



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00509

(22) Data de depozit: 22/08/2019

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:
• NANOM MEMS S.R.L.,
STR. GEORGE COȘBUC NR.9, RĂȘNOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• GHEORGHE MARIN, STR.FLORILOR
NR.26, RĂȘNOV, BV, RO;
• MOLDOVAN CARMEN,
BULEVARDUL ION MIHALACHE, NR.16,
BL.2, SC.B, AP.35, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• GARTNER MARIUCA, ION BERINDEI,
NR.11, BUCUREȘTI, B, RO;
• MUSCALU GEORGE,
STR.NICOLAE TITULESCU, NR.87,
GĂEȘTI, DB, RO;
• STROESCU HERMINE,
STR.BADEA CĂRȚAN, NR.9, BL.18, SC.A,
ET.4, AP.21, SINAIA, PH, RO;
• BRAȘOVEANU COSTIN, BD.UVERTURII
NR.43, BL.1, SC.1, ET.1, AP.6, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A SOLUȚIEI DE PRECURSORI
PENTRU DEPURAREA PRIN METODA SOL-GEL
A STRATURILOR DE PZT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a unei soluții de precursori utilizată pentru obținerea prin metoda sol - gel a straturilor subțiri feroelectrice de tipul titanat - zirconat de plumb $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ unde $x = 0,52$. Procedeu conform invenției constă în asigurarea concentrației de Ti și respectiv de Zr prin dizolvarea electrochimică în soluții de electroliti organici a anozilor de

Ti și respectiv de Zr, sau prin dizolvarea electrochimică în soluții de electroliti organici a unui anod realizat din aliaj de Ti și Zr, în care raportul molar între Ti și Zr este de 48/52.

Revendicări: 2



Procedeu de obtinere a solutiei de precursori pentru
depunerea prin metoda sol-gel a straturilor de PZT

Descriere

Obtinerea straturilor de PZT prin metoda sol-gel implica utilizarea unor precursori de Pb, Ti si, respectiv, de Zr. Sunt binecunoscute compozitii de solutii continand combinatii chimice ale elementelor Pb, Ti si Zr utilizabile pentru depunerea prin metoda sol-gel a straturilor feroelectrice de PZT. Aceste solutii contin in general o sare de Pb (acetat de Pb), un alcoxid de Ti (etoxid de Ti, izopropanoxid de Ti, butoxid de Ti etc.) si un alcoxid de Zr (etoxid de Zr, izopropanoxid de Zr, butoxid de Zr etc.).

In patentul SUA nr. 5 028 455 (intitulat Method for preparing PLZT, PZT and PELT sol-gels and fabricating ferroelectric thin films) acordat lui William D. Miller, Leo N. Chapin si lui Joseph T. Evans, Jr. este descrisa o metoda de obtinere a straturilor subtiri feroelectrice de PZT in care se utilizeaza: acetat de Pb, 2,4-pentandionat de La, butoxid de Zr dizolvat in butanol si izopropoxid de Ti.

In patentul SUA nr. 9 251 955 B2/2016 (intitulat PZT-based ferroelectric thin film and method the forming of same) acordat lui Toshihiro Doi, Hideaki Sakurai, Nobuyuki Soyama si lui Takashi Noguchi este descrisa o metoda de obtinere a unui strat subtire feroelectric pe baza de PZT in care se utilizeaza acetatul de Pb trihidrat ca sursa de Pb, tetraizopropoxid de Ti ca sursa de Ti si tetrabutoxidul de Zr ca sursa de Zr.

Utilizarea alcoxizilor de Ti si Zr are dezavantajul ca acestea sunt substante care se obtin prin metode laborioase de sinteza si, implicit, sunt scumpe si mai are dezavantajul ca aceste substante hidrolizeaza cu usurinta, necesitand conditii speciale de manipulare (atmosfera inerta). Prezenta inventie inlatura aceste dezavantaje prin aceea ca se utilizeaza, in locul alcoxizilor de Ti si Zr, dizolvarea anodica a unor electrozi de Ti si Zr pentru a efectua transferul acestor elemente in solutie, cu respectarea stoechiometriei aferente procesului (raportul intre Pb/Ti/Zr este de 1/0,48/0,52) si fara ca sa aiba loc reducerea catodica a vreunui ion metalic prezent in solutie).

Acest proces are loc intr-o celula cu doi electrozi, catodul fiind astfel construit incat sa nu permita depunerea catodica a ionilor metalici existenti in solutie.

In continuare se dau doua exemple demonstrative de aplicare a inventiei.

Exemplul 1

In 100 mL de amestec de uree si 1,2-propandioli in raportul de 1:2 se adauga 10 mL acid acetic glacial si 10 mL izopropanol. In acest amestec lichid de substante se dizolva 3,26 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3 H_2O$. Utilizand acest electrolit intr-o celula electrochimica cu doi electrozi pentru a se dizolva anodic (aplicandu-se un potential de + 5V intre anod si contraelectrod) in aceasta solutie cantitatea de 0,23 g Ti si, respectiv, de 0,475 g de Zr. Catodul sistemului electrochimic este imersat intr-o solutie de electrolit fara ioni metalici (acelasi electrolit prezentat mai sus, dar care nu contine ioni de Pb, pentru a impiedica depunerea prin reducere catodica a acestora) si este separat printr-o membrana de restul solutiei, membrana care impiedica transferul ionilor metalici la catod, dar lasa sa treaca electronii). In urma dizolvarii anodice a Ti si, respectiv, Zr, solutia de precursori astfel rezultata poate fi utilizata pentru obtinerea straturilor feroelectrice de PZT prin metoda sol-gel.

Cantitatea de metal trecut in solutie de la anod se determina prin cantarirea fiecarui electrod inainte si dupa efectuarea operatiei de dizolvare anodica.

**Exemplul 2**

Sunt utilizate aceleasi conditii ca la Exemplul 1, exceptand faptul ca anodul utilizat este un aliaj de TiZr, compositia acestui aliaj fiind de 48% Ti si 52% Zr (rapoarte molare).



Bibliografie

1. Patent SUA nr. 5 028 455/1998
2. Patent SUA nr. 9 251 955 B2/2016

Revendicari

1. Procedeu pentru realizarea solutiei de precursori utilizat pentru obtinerea straturilor feroelectrice de titanat-zirconat de plumb **caracterizat prin aceea ca** asigurarea concentratiei de Ti si, respectiv de Zr este realizata prin dizolvarea electrochimica in solutii de electroliti organici a anozilor de Ti si, respectiv, de Zr.
2. Procedeu descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca** asigurarea concentratiei de Ti si, respectiv, de Zr este realizata prin dizolvarea electrochimica in solutii de electroliti organici a unui anod din aliaj de Ti si Zr, in care raportul molar intre Ti si Zr este de 48/52