.3

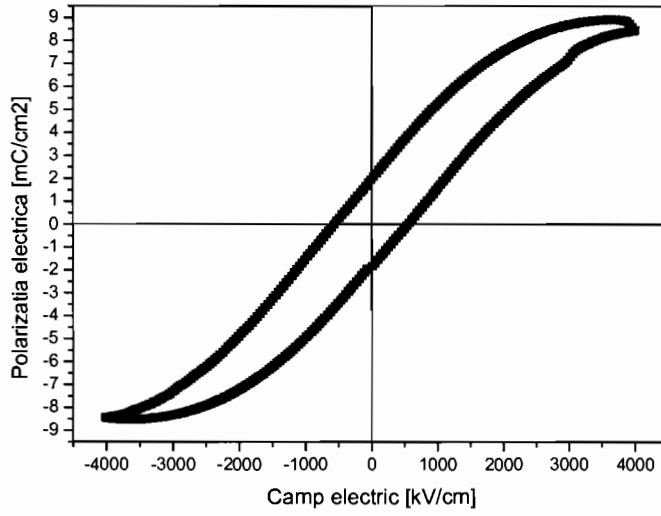


Fig.4