



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00487**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2022** BOPI nr. **7/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 102173764 (B); CN 104926842 (B);
CN 103193471 (A)**

(54) **MATERIAL MULTIFEROIC ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**



RO 133043 B1

1 Invenția se referă la un material multiferoic pe bază de BiFeO_3 - BaTiO_3 , și la proce-
3 deul de obținere a acestuia cu aplicații în domeniul fizicii și pentru utilizări la nivelul dispo-
zitivelor multifuncționale, de exemplu: senzori, biosenzori penset magnetice în medicină etc.

5 Este cunoscut din brevetul **CN 102173764 (B)** un material multiferoic pe bază de
bismut-ferită și o metoda de preparare a acestuia utilizând ca materii prime azotat feric pur,
7 azotat de bismut, acid citric, azotat de lantan, azotat de bariu, azotat manganos, acetat de
plumb și titanat de tetrabutil materialul feroelectric-feromagnetice de înalta performanță poate
9 fi preparat prin combinarea materialelor feromagnetice puternice și a materialelor
feroelectrice puternice.

11 De asemenea, este cunoscut din brevetul **CN 104926842 (B)** un compus multiferoic
și la o metodă de preparare a acestuia, adoptând o structură stratificată, compusul obținut
are trei proprietăți ferice de bază de feroelasticitate, feroelectricitate și feromagnetism.

13 Este cunoscut din cererea de brevet **CN 103193471 (A)** un material ceramic
multiferoic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ și o metodă de preparare a acestuia, materialul ceramic multiferoic este
15 preparat prin adoptarea unei metode de reacție de combustie cu autopropagare sol-gel acid
citric-nitrat și prin efectuarea unui tratament cu câmp magnetic și recoacere la temperatura
17 înaltă.

19 Se cunoaște materialul multiferoic, care are două sau mai multe proprietăți ferice
primare, cum ar fi feromagnetismul, feroelectricitatea, feroelasticitatea etc. Termenul de
21 multiferoic este ades utilizat pentru materialele care posedă atât feromagnetism cât și
feroelectricitate.

23 Combinarea celor două proprietăți într-un singur material este dificilă, deoarece cele
două proprietăți se exclud reciproc. Feroelectricitatea cere ca ionii de pe poziția B să aibe
un orbital "d" gol. Feromagnetismul necesită ca ionii de pe poziția B să aibe acel nivel
25 (orbital) "d" parțial ocupat. Cuplajul parametrilor în materialele multiferoice este slab,
deoarece mecanismele microscopice ale magnetismului și ale feroelectricității sunt foarte
27 diferite între ele. Cu toate acestea, mecanismul de cuplaj între feroelectricitate și feromag-
netism în materialele multiferoice este de interes fundamental în fizică și pentru aplicațiile la
29 nivelul dispozitivelor multifuncționale.

31 Astfel, sunt cunoscute materialele magnetice care sunt atât izolatoare cât și
conductive, utilizate în fabricarea magneților permanenți sau a magneților plastici. Materialele
feroelectrice sunt doar izolatoare și sunt aplicate în fabricarea condensatoarelor sau a
33 materialelor piezoelectrice.

35 Dezavantajul acestor materiale feromagnetice și feroelectrice este că nu îndeplinesc
unele cerințe actuale pentru dispozitive miniaturizate și cu eficiența energetică ridicată, cu
37 calitatea superioară, care cer că în materiale să coexiste mai multe proprietăți de interes
tehnologic.

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea de a stabili natura
componentelor și raportul dintre acestea astfel încât materialul rezultat să aibe proprietăți
41 atât feroelectrice cât și proprietăți feromagnetice și să prezinte atât curba de histerezis
feroelectric cât și curba de histerezis feromagnetic.

43 Procedeul de obținere a materialului multiferoic conform invenției, înlătură dezavan-
tajele menționate, prin aceea că, în prima etapă materiile prime sunt dozate și omogenizate
pe cale umedă, folosind alcool etilic, în mori de agat cu bile de agat, timp de 16 h, raportul
45 material:bile:alcool este de 1:1:1, apoi se usucă în etuvă la temperaturi de 80-105°C, până
la o umiditate de 2...3%, se brichetează la o presiune de 200 daN/cm², se presinterizează
47 la temperatura de 850...900°C cu o durată a palierului de 5...6 h; în a doua etapă brichetele
sunt supuse unei măcinări timp de 16-20 h în care raportul material:bile:mediu de măcinare

RO 133043 B1

este de 1:1:1, sunt uscate la 105°C și apoi brichetate din nou la presiunea de 400 daN/cm²; în a treia etapă brichetele se granulează, pulberea obținută se mixează cu alcool polivinilic 5% adăugat în proporție de 5% față de pulbere, apoi urmează trecerea succesivă pe sitele 0,63, 0,315, 0,25 și 0,1 mm separând fracțiunile, se omogenizează fracțiunile 0,315...0,25 mm în proporție de 50% și 0,25...0,1 mm în proporție de 50%, se presează, se sinterizează la temperatura de 1050-1150°C cu o durată de 2 h menținere a temperaturii pe palier, obținându-se materialul cu următoarele caracteristici: densitate: 6,4725...6,945 g/cm³; pierderi dielectrice: 0,002...1; temperatura Curie: 350...500°C; permitivitate dielectrică: minimum 200.

Materialul multiferic conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- preț redus, în comparație cu materialele similare;
- nu conține materiale deficitare sau neecologice (nu conține plumb etc);
- stabilitatea cu temperatura a materialului este ridicată, ceea ce permite utilizarea acestuia în domeniul temperaturilor înalte.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...3 care reprezintă:

- fig. 1, difractograma de raze X realizată pe ceramică multiferică 0,6 BiFeO₃-0,4 BaTiO₃ la temperatura de sinterizare de 1050°C;
- fig. 2, imagine SEM pentru 0,6BiFeO₃-0,4BaTiO₃ sinterizată la 1050°C pentru 2 h;
- fig. 3, curba de histerezis magnetic pentru probele 0,6BiFeO₃-0,4BaTiO₃ sinterizată la 1050°C;
- fig. 4, curba de histerezis electric pentru probele 0,6BiFeO₃-0,4BaTiO₃ sinterizată la 1050°C.

Conform invenției, pentru realizarea materialului multiferic se utilizează următoarele materii prime de înaltă puritate (peste 99%): Bi₂O₃, Fe₂O₃, BaO și TiO₂, conform reacției: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{(1-x)/2} + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(1-x)/2} + (\text{BaCO}_3)_x + (\text{TiO}_2)_x \rightarrow (\text{BiFeO}_3)_{(1-x)} + (\text{BaTiO}_3)_x + (\text{CO}_2)_x$, pentru x = 0,4, care se prelucrează după tehnologia următoare:

Etapa 1

Aceste materii prime sunt dozate și omogenizate pe cale umedă, folosind alcool etilic, în mori de agat cu bile de agat, timp de 16 h. Raportul material:bile:alcool este de 1:1:1.

După omogenizare, compozițiile se usucă în etuvă la temperaturi de 80-105°C, până la o umiditate de 2-3%. Materialele uscate se brichetează la o presiune de 200 daN/cm² sub formă de pastile cu Ø = 30 mm și înălțime de 15 mm. Brichetele astfel obținute se presinterizează la temperatura de 850...900°C cu o durată a palierului de 5...6 h.

Etapa 2

După presinterizare, brichetele sunt supuse unei măcinări în aceleași condiții ca și omogenizarea, în mori de agat cu bile de agat în care raportul material:bile:mediu de măcinare este de 1:1:1. Mediu de măcinare folosit este alcool etilic. Timpul de măcinare este de 16...20 h.

Materialele fin măcinate sunt uscate la 105°C și apoi brichetate din nou la presiunea de 400 daN/cm².

Etapa 3

Brichetele se granulează apoi prin mixarea pulberii cu alcool polivinilic 5% adăugat în proporție de 5% față de material și apoi trecerea succesivă pe sitele 0,63, 0,315, 0,25 și 0,1 mm separând fracțiunile. Pentru presare s-au omogenizat fracțiunile 0,315...0,25 mm în proporție de 50% și 0,25...0,1 mm în proporție de 50%. Apoi, s-au presat discuri cu Ø = 12 mm și h = 2,15 mm.

RO 133043 B1

1 Sinterizarea discurilor s-a realizat la o temperatură de 1050...1150°C cu o durată a
palierului pe temperatura de 2...3 h, obținându-se astfel materialul multiferoic conform
3 invenției.

5 Probele sinterizate (materialul multiferoic conform invenției) sub formă de discuri, sunt
supuse prelucrărilor mecanice (lapuire), pentru a asigura astfel plan-paralelismul fețelor. Pe
fețele plan - paralele ale epruvetelor s-au aplicat electrozi de argint.

7 Discurile astfel obținute sunt apoi caracterizate prin difracție de raze X, microscopie
și din punct de vedere feroelectric și feromagnetic.

9 Din analiza difracției de raze X și calculul structurii și parametrilor de celulă prin
metoda Rietveld pentru, cu ajutorul softului specializat TOP AS și baza de date FindIt, rezultă
11 o structură romboedrică, grup spațial R3c(161), de volum este de 382,326 Å³ parametrii de
celulă a = b = 5,648 Å și c = 13,837 Å și o dimensiune medie de cristalit de 88,6 Å și o
13 densitate de rețea de 8,152 g/cm³.

15 Prin microscopia SEM, se observă că proba este densificată, cu granule mari, iar ca
aspect acestea sunt asemănătoare cu cel al BiFeO₃ dar majoritatea sunt granule cu structură
romboedrală.

17 Măsurarea proprietăților magnetice a materialului multiferoic 0,6BiFeO₃-0,4BaTiO₃
s-a realizat cu ajutorul echipamentului de Vibrating Sample Magnetometer (VSM) 7300 (Lake
19 Shore Cryotronics Inc), la temperatura mediului ambiant. Curba de histerezis magnetic
pentru compoziția 0,6BiFeO₃ - 0,4BaTiO₃ este prezentată în fig. 3. Materialul conform
21 invenției prezintă o magnetizație de remanentă de minimum 0,1 emu/gram. Întrucât BiFeO₃
este un antiferomagnet conform teoriei, prin înlocuirea parțială a Bi³⁺ și respectiv a Fe³⁺ prin
23 Ba²⁺ și respectiv Ti⁴⁺, se trece la un slab feromagnetism. În materialul multiferoic conform
invenției, momentul magnetic remanent este de Mr = 0,1 emu/g respectiv Hc = 753,3 Oe,
25 ceea ce demonstrează că a devenit magnetic și că este conductiv datorită evaporării
bismutului, dar și datorită stărilor fluctuante ale Fe (tranziții din Fe³⁺ în Fe²⁺).

27 Curba de histerezis electric pentru determinarea proprietății de feroelectricitate s-a
realizat cu ajutorul sistemului TF analyser 2000 (Aixact-Germania) și sunt prezentate în fig.
29 4. Polarizația electrică remanentă este de 2 μC/cm², ceea ce demonstrează că materialul
conform invenției are proprietăți feroelectrice.

31 Materialul multiferoic conform invenției are proprietăți atât feromagnetice cât și
feroelectrice, proprietăți demonstrate de cele două curbe de histerezis feromagnetic și
33 feroelectric.

35 În continuare se prezintă caracteristici ale materialului obținut conform procedului
descriș.

37 Caracteristicile materialului multiferoic conform invenției sunt următoarele:

- 37 - densitate: 6,4725...6,945 g/cm³;
- pierderi dielectrice: 0,002...1;
- 39 - temperatura Curie: 350...500°C;
- permitivitate dielectrică: minimum 200.

RO 133043 B1

Revendicări

- 1
1. Material multiferoic pe bază de BiFeO_3 - BaTiO_3 , **caracterizat prin aceea că**, are o densitate cuprinsă între 6,4725...6,945 g/cm^3 ; pierderi dielectrice: 0,002...1; temperatura Curie: 350...500°C; permitivitate dielectrică: minimum 200. 3 5
2. Procedeu de obținere a materialului multiferoic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 7
- dizolvarea și omogenizarea materiilor prime de înaltă puritate Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , TiO_3 pe cale umedă, folosind alcool etilic, în mori de agat cu bile de agat, timp de 16 h, la un raport material:bile:alcool este de 1:1:1, uscarea la temperaturi cuprinse între 80...105°C, până la o umiditate de 2...3%, brichetarea la o presiune de 200 daN/cm^2 , presinterizarea la o temperatură cuprinsă între 850...900°C cu o durată a palierului de 5...6 h; 9 11
 - supunerea brichetelor unei măcinări timp de 16-20 h în care raportul material:bile:mediu de măcinare este de 1:1:1, uscarea la 105°C și apoi brichetarea din nou la o presiune de 400 daN/cm^2 ; 13 15
 - granularea brichetelor se granulează, mixarea pulberii obținute cu alcool polivinilic 5% adăugat în proporție de 5% față de pulbere, urmată de trecerea succesivă pe sitele 0,63, 0,315, 0,25 și 0,1 mm cu separarea fracțiilor, omogenizarea fracțiilor 0,315...0,25 mm în proporție de 50% și 0,25...0,1 mm în proporție de 50%, presarea, sinterizarea la o temperatură de 1050...1150°C cu o menținere timp de 2 h a temperaturii pe palier. 17 19

(51) Int.Cl.

C01G 49/02 (2006.01),

H01F 1/10 (2006.01)

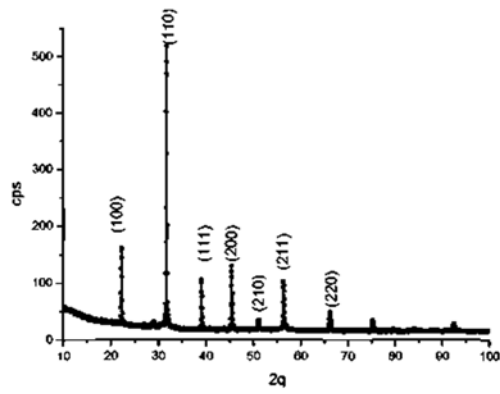


Fig. 1

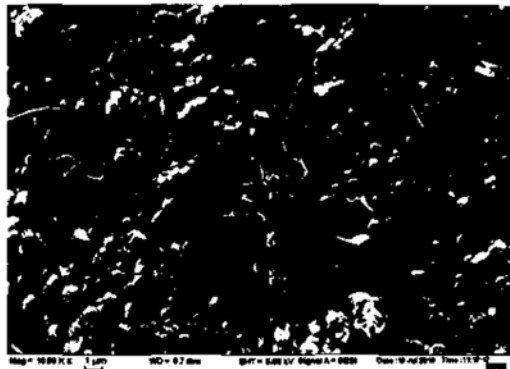


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01G 49/02 (2006.01);

H01F 1/10 (2006.01)

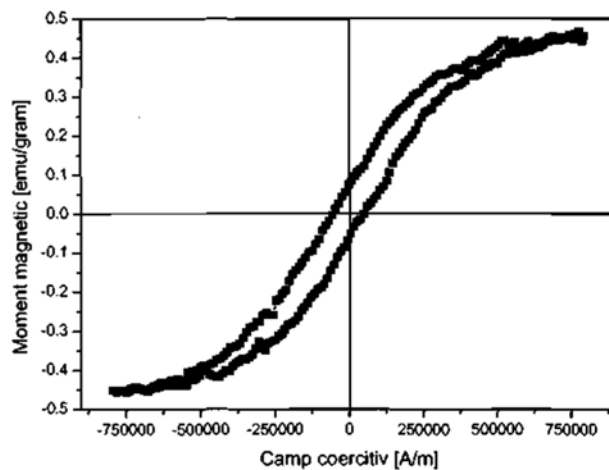


Fig. 3

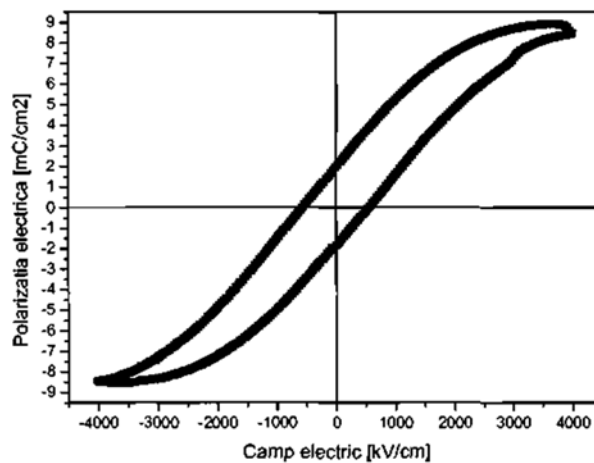


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 339/2022