

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101 900

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 13.12.75 (P. 185517)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²

C25D 9/04

Twórcy wynalazku: Andrzej Szymański, Józef Kusz

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Warszawski,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania związków chemicznych z materiałów nie niszczących ferroelektryka

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków chemicznych z materiałów nie niszczących ferroelektryka wykorzystujący zmiany struktury domenowej ferroelektryka, mających zastosowanie w coraz większym zakresie, zwłaszcza w elektrotechnice i w elektronice, szczególnie w postaci cienkich powłok czy warstw. Ferroelektryki wykorzystuje się głównie jako elementy kondensatorów, przetworników elektromechanicznych, elektrooptycznych lub elektrotermicznych oraz jako elementy pamięciowe w maszynach cyfrowych.

We wszystkich znanych sposobach otrzymywania związków chemicznych stosuje się głównie procesy technologiczne wykorzystujące wpływ temperatury i ciśnienia lub katalizatorów na przebieg reakcji. W sposobach tych nie wykorzystuje się własności ferroelektrycznych. Przykładowo do otrzymywania acetyleny stosuje się, albo metodę karbidową albo metodę półspalania gazu ziemnego lub też metodę elektrokrakingu.

Celem wynalazku jest znalezienie takiego sposobu otrzymywania związków chemicznych, w którym przy wykorzystaniu właściwości materiału ferroelektrycznego możliwym byłoby otrzymanie związku chemicznego o z góry określonych właściwościach fizyko-chemicznych, strukturze, składzie chemicznym czy stanie skupienia, zwłaszcza korzystnie w postaci powłoki trwale połączonej ze strukturą ferroelektryka lub materiału nieniszczącego ferroelektryka.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ferroelektryk, korzystnie ceramikę ferroelektryczną i materiał nieniszczący ferroelektryka umieszcza się w odizolowanym środowisku płynnym, w niewielkiej od siebie odległości, a następnie na wytworzony układ oddziałuje się zewnętrznym napięciem elektrycznym i/lub zewnętrznym naprężeniem i/lub temperaturą zmienianą wokół stałej dla danego ferroelektryka, temperatury ferroelektrycznej przemiany fazowej.

W sposobie według wynalazku, wykorzystuje się lokalne silne pola elektryczne o natężeniu rzędu 10^6 V/m, związane ze strukturą domen ferroelektrycznych i jej zmianami pod wpływem czynników zewnętrznych: napięcia elektrycznego, naprężenia mechanicznego, czy temperatury zmienianej wokół stałej dla danego ferroelektryka temperatury ferroelektrycznej przemiany fazowej. Wymienionymi czynnikami zewnętrznymi można więc niejako sterować strukturą domenową odpowiednio dobranego materiału ferroelektrycznego. W sil-

nych lokalnych polach elektrycznych przy powierzchni materiału ferroelektrycznego zachodzą wyładowania elektryczne. Wyładowania te powodują rozkład i syntezę składników układu, tworząc związki chemiczne o różnych stanach skupienia składzie chemicznym, strukturze, posiadające różne własności fizyko-chemiczne.

Skład i własności fizyko-chemiczne otrzymanego sposobem, według wynalazku, związku chemicznego, jego struktura i stan skupienia zależą od składu chemicznego układu, jego temperatury i ciśnienia, od rodzaju materiału ferroelektrycznego i podłoża, od rodzaju czynnika zewnętrznego zmieniającego strukturę domenową ferroelektryka, od czasu trwania procesu. Stworzenie odpowiedniego, odizolowanego układu, to znaczy z odpowiednio na zamierzony i z góry określony efekt końcowy procesu, zawierającego ferroelektryk i materiał nieniszczący ferroelektryka w środowisku płynnym pozwala uzyskać sposobem, według wynalazku, związek chemiczny o pożądanym cechach i własnościach oraz sprecyzowanej postaci fizycznej.

Szczególnie korzystna jest możliwość otrzymania związku chemicznego w postaci powłoki czy cienkiej warstwy strukturalnie związanej z podłożem, które stanowi ferroelektryk lub materiał nieniszczący ferroelektryka. Warstwy o różnym składzie fizyko-chemicznym zarówno jednorodne jak i niejednorodne, wykorzystuje się w coraz to większym stopniu przede wszystkim w elektrotechnice i elektronice: w budowie kondensatorów, jako warstwy półprzewodnikowe, jako warstwy przewodzące, jako warstwy izolujące. Bardzo duże zastosowanie mają także kolejno na siebie nakładane cienkie warstwy o różnych własnościach fizyko-chemicznych, np.: w budowie układów scalonych w elektronice. Cienkie warstwy wykorzystuje się także powszechnie jako warstwy antykorozyjne.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Monokrystaliczną płytkę siarczanu trójglicyny, o grubości 0,8 mm i powierzchni 2 cm^2 , wyciętą prostopadle do osi ferroelektrycznej, umieszcza się pomiędzy dwiema płytkami srebrnymi o grubości 0,5 mm i powierzchni 2 cm^2 w taki sposób, żeby odległość między płytkami srebrnymi a płytką siarczanu trójglicyny wynosiła 0,1 mm. Układ ten umieszcza się w naczyniu wypełnionym tlenem o temperaturze 20°C i ciśnieniu 1 atmosfery. Po podłączeniu płytek srebrnych do zasilacza prądu zmiennego o napięciu 100 V i częstotliwości 1 kHz w układzie zachodzi reakcja chemiczna, w wyniku której wytwarza się ozon, a na powierzchni płytek srebrnych zwróconych w stronę płytki siarczanu trójglicyny, wytwarza się jednorodna warstwa tlenku srebra o grubości około 100 nm.

Przykład II. Ceramiczną płytkę tytanianu baru o grubości 1 mm i powierzchni 100 mm^2 umieszcza się pomiędzy dwiema płytkami ze stali kwasoodpornej o grubości 1 mm i powierzchni 150 mm^2 , w taki sposób, żeby odległość między płytkami wynosiła 0,2 mm. Między płytkami ze stali kwasoodpornej a płytką tytanianu baru przepuszcza się z prędkością przepływu 10 litrów na godzinę mieszaninę azotu z tlenem o temperaturze 20°C . Po podłączeniu płytek stalowych do transformatora sieciowego o napięciu 1 kV, w układzie zachodzi reakcja chemiczna, w wyniku której wytwarzane są tlenki azotu, a powierzchnie płytek stalowych od strony płytki ceramicznej jak również powierzchnia płytki ceramicznej pokrywają się warstwą tlenku i azotku żelaza.

Przykład III. W układzie takim jak w przykładzie II, między płytkami ze stali kwasoodpornej a płytką tytanianu baru przepuszcza się z prędkością przepływu 6 litrów na godzinę mieszaninę azotu z wodorem o temperaturze 20°C . W układzie zachodzi reakcja chemiczna, w wyniku której powstaje amoniak, a na powierzchni płytek stalowych zwróconych w stronę płytki tytanianu baru oraz na powierzchni płytki tytanianu baru tworzy się warstwa mieszana azotku i wodoru żelaza.

Przykład IV. Ceramiczną płytkę tytanianu baru o grubości 1 mm i powierzchni 100 mm^2 umieszcza się pomiędzy płytkami cyrkonowymi o grubości 0,2 mm i powierzchni 100 mm^2 , w taki sposób, żeby odległość między płytkami cyrkonowymi a płytką tytanianu baru wynosiła 0,2 mm. Układ ten umieszcza się w naczyniu, przez które przepuszcza się z prędkością przepływu 10 litrów na godzinę azot o temperaturze 20°C . Płytki cyrkonowe podłącza się do transformatora sieciowego o napięciu 1 kV. Po 30 minutach na powierzchni płytek cyrkonowych od strony płytki tytanianu baru wytwarza się warstwa azotku cyrkonu o grubości około 150 nm. Na ceramicznej płytce tytanianu baru wytwarza się w tym czasie obustronnie warstwa azotku cyrkonu o grubości około 50 nm.

Przykład V. Płytkę ceramiczną, wykonaną z tytanianu baru z dodatkiem tytanianu strontu, o grubości 1,2 mm i powierzchni 150 mm^2 , umieszcza się pomiędzy płytkami aluminiowymi o grubości 0,5 mm i powierzchni 150 mm^2 , w taki sposób, żeby odległość między płytkami aluminiowymi a płytką ceramiczną wynosiła 0,2 mm. Układ ten umieszcza się w naczyniu wypełnionym powietrzem o temperaturze 20°C i ciśnieniu 1 atmosfery. Płytki aluminiowe podłącza się do transformatora sieciowego o napięciu 800 V. W tych warunkach powstaje tlenek azotu, a na powierzchni płytek aluminiowych, zwróconych w stronę płytki ceramicznej, wytwarza się warstwa o grubości około 500 nm. Warstwa ta jest utworzona z mieszaniny tlenku aluminium i azotku aluminium.

Przykład VI. Układ taki, jak w przykładzie V umieszcza się w naczyniu wypełnionym metanem o temperaturze 20°C i ciśnieniu 1 atmosfery. W tych warunkach powierzchnia płytek aluminiowych zwróconych w stronę płytki ceramicznej oraz powierzchnia płytki ceramicznej pokrywają się cienką powłoką, a wśród gazowych produktów reakcji występują etan, propan, butany, acetylen, etylen i propylen.

Podane przykłady świadczą, że zmianie struktury domenowej materiału ferroelektrycznego towarzyszą zmiany składu chemicznego, a rodzaj otrzymanych związków chemicznych wyraźnie zależy od składu początkowego stosowanego układu. Sposobem tym można więc otrzymać różne związki chemiczne z materiałów nieniszczących ferroelektryka, w tym również warstwy o dowolnej strukturze i o dowolnym składzie chemicznym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania związków chemicznych z materiałów nie niszczących ferroelektryka, wykorzystujący zmiany struktury domenowej ferroelektryka, z n a m i e n n y t y m, że ferroelektryk, korzystnie ceramikę ferroelektryczną i materiał nieniszczący ferroelektryka umieszcza się w odizolowanym środowisku płynnym, w niewielkiej od siebie odległości, a następnie na wytworzony układ oddziałuje się zewnętrznym napięciem elektrycznym i/lub zewnętrznym naprężeniem deformującym ferroelektryk i/lub temperaturą zmienianą wokół stałej dla danego ferroelektryka temperatury ferroelektrycznej przemiany fazowej.