



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00341**

(22) Data de depozit: **08.05.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.01.2016** BOPI nr. 1/2016

(41) Data publicării cererii:  
**30.11.2009** BOPI nr. 11/2009

(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:  
• **MICLAU MARINELA,  
STR.GHEORGHE ȘINCAI NR.60, SC.1,  
AP.7, DROBETA TURNU SEVERIN, MH,  
RO;**

• **GURGU RADU, ALEEA CITADELEI NR.1,  
SC.B, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **BUCUR RAUL, STR.OGLINZILOR NR.12,  
TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **VLAZAN PAULINA,  
STR.GHEORGHE OSTROGOVICH NR.12,  
BL.115, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **GROZESCU IOAN, STR.DUNĂREA  
NR.160, GHIRODA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 102638; IT 1174916 (B)**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A MONOCRISTALELOR  
PIEZOELECTRICE DE TIP  $Si_{1-x}Ge_xO_2$  CU STRUCTURĂ  
 $\alpha$ -CUARTȚ**



# RO 125026 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a monocristalelor piezoelectrice de tip  
Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cu structură α-cuarț, utilizate în industria electronică.

3 Deși sunt cele mai utilizate materiale piezoelectrice, monocristalele de α-cuarț  
(α-SiO<sub>2</sub>) ridică, din punctul de vedere al proprietăților fizice de interes aplicativ, trei probleme  
5 importante:

- 7 - coeficientul de cuplaj electromecanic mic,  $k= 8\%$ ,
- 7 - tranziția de fază α-β la temperatura de 573°C,
- 9 - factorul de calitate Q începe să scadă sub temperatura de tranziție.

9 Pentru a rezolva cele trei probleme ridicate de proprietățile piezoelectrice ale  
cuarțului, se fac studii pentru elaborarea de noi procedee și materiale cu structură α-cuarț.  
11 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  
13 unui gradient de temperatură între zona de creștere și zona de solubilizare.

Din RO 102638 este cunoscut un procedeu de obținere a monocristalelor de α-cuarț  
15 prin solubilizarea și recristalizarea dioxidului de siliciu în mediu de hidroxid de sodiu și sulfat  
de litium, la presiuni ridicate și temperaturi de peste 300°C.

17 De asemenea, este cunoscut, din IT 1174916, un procedeu de obținere a unui  
α-cuarț prin cristalizarea dioxidului de siliciu amorf în atmosferă de vapori de apă, în pre-  
zența unui promotor de cristalizare la temperaturi de 300...500°C și presiuni de 20...400 atm.

19 Se cunosc, de asemenea, procedee de sinteză a monocristalelor de α-cuarț la  
temperaturi de 400°C și presiuni de 2000 bari, în soluții lichide pe bază de NaOH.

21 Dezavantajele acestor metode constau în faptul că atât temperatura, cât și presiunea  
de lucru sunt inferioare celor necesare substituției atomului de Si cu cel de Ge, fapt datorat  
23 inclusiv parametrilor tehnici ai materialului autoclavei.

25 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  
27 superior și dimensiuni prelucrabile.

Invenția se referă la un procedeu de obținere a monocristalelor oxidice de α-cuarț  
29 dopate, de tipul Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cu structura α-cuarț, prin substituirea unui atom de Siliciu cu un  
atom de Germaniu, în autoclave din oțeluri speciale pe bază de Ni și Cr, prevăzute cu  
31 sisteme de monitorizare și control al temperaturii și presiunii, utilizând, ca mediu de lucru,  
soluții de NaOH de concentrații 0,5 N și 1 N, la temperaturi în zona de solubilizare cuprinse  
33 în domeniul 400...500°C, iar în zona de creștere de 350...450°C, sub un gradient de  
temperatură cuprins în intervalul 30...100°C. În funcție de gradul de umplere al autoclavei și  
35 de temperatura de lucru, presiunea are valori cuprinse între 1500 și 2750 bari. Creșterea se  
realizează pe plachete de α-cuarț (germeni) cu grosimea de 1,3 mm, orientate după direcția  
37 cristalografică z, prelucrate mecanic și chimic.

Din punct de vedere tehnologic, substituirea atomului de Si cu cel de Ge și obținerea  
39 de monocristale de tipul Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cu structura α-cuarț cu factor de calitate superior,  
2,2 - 2,8 x 10<sup>6</sup>, implică proiectarea și stabilirea unor parametri optimi de creștere  
41 (temperatură, presiune, mediu de creștere, gradient de temperatură).

Testele preliminare de sinteză a materialului policristalin precursor, de tipul Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>  
43 cu structura α-cuarț au arătat că gradul de substituire x crește direct proporțional cu  
temperatura de sinteză; astfel, pentru substituiri de 30% a fost estimată o temperatură de  
45 550°C, ceea ce determină o presiune în autoclavă de 3000 bari. Aceste informații au condus  
la proiectarea și realizarea unor autoclave din oțel special, rezistente din punct de vedere  
47 mecanic și chimic la acești parametri.

# RO 125026 B1

Procedeul de obținere a monocristalelor oxidice de  $\alpha$ - cuarț de tipul  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  cu structura  $\alpha$ -cuarț prin substituirea unui atom de Siliciu cu un atom de Germaniu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se amestecă un cuarț policristalin și oxid de germaniu de puritate 99,9% în proporțiile stoichiometrice corespunzătoare gradului de substituire care apoi se solubilizează, la temperaturi cuprinse între 400 și 500°C și presiuni cuprinse între 1800 și 2700 bari, în mediu bazic constituit din soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația cuprinsă între 0,5 și 1 N.

Soluția propusă constă în substituirea atomului de Si cu atomul de Ge, cu păstrarea structurii  $\alpha$ -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 se bazează pe interdependență 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 Ge cu raza ionică mai mare decât a atomului de Si ( $r_{\text{Ge}}=0,44 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}}=0,39 \text{ \AA}$ ) în structura de tip  $\text{ABO}_2$  determină modificarea parametrilor structurali specifici structurii  $\alpha$ -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).

Prin aplicarea procedeeului conform invenției rezultă următoarele avantaje:

- se obțin monocristale de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  cu structura  $\alpha$ -cuarț de calitate superioară, cu dimensiuni prelucrabile, utilizând temperaturi și presiuni superioare, în mediu lichid bazic, în autoclave rezistente din punct de vedere mecanic și chimic la parametri fizici de lucru;

- se deschid posibilități de sinteză a unor noi materiale monocristaline, ce pot fi obținute doar la presiuni și temperaturi mari, în mediu lichid, acid sau bazic.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, referitor la procedeul de obținere a monocristalelor de tipul  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  cu structura  $\alpha$ -cuarț:

Precursorii utilizați pentru elaborarea procedeeului sunt: amestec de cuarț policristalin și oxid de germaniu de puritate 99,9% în proporțiile stoichiometrice corespunzătoare gradului de substituire proiectat.

Se utilizează mai multe grade de substituție a atomilor de Siliciu cu atomi de Germaniu, după cum urmează:

1. un grad de substituire de 0,2%, respectiv, 0,4% s-a obținut la valori ale temperaturii din zona de solubilizare de 400°C, respectiv, 420°C, gradientul de temperatură de 50°C, sub o presiune de 1800 bari. Utilizarea ca mediu de lucru a soluției de NaOH de concentrație 1 N permite dublarea vitezei de creștere comparativ cu cea obținută pentru o soluție de NaOH 0,5 N;

2. pentru un grad de substituire de 2%, respectiv, 3%, temperatura din zona de solubilizare a fost de 430°C, respectiv, 450°C, gradientul de temperatură de 50°C, iar presiunea de 1900 bari. Viteza de creștere optimă a fost 0,7 mm/zi și a fost obținută prin utilizarea, ca mediu de lucru, a soluției de NaOH de concentrație 1 N.

*Obs.* Se poate realiza un grad de substituire de 2% la temperaturi mai joase (400°C în zona de solubilizare), dar asta implică presiuni de lucru de 2200 bari și un factor de calitate redus al monocristalului;

3. un grad de substituire de 10% s-a obținut la valoarea temperaturii în zona de solubilizare de 500°C, gradient de temperatură de 50°C, la presiunea de 1900 bari. Viteza de creștere optimă a fost 0,7 mm/zi în soluție de NaOH de concentrație 0,5 N;

4. un grad de substituire de 30% s-a obținut la o valoare a temperaturii în zona de solubilizare de 450°C, gradientul de temperatură de 50°C, la presiunea de 2700 bari. Viteza de creștere optimă a fost 0,5 mm/zi în soluție de NaOH de concentrație 0,5 N.

# RO 125026 B1

1            *Obs.* Utilizarea unor gradienti de temperatură mai mari măresc viteza de creștere dar,  
în același timp, diminuează calitatea monocristalului. De asemenea, utilizarea simultană a  
3 temperaturilor și presiunilor de lucru înalte conduc la solicitări mecanice ale oțelului  
autoclavei dincolo de zona de siguranță mecanică asigurată de tipul de oțel și, astfel, sunt  
5 induse serioase probleme tehnologice ale sistemului de etanșare. De aceea, pentru grade  
de substituie ridicate, s-a optat fie pentru temperaturi mari, fie pentru presiuni mari de lucru.  
7 Pentru confirmarea unicității fazei cristaline de tip  $\alpha$ - cuarț și calitatea de monocristal, am  
utilizat difracția de raze X, iar analizele EDAX au permis atât determinarea gradului de  
9 substituie a atomului de Si cu Ge, cât și uniformitatea compoziției chimice pe toata suprafața  
monocristalului. Prin microscopie de forță atomică am pus în evidență defectele structurale  
11 (dislocațiile) din monocristale.

# RO 125026 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a monocristalelor piezoelectrice de tipul  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  cu structură  $\alpha$ - cuarț în condiții hidrotermale și la presiuni ridicate, **caracterizat prin aceea că se amestecă un cuarț policristalin și oxid de germaniu de puritate 99,9% în proporțiile stoichiometrice corespunzătoare gradului de substituție, care apoi se solubilizează, la temperaturi cuprinse între 400 și 500°C și presiuni cuprinse între 1800 și 2700 bari, în mediu bazic, constituit din soluție de hidroxid de sodiu cu concentrația cuprinsă între 0,5 și 1 N.**

3

5

7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 1/2016