



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00200**

(22) Data de depozit: **25/04/2023**

(41) Data publicării cererii:
29/09/2023 BOPI nr. **9/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.405 BIS, CP MG7, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **BARTHA CRISTINA, STR.TUNARI, NR.64,
BL.24C, SC.A, AP.8, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **COMĂNESCU CEZAR, CALEA VITAN,
NR.199, BL.52, SC.1, AP.7, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ALEXANDRU-DINU ANDREI,
STR. CAMELIEI, NR.7A, BL.54, AP.13,
PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **GRIGOROȘCUȚĂ MIHAI - ALEXANDRU,
STR.VALEA OLTULUI, NR.24, BL.D31,
SC.B, ET.1, AP.20, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **KUNCSEER ANDREI, STR.
MĂRGEANULUI, NR.50, BL.M123, AP.30,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂDICĂ PETRE, BD. DINICU GOLESCU
NR. 37, SC. B, ET. 3, AP. 48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **KUNCSEER VICTOR EUGEN,
STR.CHILIA-VECHE NR.7, BL.710, SC.A,
ET.5, AP.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR OXIDICE CU STRUCTURA DE GARNET PE BAZĂ DE FIER ȘI PĂMÂNTURI RARE ȘI TIPURI DE SISTEME OBTINUTE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere prin metoda hidrotermală a materialelor oxidice sub formă de nanopulberi mezoporoase cu structura de garnet pe bază de fier și pământuri rare, aceste materiale oxidice având caracteristici funcționale optime pentru a fi utilizate în domeniul spintronicii, memoriilor, senzorilor, comutatoarelor, siguranțelor și a altor dispozitive asemănătoare. Procedeu de obținere conform invenției utilizează un surfactant non - ionic de tip Pluronic P 123™, MW = 5800 g/mol într-o metodă hidrotermală modificată și un tratament termic al gelului precursor la temperaturi cuprinse între 675...725°C pentru obținerea nanopulberilor mezoporoase, respectiv, un tratament termic de sinterizare al nanoparticulelor obținute prin procedeu descris la temperaturi cuprinse între 1000...1050°C, pentru obținerea corpurilor solide, caracterizate prin aceea că au o stoechiometrie aproape de cea ideală și o inversie cationică scăzută < 10%.

Revendicări: 3
Figuri: 7

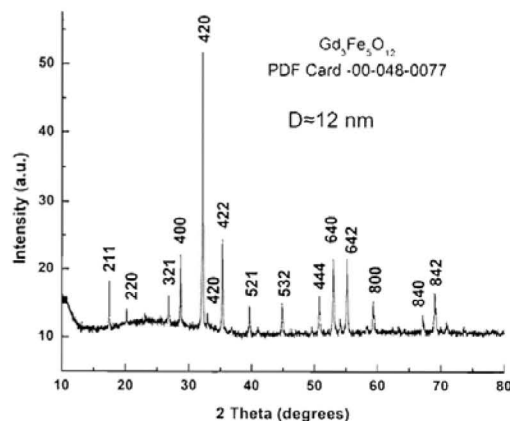


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descrierea brevetului de invenție

12

Procedeu de obținere a materialelor oxidice cu structura de garnet pe bază de fier și pământuri rare și tipuri de sisteme obținute

elaborată de

Cristina BARTHA, Cezar COMĂNESCU, Andrei ALEXANDRU-DINU,
Mihai GRIGOROȘCUȚĂ, Andrei KUNCSEK, Petre BĂDICĂ, Victor KUNCSEK

1. Stadiul tehnicii

Prezenta invenție se referă la:

- o metodă hidrotermală modificată, ieftină și facilă de obținere a nanopulberilor mezoporoase oxidice de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE= pământ rar) utilizând un surfactant neionic, prietenos cu mediul;
- nanopulberi mezoporoase de $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE= pământ rar) obținute prin metoda hidrotermală modificată cu controlul stoechiometriei și inversiilor cationice;
- corpuri solide de $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE=pământ rar) obținute prin sinterizarea nanopulberilor mezoporoase procesate prin metoda hidrotermală modificată cu controlul stoechiometriei și inversiilor cationice.

Miniaturizarea generațiilor noi de dispozitive electronice a condus în ultimii ani la utilizarea de materiale cu elemente constitutive de dimensiuni din ce în ce mai reduse, de ordinul nanometrilor. Compușii oxidici cu structura de garnet pe bază de pământuri rare și fier, de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE= pământ rar) sunt materiale cu potențial practic pentru realizarea de dispozitive electronice datorită caracteristicilor lor structurale care au un impact major asupra proprietăților, în special asupra celor magnetice și magneto-funcționalităților asociate.

Un factor cheie pentru obținerea de materiale de înaltă performanță cu caracteristici funcționale optime pentru o anumită aplicație este tehnologia de sinteză/procesare de material. Controlul distribuției cationice pentru o stoechiometrie apropiată de cea teoretică este greu de obținut, dar un succes în acest sens este esențial pentru aplicații de înaltă tehnicitate. Un proces tehnologic simplu, cu un control riguros al parametrilor promovează reproductibilitatea proprietăților funcționale dorite ale materialului. Un avantaj suplimentar îl reprezintă tehnologiile ecologice. Înțelegerea profundă a mecanismelor electronice care stau la baza proprietăților urmărite este cheia ingineriei de procesare a materialelor de înaltă performanță pentru o gamă cât mai largă de aplicații (de ex. dispozitive spintronice/electronice). Materialul se poate aplica sub formă de pulberi și/sau corpuri solide obținute prin sinterizarea pulberilor.

Pentru obținerea nanopulberilor oxidice cu structura de garnet, de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE= pământ rar) au fost utilizate anterior diverse metode de procesare. În brevetul US2015202337A1 au fost preparate nanopulberi de $Ho_3Fe_5O_{12}$ (HoIG) și $Dy_3Fe_5O_{12}$ (DyIG) prin metoda coprecipitării hidroxizilor pentru terapia cancerului. Brevetul cu numărul US6193904B1 propune metoda precipitării separate a sărurilor de decarboxilat metalic sau malonati și amestecarea

Dr. Ionut Enculescu

1

Director General

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2023 de 200
Data depozit	25-04-2023

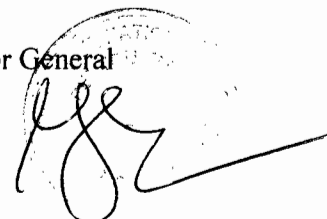
11

acestora cu dicarboxilat feros pentru obținerea pulberilor de ferite oxidice cu aplicații în domeniul microundelor. În brevetul cu numărul US2011006449A1 particulele oxidice cu structura de garnet sunt obținute printr-o metodă care implică tratamentul solvotermal al unei dispersii oxidice pentru a forma un precursor de garnet și tratarea termochimică pe bază de curgere a acestuia. Brevetul cu numărul JP2008087977A propune ca metoda de obținere a nanoparticulelor oxidice pe bază de elemente trivalente și pământuri rare amestecarea unei soluții apoase acide care conține ioni metalici trivalenți și ioni de pământuri rare, cu o soluție bazică, apoasă, care conține carbonat. Temperaturile de obținere a acestor nanoparticule sunt cuprinse între 600 °C și 1500 °C. În brevetul cu numărul RU2509625C1 au fost obținute nanopulberi de garnet pe bază de ytriu și fier utilizând soluții de săruri de fier și pământ rar, gelurile precursore fiind tratate termic la temperaturi situate în intervalul 600°C ≈ 700°C. Corpurile solide oxidice cu structura de garnet se pot obține prin metode de procesare ce implică sinterizarea pulberilor precursore la temperaturi ridicate (peste 1000 °C), în atmosferă de aer sau oxigen și timpi diferiți de tratament termic. În brevetul cu numărul CN110734286A a fost obținut un material ceramic de tipul $Er_3Fe_5O_{12}$ printr-o metodă care presupune două etape: un amestec stoichiometric de oxid de pământ rar și fier este mojarat și tratat termic în aer la 1100-1200 °C, timp de 10—12 h. Pulberea obținută prin calcinare este mojarată, presată și supusă unui tratament termic de sinterizare la 1350-1450 °C, timp de 10-14 h, obținându-se materialul ceramic $Er_3Fe_5O_{12}$.

Problema tehnică rezolvată de invenție

Invenția propusă rezolvă o serie de probleme ce țin atât de metoda de procesare cât și de caracteristicile materialul obținut:

- Prin utilizarea metodelor de procesare menționate anterior, controlul purității fazelor este greu de realizat, de cele mai multe ori obținându-se compușii doriți și faze secundare de tipul perovskitelor simpli, sau alte tipuri de heterofaze care se dovedesc a fi stabile la tratamentele termice [Ilya E. Sokolov, Ekaterina I. Efremova, Natalya M. Boeva, Andrey S. Kumskov, Valery V. Fomichev, Production of single-domain powders of europium iron garnet using supercritical fluid technology, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 555, 169372 (2022), doi:10.1016/j.jmmm.2022.169372]. Invenția rezolvă problema purității fazelor, metoda propusă asigurând obținerea nanoparticulelor cu structura de garnet în fază unică, cu o stoichiometrie apropiată de cea ideală.
- Inversia cationică este o altă problemă care poate fi rezolvată prin utilizarea acestei metode de procesare. Invenția propusă asigură un control riguros al localizării cationilor de fier și pământ rar pe pozițiile teoretice specifice unei structuri de tip garnet.
- O altă problemă care este rezolvată prin această metodă inovativă de procesare se referă la utilizarea unor temperaturi scăzute de procesare, practic gelurile precursore sunt formate la ≈ 100 °C. Acest lucru implică obținerea de nanoparticule mezoporoase, omogene cu dimensiuni cuprinse între câțiva nanometrii (ex. 5-6 nm) până la maxim 20-



30 nm. Aceste pulberi nanometrice necesită temperaturi scăzute și timpi scurți de tratament termic comparativ cu alte metode de procesare [Opuchovic, O., Kareiva, A., Mazeika, K., & Baltrunas, D. (2017). Magnetic nanosized rare earth iron garnets R₃Fe₅O₁₂: Sol-gel fabrication, characterization and reinspection. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 422, 425–433. doi:10.1016/j.jmmm.2016.09.041].

- Metoda de sinteză propusă folosește precursori prietenoși cu mediul, eliminând riscul de răspândire în mediul înconjurător a unor produși de reacție toxici.

Brevetul, conform LEGII nr. 64 din 11 octombrie 1991* privind brevetele de invenție, publicată în MONITORUL OFICIAL AL ROMÂNIEI, PARTEA I, Nr. 613 din 19 august 2014, articolul 47, punctul 9d, propune o selecție, în cadrul unui procedeu (metodă hidrotermală modificată cu folosirea unui surfactant non-ionic de tip Pluronic™ P123, MW=5800 g/mol) a acelor parametri tehnici cuprinși într-un interval cunoscut (faza de garnet cu stoechiometrie teoretică, RE₃Fe₅O₁₂, RE= pământ rar) care produc efecte neașteptate asupra desfășurării procedurii ori asupra proprietăților produsului obținut (materialul sub forma de nanopulbere sau corp solid este pur din punct de vedere al fazei de garnet și are o stoechiometrie apropiată de cea ideală cu inversii cationice scăzute, sub 10%).

2. Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

A. Obținerea nanoparticulelor oxidice și a corpurilor solide sinterizate cu structura de garnet la temperaturi relativ scăzute (temperatura de formare a gelului de 100 °C, temperatura de tratament termic pentru obținerea oxidului de 675-725 °C, temperatura de sinterizare 1000-1050 °C) și timpi scurți de procesare la temperaturi ridicate de 1-2h. (comparativ cu cele utilizate în prezent de peste 10 ore la temperaturi de peste 1000 °C).

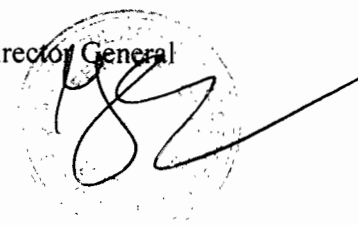
B. Obținerea materialului (nanopulberi și/sau corpuri solide) cu puritate ridicată de fază și stoechiometrie aproape ideală și inversie cationică scăzută, sub 10%. Această metodă asigură controlul proprietăților și maximizarea parametrilor funcționali.

C. Utilizarea unor precursori prietenoși cu mediul contribuind astfel la reducerea gradului de poluare ambiental.

3. Prezentarea pe scurt a figurilor

Se dă în continuare un exemplu de ilustrare a invenției pe baza figurilor 1-7 în care:

- **Fig. 1.** reprezintă comportamentul termic (curbele TG-DSC) al gelului precursor de Gd₃Fe₅O₁₂ obținut prin metoda hidrotermală modificată. Pentru investigarea comportamentului termic al aerogelului s-a folosit un Sistem simultan de analiză termică



TG/DSC/DTA de tip SETSYS Evolution 18, de la Setaram cu funcționare în modul TG-DSC.

- **Fig. 2.** reprezintă spectrul de difracție înregistrat pe nanopulberea mezoporoasă de $Gd_3Fe_5O_{12}$ procesată prin metoda hidrotermală modificată. Puritya de fază s-a verificat prin difracția de raze X pe pulberea obținută folosind un difractometru de tip Bruker-AXS D8 ADVANCE, radiația $CuK_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,5406$ Å. Pentru indexarea fazelor s-a folosit baza de date PDF-ICDD. Powder Diffraction File (PDF-4+ 2022 Software 4.18.0.2), fișa PDF corespunzătoare fiind reprezentată pe grafic.
- **Fig. 3.** Imagini de microscopie electronică de baleiaj (SEM) obținute pe nanopulberea de $Gd_3Fe_5O_{12}$ procesată prin metoda hidrotermală modificată. Pentru obținerea imaginilor SEM a fost folosit microscopul electronic TESCAN Lyra3 XMU Dual Beam.
- **Fig. 4.** Imagini de microscopie electronică prin transmisie (TEM) obținute pe nanopulberea de $Gd_3Fe_5O_{12}$ procesată prin metoda hidrotermală modificată, cu maparea distribuției elementale. Acestea au fost obținute cu un echipament de tip JEOL 2100 echipat cu detector de raze X pentru efectuarea de analize EDX.
- **Fig. 5.** Diagrama structurii magnetice ideale a $Gd_3Fe_5O_{12}$ similară cu cea a altor garneti $Gd_3Fe_5O_{12}$, RE = pământ rar [Weikang Liu et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 507 (2020) 166804, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166804>], care descrie alti garneti. Orientarea săgeților indică direcția momentelor magnetice specifice cationilor. Pozițiile atomice sunt indicate în paranteze.
- **Fig. 6.** Curbe histerezis măsurate la mai multe temperaturi pe nanopulberea mezoporoasă de $Gd_3Fe_5O_{12}$ procesată prin metoda hidrotermală modificată (a), respectiv, corpul solid obținut prin sinterizarea nanopulberii oxidice de $Gd_3Fe_5O_{12}$. Proprietățile magnetice au fost investigate cu un echipament MPMS-7T tip SQUID (Superconducting Quantum Interference Magnetometer) de la Quantum Design.
- **Fig. 7.** Variația magnetizării cu temperatura pe domeniul de temperaturi înalte (a) și Curbele ZFC (Zero Field Cooled – răcire în câmp magnetic zero) –FC (Field cooled – răcire în câmp magnetic) (b) înregistrate pe nanopulberea obținută prin metoda hidrotermală modificată. Măsurătorile pe domeniul de temperaturi înalte au fost realizate cu un sistem pentru măsurarea proprietăților fizice PPMS-14T de la Quantum Design.

4. Prezentarea în detaliu a cel puțin a unui mod de realizare a invenției cu referire la figuri

Potrivit invenției de față, pentru obținerea

nanopulberilor mezoporoase oxidice de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE= pământ rar) se adaugă 1 g surfactant non-ionic (de tip Pluronic P123™, MW=5800 g/mol) și 25 mL alcool etilic absolut într-un pahar Berzelius, sub agitare continuă. În alte două pahare similare se dizolvă cantitățile

Dr. Ionut Enculescu

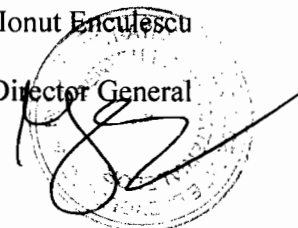
4

Director General

corespunzătoare de săruri metalice – azotați - de RE^{3+} și Fe^{3+} , fiecare în 25 mL etanol anhidru timp de 5 până la 10 min. Soluțiile precursorilor de RE^{3+} și Fe^{3+} sunt adăugate peste soluția de surfactant și încălzite la 70 °C. La această temperatură, solventul se evaporă și gelarea precursorilor are loc într-un interval de timp de 2 până la 4 ore. După înlăturarea agitatorului magnetic, temperatura se ridică la 100 °C, timp de 12 ore, când gelul devine maroniu. Aerogelul format, este supus unei analize termice de tip TG-DSC pentru stabilirea temperaturii de obținere a structurii de garnet (675 °C – 725 °C): în Fig. 1 sunt reprezentate cele 2 curbe TG-DSC măsurate pe precursorul de $Gd_3Fe_5O_{12}$ în flux de aer sintetic (80% N_2 / 20% O_2) cu o viteză de încălzire de 5 °C/min. Folosind informațiile de analiză termică, aerogelul plasat într-un creuzet de alumina se tratează termic în aer. Se folosește o viteză de încălzire de 5 °C/min și un palier la temperatura aleasă (675°C până la 725 °C) de aproximativ 15 minute. Difrakția de raze X realizată pe nanoparticulele oxidice obținute prin metoda propusă (Fig. 2) confirmă formarea fazei de tip garnet, cu dimensiuni de cristalite de ≈ 12 nm. În microscopia electronica (Fig. 3, Fig. 4) se observă prezența particulelor nanometrice oxidice, raportul atomic dintre ionii de pământ rar/ ioni de fier, Gd/Fe, fiind de 0.57, foarte aproape de valoarea teoretică ($Gd/Fe_{teoretic} = 0.6$).

Corpurile solide cu structura de garnet au fost obținute prin sinterizarea nanopulberilor de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$, în următoarele condiții. Nanoparticulele oxidice au fost presate la o presiune max. de 5 KN rezultând corpuri solide care au fost supuse unui tratament termic de sinterizare (1000 °C – 1050 °C), în aer, timp de 1- 2 ore.

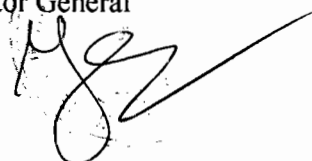
Din punct de vedere magnetic, structura de garnet, $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE=pământ rar) prezintă un cuplaj antiferomagnetic între cele două subrețele (octaedrală, respectiv, tetraedrală) ale ionilor de Fe^{3+} , ionii de pământ rar fiind cuplați feromagnetic cu ionii de Fe^{3+} de pe poziția octaedrică, așa cum se observă în Fig. 5. Proprietățile magnetice sunt sensibile la modificările configurațiilor atomice locale precum distribuția cationică și defectele generate de variația stoechiometriei oxigenului. Ciclurile de histerezis înregistrate pe nanopulberea de $Gd_3Fe_5O_{12}$ obținută prin metoda propusă (Fig. 6a), respectiv, corpul solid obținut prin sinterizarea nanopulberii (Fig. 6b) arată un comportament ferimagnetic pronunțat al materialului la temperaturi joase. Pe măsură ce temperatura crește spre 300 K, valorile magnetizărilor de saturație înregistrează o scădere rapidă datorată fluctuațiilor termice mai puternice ale ionilor de Gd^{3+} . Momentul magnetic calculat pentru corpul solid de $Gd_3Fe_5O_{12}$ (15.71 $\mu B/f.u$) din magnetizarea de saturație obținută la 50 K este foarte apropiat de valoarea teoretică (16 $\mu B/f.u$) demonstrând astfel că metoda propusă favorizează obținerea de garnetă cu structura aproape ideală, cu inversii cationice scăzute, sub 10%. Materialul de tip $Gd_3Fe_5O_{12}$ obținut prin metoda propusă are o temperatură Neel, de tranziție magnetică de aprox. 580 K (Fig. 7a) și o temperatură de compensare foarte aproape de temperatura camerei (281 + 302K), (Fig. 7b). Aceste caracteristici favorizează utilizarea acestora la realizarea de comutatoare magnetice compensate.



5. Modul in care inventia este susceptibila a fi aplicata industrial

Invenția poate fi utilizată pentru a produce materiale oxidice cu structura de garnet pe bază de pământuri rare și fier atât sub formă de nanoparticule cât și de corpuri solide, cu structura aproape ideală și inversie cationică scăzută (sub 10%) printr-o metodă de procesare rapidă, curată și facilă. Utilizările materialelor ceramice cu structura de garnet (nanoparticule și/sau corpuri solide) sunt multiple în domeniul spintronicii, memoriilor, senzorilor, comutatoarelor, siguranțelor:

- Tsidaeva, N.I.; Abaeva, V.V.; Enaldieva, E.V.; Khaimanov, S.A.; Ramonova, A.G.; Butkhuzi, T.G.; Turiev, A.M. Specific features of Tb³⁺ magneto-optics in terbium gallium garnets (Tb₃Fe₅O₁₂ and Tb₃Ga₅O₁₂). IEEE Trans. Magn. **2014**, 50, 1–4,
- Inoue, M.; Baryshev, A.; Takagi, H.; Lim, P.B.; Hatafuku, K.; Noda, J.; Togo, K. Investigating the use of magnonic crystals as extremely sensitive magnetic field sensors at room temperature. Appl. Phys. Lett. **2011**, 98, 132511, <https://doi.org/10.1063/1.3567940>.
- Mallman, E.J.J.; Fehine, P.B.A.; Sombra, A.S.B.; Goes, J.C. Yttrium iron garnet: Properties and applications review. Solid State Phenom. **2013**, 202, 65–96., <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.202.65>.
- Özgür, Ü.; Alivov, Y.; Morkoç, H. Microwave ferrites, part 1: Fundamental properties. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2009, 20, 789–834. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9923-2>.



Revendicările invenției

1. Procedeu de obținere a produsului de la revendicarea 2, caracterizat prin aceea că folosește metoda hidrotermală modificată de obținere a materialelor oxidice cu structura de garnet pe bază de pământuri rare și fier, de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$ (RE= pământ rar) utilizând un surfactant non-ionic de tip Pluronic P123, MW=5800 g/mol.

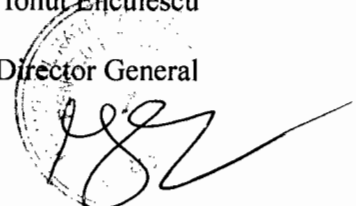
2. Produs caracterizat prin aceea că este format din nanoparticule oxidice cu structura de garnet, de tipul $RE_3Fe_5O_{12}$. (RE= pământ rar) cu stoechiometrie aproape de cea ideală și inversie cationică scăzută, sub 10%, obținute prin procedeul de la revendicarea 1.

3. Produs caracterizat prin aceea că este sub formă de corpuri solide cu stoechiometrie aproape de cea ideală și inversie cationică scăzută, sub 10%, obținut prin sinterizarea produsului de nanoparticule oxidice de la punctul 2 sintetizate prin procedeul de la revendicarea 1.

București-Măgurele,
24 Aprilie, 2023

Dr. Ionuț Enculescu

Director General



Figuri explicative pentru invenție

Fig. 1

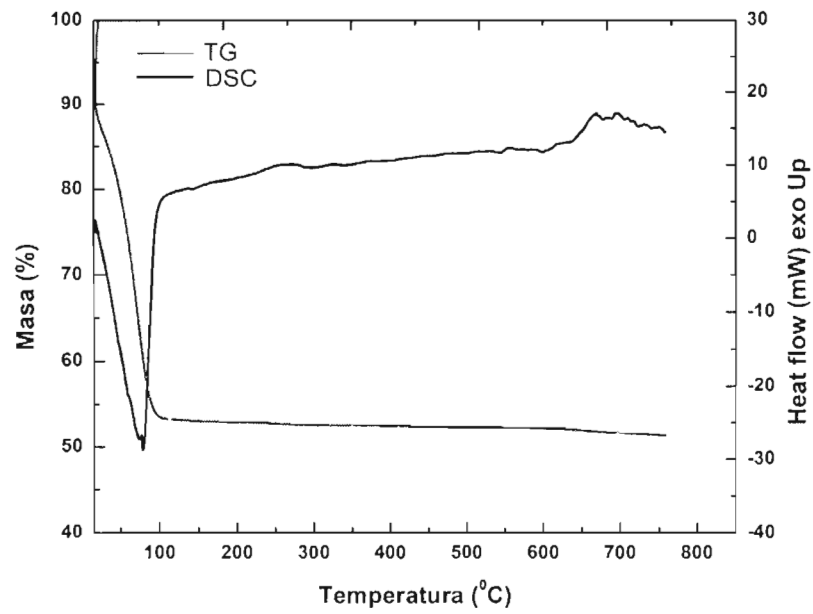


Fig. 2

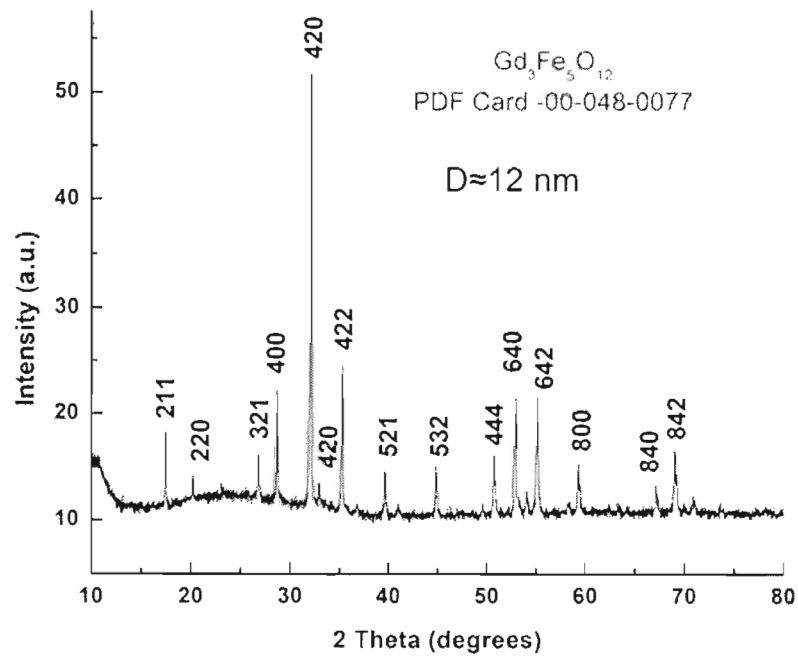


Fig. 3

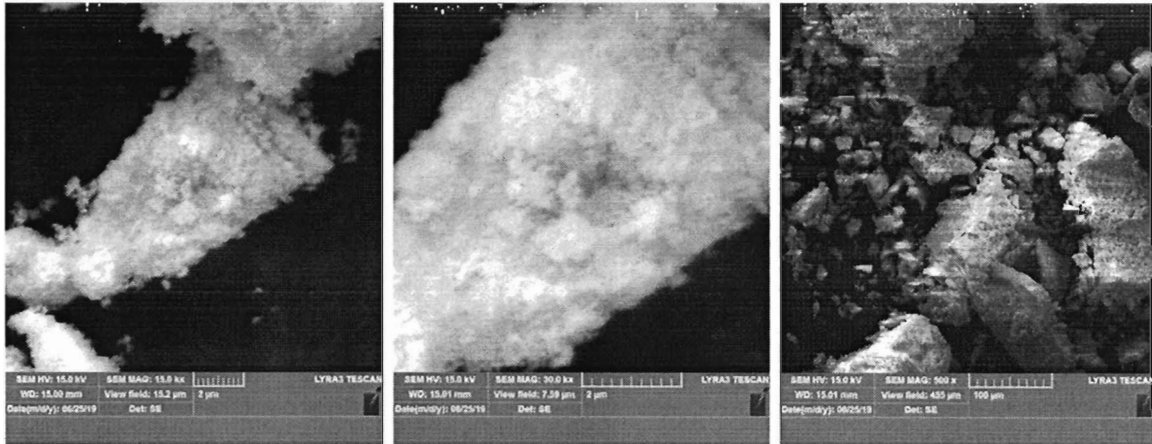


Fig. 4

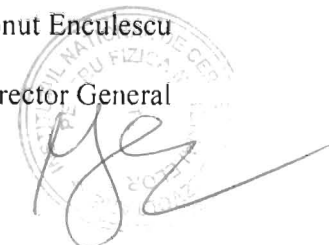
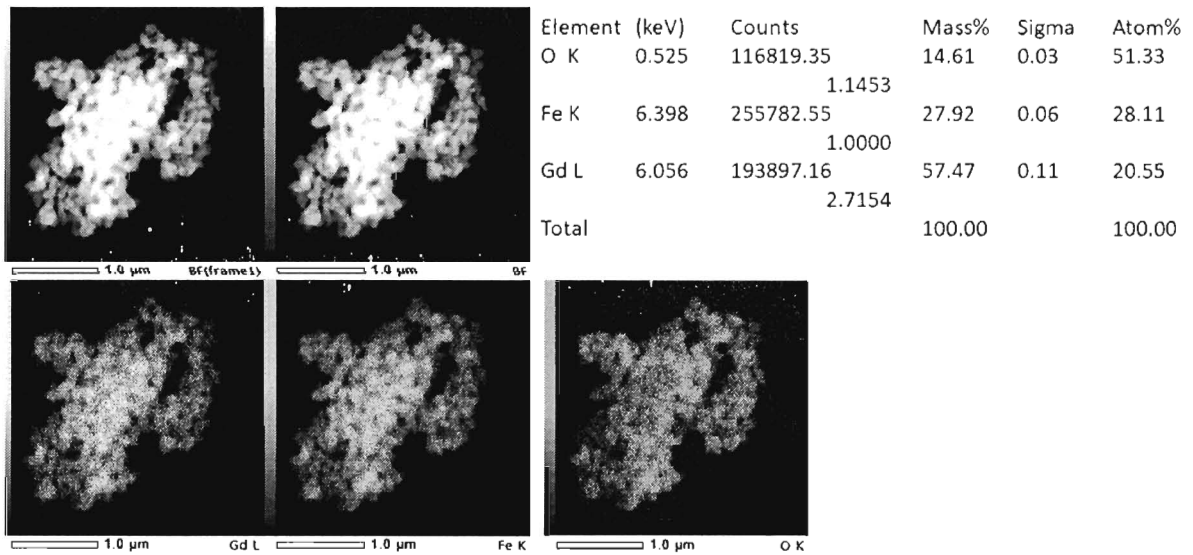


Fig. 5

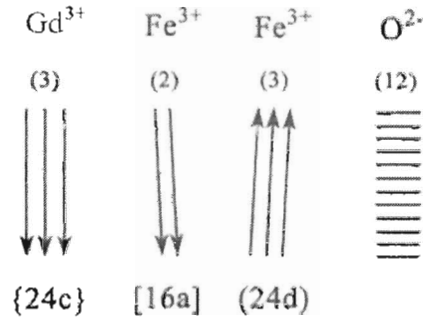
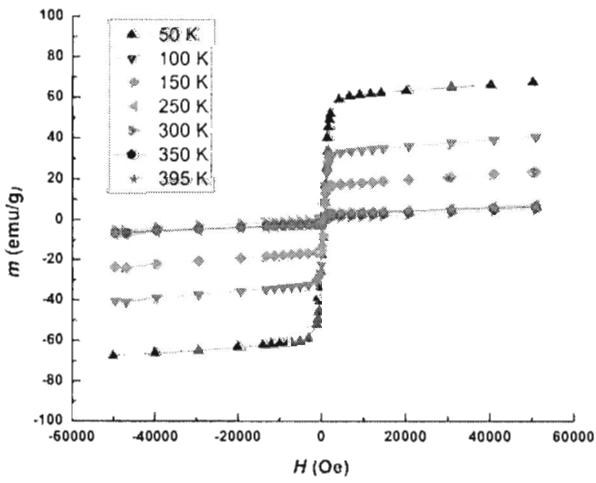
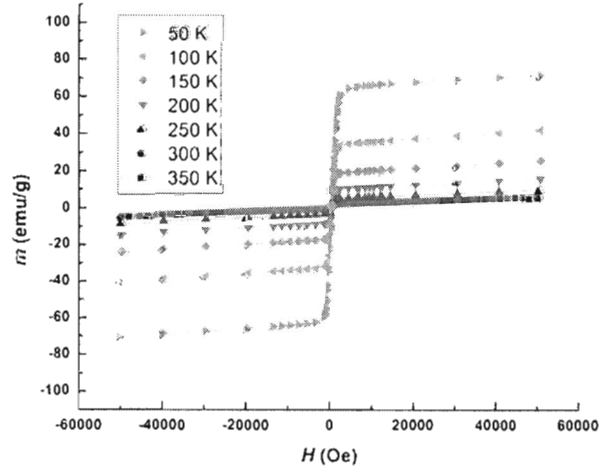


Fig. 6



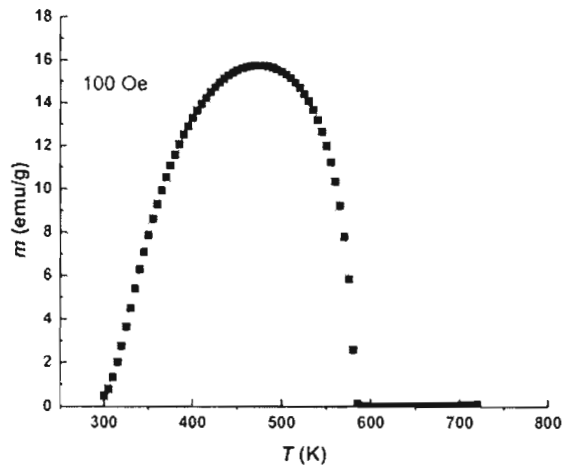
(a)



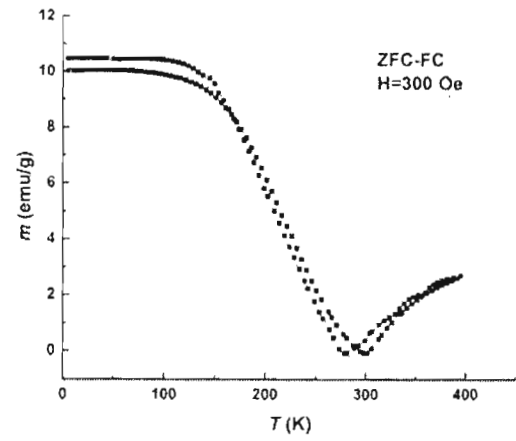
(b)



Fig. 7



(a)



(b)

