



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01236

(22) Data de depozit: 29.11.2010

(41) Data publicării cererii:
30.10.2012 BOPI nr. 10/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ,
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

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MONOCRISTALELOR DE TIP
 $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ CU STRUCTURĂ α -CUARȚ ÎN CONDIȚII
HIDROTERMALE EXTREME**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale monocristaline piezoelectrice de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structura α -cuarț, prin tehnologia hidrotermală, utilizând temperaturi și presiuni joase, în mediu acid, substituirea atomului de Al cu atomul de Fe în structura de tip α -cuarț îmbunătățind proprietățile piezoelectrice, soluționând astfel limitările aplicative și performanțele scăzute ale cuarțului. Procedeu conform

invenției constă în obținerea monocristalelor piezoelectrice de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$, unde $x_{\max} = 20\%$, cu structură α -cuarț, în condiții hidrotermale, la presiuni cuprinse între 10...100 bari și temperaturi de 150...250°C, în mediu de acid sulfuric și fosforic, cu molaritatea cuprinsă între 1 și 6 M.

Revendicări: 1



PROCEDEU DE SINTEZA A MONOCRISTALELOR DE TIP $Al_{1-x}Fe_x PO_4$ CU STRUCTURA α - CUART IN CONDITII HIDROTERMALE EXTREME

Domeniul tehnic: sinteza de materiale noi

Deși sunt cele mai utilizate materiale piezoelectrice, monocristalele de alfa-cuart (α -SiO₂) ridică, din punctul de vedere al proprietăților fizice de interes aplicativ, trei probleme importante:

- Coeficientul de cuplaj electromecanic mic, $k = 8 \%$,
- Tranzitia de faza α - β la temperatura de 573°C,
- Factorul de calitate Q incepe sa scada sub temperatura de tranzitie.

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 hidrotermala de obtinere a monocristalelor de alfa cuarț se bazează pe proprietățile fizice ale apei în condiții supercritice, creșterea monocristalelor obținându-se prin realizarea unui gradient de temperatura între zona de creștere și zona de solubilizare.

Invenția se referă la un procedeu de obtinere a monocristalelor de tipul $Al_{1-x}Fe_x PO_4$ 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 a temperaturii și presiunii, utilizând ca mediu de lucru acid sulfuric și fosforic cu molaritatea cuprinsă între 1÷6 M, la temperaturi în zona de solubilizare cuprinse în domeniul 150°C - 200°C, iar în zona de creștere de 200°C - 250°C, sub un gradient de temperatura cuprins între 30°C - 50°C. În funcție de gradul de umplere al autoclavei și de temperatura de lucru, presiunea are valori cuprinse între 10 bari și 100 bari.

Informațiile găsite în literatura referitoare la solubilizarea materialelor „parinti” $AlPO_4$ și $FePO_4$, se referă numai la $Al PO_4$, și anume curba de solubilizare a $Al PO_4$ prezintă un maxim la temperatura de 170°C și în mediu de acid.

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, relatie pusa in evidenta de modelele experimentale existente pana in prezent si care arata ca introducerea atomului de Fe cu raza ionica mai mare ca a atomului de Al ($r_{Fe}=0.49 \text{ \AA}$, $r_{Al}=0.39 \text{ \AA}$) in structura de tip ABO_4 determina modificarea parametrilor structurali specifici structurii α - cuar (lungimea legaturilor chimice A-O, B-O, raza ionica medie a pozitiei A, unghiul intertetraedral al legaturii A-O-B, unghiul de rotatie tetraedral).

Din punct de vedere tehnologic, substituirea atomului de Al cu cel de Fe si obtinerea de monocristale de tipul $Al_{1-x}Fe_x PO_4$ cu structura α - cuar, conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate mai sus, prin aceea ca se pot obtine monocristale cu factor de calitate superior ($2,2 - 2,8 \times 10^6$), coeficientul de cuplaj electromecanic si o stabilitate termica superioara cuarului si $AlPO_4$, implica proiectarea si stabilirea unor parametri optimi de crestere (temperatura, presiune, mediu de crestere, gradient de temperatura).

O alta problema tehnologica ridicata in obtinerea monocristalelor de $Al_{1-x}Fe_x PO_4$ este determinata de mediul acid puternic in care $AlPO_4$ si $FePO_4$ in care acesti precursori sunt solubili. In concordanta cu aceste conditii extreme de sinteza, sistemul de autoclavare propus este compus dintr-o eprubeta de cuar inchisa la capete in care este pusa solutia de crestere si o autoclava de inox in care este introdusa eprubeta de cuar. Se adauga apa in incinta autoclavei de inox pentru acelasi grad de umplere ca si cel realizat in eprubeta de cuar, conditie impusa de echilibrarea presiunii din interiorul si exteriorul eprubetei de cuar.

De asemenea, obtinerea monocristalelor de $Al_{1-x}Fe_x PO_4$ de dimensiuni prelucrabile ridica probleme determinate de solubilitatea inversa pe care o prezinta materialul precursor (solubilitatea creste in corelatie cu scaderea temperaturii), ceea ce implica o racire brusca a sistemului de autoclavare pentru a preveni dizolvarea monocristalelor crescute.

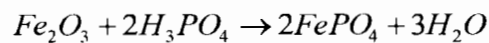
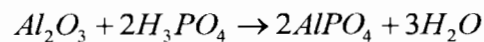
Procedeul conform inventiei prezinta avantajul ca se obtin monocristale de $Al_{1-x}Fe_x PO_4$ cu structura α - cuar de calitate superioara (pentru un grad de substituire a Al cu Fe de 20 %, temperatura de tranzitie de faza α - β a crescut cu $64 \text{ }^\circ\text{C}$ comparativ cu $AlPO_4$), cu dimensiuni prelucrabile, utilizand temperaturi si presiuni joase, in mediu acid, in sisteme de autoclavare rezistente din punct de vedere mecanic si chimic la parametri fizici de lucru.

Un alt avantaj al procedurii este acela ca deschide posibilitati de sinteza a unor noi materiale monocristaline ce pot fi obtinute doar la presiuni si temperaturi joase in mediu acid.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei referitor la procedeul de obtinere a monocristale de tipul $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ cu structura α -cuart. Procedeul de obtinere, conform inventiei, consta in 2 etape :

- . *Obtinerea materialelor precursor, $AlPO_4$ si $FePO_4$, prin tratament hidrotermal:*

- S-a facut o solutie din H_3PO_4 85% si Fe_2O_3 ,respectiv Al_2O_3 conform reactiilor:



- Solutia obtinuta a fost agitata si in acelasi timp usor incalzita la temperatura de 80 °C pentru 2 h, asigurandu-se astfel o omogenizare uniforma.
- Solutia omogena a fost pusa in tuburi de cuart inchise la ambele capete. Aceste tuburi au fost introduse in autoclave de teflon, adaugandu-se apa pana ce gradul de umplere al autoclavelor a fost de 70%, un grad de umplere admis de caracteristicile tehnice ale autoclavelor.
- Autoclavele au fost incalzite pana la 200 °C si lasate la aceasta temperatura pentru 24h.
- Solutia obtinuta a fost spalata, filtrata si apoi uscata.
- S-a calculat si cantarit cantitatile de $AlPO_4$ si $FePO_4$ necesare obtinerii unui amestec stoichiometric $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ in functie de valoarea lui x.
- Amestecul de cei doi fosfati a fost mojarat bine pentru obtinerea unei omogenizari de calitate.
- Amestecul omogenizat a fost in tub de cuart, adaugandu-se mediul de sinteza in cantitatea corespunzatoare unui grad de umplere de 70%, apoi tubul este inchis si introdus intr-o autoclava de teflon umpluta cu apa pentru acelasi grad de umplere de 70%.
- Autoclava este incalzita la temperatura de 170 °C timp de 24h.
- Solutia obtinuta a fost spalata, filtrata si apoi uscata.

- 2. *Cresterea hidrotermala a monocristalelor de $Al_{1-x}Fe_xPO_4$.*

- Materialul precursor policristalin in concentratie stoichiometrica impusa de x, spalata, uscata si cantarit este introdus in eprubeta de cuart ;
- Se adauga solutie de 6 M/l H_2SO_4 pentru a realiza un grad de umplere de 70%;
- Eprubeta de cuart este inchisa si se verifica etanseizarea ei;
- Eprubeta de cuart este introdusa intr-o autoclava de inox. Se adauga apa in incinta autoclavei de inox pentru un grad de umplere de 70%, conditie impusa de echilibrarea presiunii din interiorul si exteriorul eprubetei de cuart.
- Autoclava de inox este inchisa si se plaseaza orizontal;
- Se conecteaza la sistemul de automatizare si control al temperaturii;

- Se programeaza sistemul de automatizare si control al temperaturii astfel:
- se lucreaza cu doua sisteme de incalzire, unul pentru zona de crestere si altul pentru zona cu material nutrient;
 - temperatura in zona de crestere este setata astfel: creste pana la valoarea de 250 °C cu viteza de 50 °C/ora si apoi ramane in acest regim timp de 27 zile;
 - temperatura in zona cu material nutrient este setata astfel: creste pana la valoarea de 250°C cu viteza de 50 °C/ora si apoi descreste pana la temperatura de 150 °C cu viteza de 5 °C/zi. La aceasta temperatura ramane in regim 7 zile. Durata procesului de crestere este de 27 zile;
 - racirea se face brusc, dupa terminarea procesului de crestere cu durata de 27 zile.

Pentru confirmarea unicitatii fazei cristaline de tip alfa quart si calitatea de monocristal, am utilizat difractia de raze X la temperatura ambianta, iar analizele EDAX au permis atat determinarea gradului de substituie a atomului de Al cu Fe, cat si uniformitatea compozitiei chimice pe toata suprafata monocristalului. Prin microscopie de forta atomica am pus in evidenta defectele structurale (dislocatiile) din monocristale. Stabilitatea termica a monocristalelor obtinute a fost determinata prin difractie de raze X la temperaturi ridicate.

REVENDICARI

Procedeu de obtinere a monocristalelor piezoelectrice de tipul $Al_{1-x}Fe_x$ PO_4 ($x_{maxim} = 20\%$) cu structura α -cuarț in conditii hidrotermale, la presiuni de 10-100 bari si temperaturi de $150^\circ C - 250^\circ C$, in mediu acid cu molaritatea cuprinsa intre 1 si 6 M.