



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01236**

(22) Data de depozit: **29/11/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2012 BOPI nr. **10/2012**

(73) Titular:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• MICLĂU MARINELA,
ALEEA STUDENȚILOR NR. 25, BL. G,
AP. 309, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BUCUR RAUL, STR. ISPIRESCU NR. 1,
AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• GROZESCU IOAN, STR. DUNĂREA
NR.160, GHIRODA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4247358; RO 114115 B1; RO 102638

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A MONOCRISTALELOR DE
TIPUL $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ CU STRUCTURĂ α -CUARȚ**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a monocristalelor de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structură α -cuarț în condiții hidrotermale.

3 Deși sunt cele mai utilizate materiale piezoelectrice, monocristalele de α -cuarț (α - SiO_2) ridică, din punctul de vedere al proprietăților fizice de interes aplicativ, trei probleme importante:

- 5 - coeficientul de cuplaj electromecanic mic, $k = 8\%$;
- 6 - tranziția de fază α - β la temperatura de $573^\circ C$;
- 7 - factorul de calitate q începe să scadă sub temperatura de tranziție.

8 Pentru a rezolva cele trei probleme ridicate de proprietățile piezoelectrice ale cuarțului, se fac studii pentru elaborarea de noi procedee și materiale cu structura α -cuarț. Tehnologia hidrotermală de obținere a monocristalelor de α -cuarț se bazează pe proprietățile fizice ale apei în condiții supercritice, creșterea monocristalelor obținându-se prin realizarea unui gradient de temperatură între zona de creștere și zona de solubilizare.

13 Invenția se referă la un procedeu de obținere a monocristalelor de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structura α -cuarț, prin substituirea unui atom de aluminiu cu un atom de fier în sisteme de autoclavare prevăzute cu sisteme de monitorizare și control al temperaturii și presiunii, utilizând ca mediu de lucru acid sulfuric și fosforic cu molaritatea cuprinsă în intervalul 1...6 M, la temperaturi în zona de solubilizare cuprinse în domeniul $150...200^\circ C$, iar în zona de creștere, de $200...250^\circ C$, sub un gradient de temperatură cuprins în intervalul $30...50^\circ C$. În funcție de gradul de umplere a autoclavei și de temperatura de lucru, presiunea are valori cuprinse în intervalul 10...100 bari.

21 Informațiile găsite în literatura referitoare la solubilizarea materialelor „părinți” $AlPO_4$ și $FePO_4$ se referă numai la $AlPO_4$, și anume, curba de solubilizare a $AlPO_4$ prezintă un maxim la temperatura de $170^\circ C$ și în mediu de acid. De asemenea, documentul **US 4237358** se referă la un procedeu de creștere a monocristalelor de fosfat de aluminiu obținute dintr-o soluție de ortofosfat de aluminiu și acid ortofosforic, care se introduc în fiole de cuarț, urmând inserarea acestora într-o baie de ulei siliconic la temperatura ambiantă până la aproximativ $150^\circ C$, timp de 3 h, apoi programarea temperaturii din baia de ulei ascendent, cu o viteză de $0,1...2,0^\circ C$ pe zi, pentru perioade de până la 60 zile, apoi se îndepărtează fiolele de cuarț din baia de ulei siliconic, se răcesc și se îndepărtează cristalele. În documentul **RO 114115** este descris un procedeu de obținere a monocristalelor de $AlPO_4$ prin solubilizarea și cristalizarea pulberii policristaline de $AlPO_4$ rezultată din reacția dintre γ - Al_2O_3 și H_3PO_4 , într-o fiolă de cuarț plasată într-o autoclavă metalică, la presiuni cuprinse în intervalul 400...800 bari și temperaturi de $200...300^\circ C$, unde cristalele de $AlPO_4$ se cristalizează în mediu acid, format dintr-un amestec de soluții de acid sulfuric și acid clorhidric. Documentul **RO 102638** se referă la un procedeu de obținere a monocristalelor de α -cuarț prin solubilizarea și recristalizarea dioxidului de siliciu în mediu de hidroxid de sodiu și sulfat de litiu, la presiuni ridicate și temperaturi de peste $300^\circ C$.

37 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este asigurarea unui procedeu de sinteză care să permită obținerea unor monocristale oxidice de α -cuarț cu factor de calitate q superior și dimensiuni prelucrabile.

41 Procedeul de obținere a monocristalelor de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structura α -cuarț, conform invenției, elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că se obține o soluție din H_3PO_4 85% și Fe_2O_3 , respectiv, o soluție de H_3PO_4 85% și Al_2O_3 , în rapoarte stoichiometrice; soluția obținută se omogenizează și se încălzește timp de 2 h la o temperatură de $80^\circ C$, și apoi se pune în tuburi de cuarț închise la ambele capete; tuburile de cuarț se pun într-o autoclavă care se încălzește la $200^\circ C$ și se lasă la această temperatură timp de 24 h; soluția obținută este spălată, filtrată și apoi uscată; $AlPO_4$ și $FePO_4$ astfel obținut se mojarează în cantitățile necesare obținerii unui amestec stoichiometric $Al_{1-x}Fe_xPO_4$; amestecul omogenizat

este introdus într-un tub de cuarț cu adăugarea de soluție de H_2SO_4 6 M până la un grad de umplere de 70%, care, ulterior, se introduce într-o autoclavă unde are loc încălzirea în două sisteme de încălzire, unul pentru zona de creștere a cristalelor, și celălalt pentru zona cu material nutrient.

Soluția propusă constă în substituirea atomului de Al cu atomul de Fe, cu păstrarea structurii α -cuarțului, ceea ce conduce la îmbunătățirea proprietăților piezoelectrice (factorul de cuplaj electromecanic) în conformitate cu cerințele impuse de aplicațiile electronice ale acestor materiale. Creșterea factorului de cuplaj electromecanic și a temperaturii de tranziție α - β se bazează pe interdependența puternică între structura cristalină și proprietățile piezoelectrice, relație pusă în evidență de modelele experimentale existente până în prezent, și care arată că introducerea atomului de Fe cu raza ionică mai mare decât a atomului de Al ($r_{Fe} = 0,49 \text{ \AA}$, $r_{Al} = 0,39 \text{ \AA}$) în structura de tip ABO_2 determină modificarea parametrilor structurali specifici structurii α -cuarț (lungimea legăturilor chimice A-O, B-O, raza ionică medie a poziției A, unghiul intertetraedral al legăturii A-O-B, unghiul de rotație tetraedral).

Din punct de vedere tehnologic, substituirea atomului de Al cu cel de Fe, și obținerea de monocristale de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structură α -cuarț, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se pot obține monocristale cu factor de calitate q superior ($2,2 \dots 2,8 \times 10^6$), coeficientul de cuplaj electromecanic și o stabilitate termică superioară cuarțului și $AlPO_4$, implică proiectarea și stabilirea unor parametri optimi de creștere (temperatură, presiune, mediu de creștere, gradient de temperatură).

O altă problemă tehnologică ridicată în obținerea monocristalelor de $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ este determinată de mediul acid puternic în care $AlPO_4$ și $FePO_4$ sunt solubili. În concordanță cu aceste condiții extreme de sinteză, sistemul de autoclavare propus este compus dintr-o eprubetă de cuarț închisă la capete, în care este pusă soluția de creștere, și o autoclavă de inox, în care este introdusă eprubeta de cuarț. Se adaugă apă în incinta autoclavei de inox pentru același grad de umplere ca și cel realizat în eprubeta de cuarț, condiție impusă de echilibrarea presiunii din interiorul și exteriorul eprubetei de cuarț.

De asemenea, obținerea monocristalelor de $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ de dimensiuni prelucrabile ridică probleme determinate de solubilitatea inversă pe care o prezintă materialul precursor (solubilitatea crește în corelație cu scăderea temperaturii), ceea ce implică o răcire bruscă a sistemului de autoclavare, pentru a preveni dizolvarea monocristalelor crescute.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că se obțin monocristale de $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structura α -cuarț de calitate superioară (pentru un grad de substituție a Al cu Fe de 20%, temperatura de tranziție de faza α - β a crescut cu $64^\circ C$, comparativ cu $AlPO_4$), cu dimensiuni prelucrabile, utilizând temperaturi și presiuni joase, în mediu acid, în sisteme de autoclavare rezistente din punct de vedere mecanic și chimic la parametri fizici de lucru.

Un alt avantaj al procedeului este acela că deschide posibilități de sinteză a unor noi materiale monocristaline, ce pot fi obținute doar la presiuni și temperaturi joase, în mediu acid.

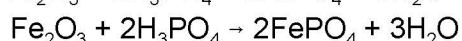
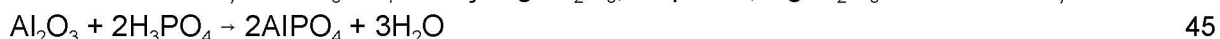
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției, referitor la procedeul de obținere a monocristalelor de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structura α -cuarț.

Exemplul 1

Procedeul de obținere constă în 2 etape:

1. Obținerea materialelor precursor $AlPO_4$ și $FePO_4$, prin tratament hidrotermal:

- S-a făcut o soluție din H_3PO_4 85% și 1 g Fe_2O_3 , respectiv, 1 g Al_2O_3 conform reacțiilor:



- Soluția obținută a fost agitată și, în același timp, ușor încălzită la temperatura de $80^\circ C$ pentru 2 h, asigurându-se astfel o omogenizare uniformă.

RO 127901 B1

1 - Soluția omogenă a fost pusă în tuburi de cuarț închise la ambele capete. Aceste tuburi
au fost introduse în autoclave de teflon, adăugându-se apă până ce gradul de umplere a auto-
3 clavelor a fost de 70%, un grad de umplere admis de caracteristicile tehnice ale autoclavelor.
- Autoclavele au fost încălzite până la 200°C și lăsate la această temperatură pentru
5 24 h.
- Soluția obținută a fost spălată, filtrată și apoi uscată.
7 - S-au calculat și cântărit cantitățile de AlPO_4 și FePO_4 necesare obținerii unui amestec
stoichiometric $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ în funcție de valoarea lui x. De exemplu, pentru valoarea $x = 0,5$ se
9 cântăresc 0,45 AlPO_4 și 0,55 FePO_4 .
- Amestecul de cei doi fosfați a fost mojarat bine, pentru obținerea unei omogenizări de
11 calitate.
- Amestecul omogenizat a fost pus într-un tub de cuarț, adăugându-se mediul de sinteză
13 în cantitatea corespunzătoare unui grad de umplere de 70%, apoi tubul este închis și introdus
într-o autoclavă de teflon umplută cu apă, pentru același grad de umplere de 70%.
15 - Autoclava este încălzită la temperatura de 170°C, timp de 24 h.
- Soluția obținută a fost spălată, filtrată și apoi uscată. Se obține o cantitate de
17 $\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ ce are faza cristalină de tipul α -cuarț, confirmată de difracția de raze X la
temperatura ambiantă.
19 2. Creșterea hidrotermală a monocristalelor de $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$.
- Materialul precursor policristalin în concentrație stoichiometrică impusă de x, spălat,
21 uscat și cântărit, este introdus în eprubeta de cuarț.
- Se adaugă soluție de 6 M/l H_2SO_4 , pentru a realiza un grad de umplere de 70%.
23 - Eprubeta de cuarț este închisă și se verifică etanșeizarea acesteia.
- Eprubeta de cuarț este introdusă într-o autoclavă de inox. Se adaugă apă în incinta
25 autoclavei de inox, pentru un grad de umplere de 70%, condiție impusă de echilibrarea presiunii
din interiorul și exteriorul eprubetei de cuarț.
27 - Autoclava de inox este închisă și se plasează orizontal.
- Se conectează la sistemul de automatizare și control al temperaturii.
29 - Se programează sistemul de automatizare și control al temperaturii astfel:
a) se lucrează cu două sisteme de încălzire, unul pentru zona de creștere, și altul pentru
31 zona cu material nutrient;
b) temperatura în zona de creștere este setată astfel: crește până la valoarea de 250°C
33 cu viteza de 50°C/h, și apoi rămâne în acest regim timp de 27 zile;
c) temperatura în zona cu material nutrient este setată astfel: crește până la valoarea
35 de 250°C cu viteza de 50°C/h, și apoi descrește până la temperatura de 150°C cu viteza de
5°C/zi. La această temperatură rămâne în regim 7 zile. Durata procesului de creștere este de
37 27 zile;
d) răcirea se face brusc, după terminarea procesului de creștere cu durata de 27 zile.
39 Pentru confirmarea unicității fazei cristaline de tip α -cuarț și calității de monocristal, am
utilizat difracția de raze X la temperatura ambiantă, iar analizele EDAX au permis atât deter-
41 minarea gradului de substituție a atomului de Al cu Fe, cât și uniformitatea compoziției chimice
pe toată suprafața monocristalului. Prin microscopie de forță atomică, am pus în evidență
43 defectele structurale (dislocațiile) din monocristale. Stabilitatea termică a monocristalelor
obținute a fost determinată prin difracție de raze X la temperaturi ridicate.

1. Procedeu de obținere a unor materiale monocristaline piezoelectrice, de tip $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ cu structura α -cuarț, în condiții hidrotermale, prin solubilizarea și cristalizarea fosfatului de aluminiu și fosfatului de fier, într-un tub de cuarț plasat într-o autoclavă de teflon umplută cu apă, **caracterizat prin aceea că:**
- a) se obține o soluție din H_3PO_4 85%, Fe_2O_3 , respectiv, o soluție de H_3PO_4 85% și Al_2O_3 în rapoarte stoichiometrice;
 - b) soluția obținută se omogenizează și se încălzește timp de 2 h la o temperatură de 80°C , și apoi se pune în tuburi de cuarț închise la ambele capete;
 - c) tuburile de cuarț se pun într-o autoclavă care se încălzește la 200°C , și se lasă la această temperatură timp de 24 h;
 - d) soluția obținută este spălată, filtrată și apoi uscată;
 - e) AlPO_4 și FePO_4 astfel obținute se mojarază în cantitățile necesare obținerii unui amestec stoichiometric $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$;
 - f) amestecul omogenizat este introdus într-un tub de cuarț cu adăugare de soluție de H_2SO_4 6M până la un grad de umplere de 70%, care, ulterior, se introduce într-o autoclavă unde are loc încălzirea în două sisteme de încălzire, unul pentru zona de creștere a cristalelor, și celălalt pentru zona cu material nutrient.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în zona de creștere a cristalelor, temperatura crește până la o valoare de 250°C cu o viteză de 50°C/h , și apoi se menține acest regim timp de 27 zile, la terminarea căruia răcirea se face brusc.
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în zona de material nutrient, temperatura crește până la o valoare de 250°C cu o viteză de 50°C/h , și apoi scade până la 150°C cu o viteză de 5°C/zi , și apoi se menține în acest regim timp de 7 zile.
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** presiunea de lucru este cuprinsă în intervalul 10...100 bar.

