

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00194

(22) Data de depozit: 22/04/2021

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• STĂNCULESCU ANCA-IOANA,
STR.ȘTIRBEI VODĂ, NR.95, BL.25B, SC.A,
ET.5, AP.20, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;

• STĂNCULESCU FLORIN-GABRIEL,
STR.ȘTIRBEI VODĂ, NR.95, BL.25B, SC.A,
ET.5, AP.20, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;
• SOCOL MARCELA, STR. FIZICIENILOR
NR. 19, BL. M2, AP. 2, MĂGURELE, IF, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin. (20) din HG nr. 547/2008

(54) METODE DE CONTROL AL CRISTALIZĂRII COMPUȘILOR
ORGANICI CU MOLECULĂ MICĂ ÎN SISTEME
BRIDGMAN-STOCKBARGER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem termic, la un creuzet nedemontabil și la un creuzet demontabil pentru controlul cristalizării compușilor organici cu moleculă mică în sisteme Bridgman - Stockbarger. Sistemul termic conform invenției este constituit dintr-un cuptor cu două zone (1 și 2) termice care conțin două tuburi (7 și 8) interioare din Cu separate de un inel (9) din teflon, și un termostat (16) cu sistemul de control al nivelului lichidului de contact format dintr-un balon (13) din sticlă prelungit cu un tub (14) din sticlă conectat la tubul (11) din silicon care face legătura cu tubul (8) din Cu, aflat în interiorul cuptorului, conținând ulei de transformator cu nivelul în dreptul inelului (9) din teflon, o baie (16) termostată cu apă pentru încălzirea uniformă a balonului (13) din sticlă și un cilindru (15) din sticlă cuplat cu brațul (14) lateral al balonului (13) de sticlă pentru a menține constant nivelul lichidului. Creuzetul nedemontabil conform invenției este constituit dintr-o singură piesă (22) din teflon având o zonă (26) cilindrică, un capac (27) conic prevăzut cu două canale (28 și 29) cilindrice, unul în continuarea celuilalt, în care se introduce vârful (24) metalic și un capac (25) teflonat prevăzut cu un orificiu (35) de vidare și cu zona conică a vârfului (30) metalic înconjurată de galiu lichid. Creuzetul demontabil conform invenției este constituit dindouă piese componente care se assemblează/dezasamblează, o primă piesă (36) din teflon având o zonă (38) cilindrică cu un capac (39) încorporat prevăzut cu un orificiu (40) pentru vidare și o a doua piesă (37) tot din teflon cu o zonă (41) interioară cu profil conic, având două prelungiri (42 și 43) cilindrice,

una în continuarea celeilalte, în care se introduce vârful (24) metalic, pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare și inițierea germinării cristalului, vârful (24) având o zonă (30) conică înconjurată de galiu lichid pentru a asigura transferul termic cuptor - fiolă - creuzet

Revendicări inițiale: 3
Revendicări amendate: 3
Figuri: 6

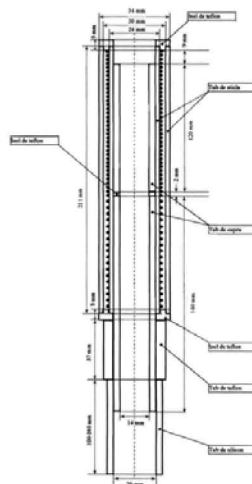


Fig. 1

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).



METODE DE CONTROL AL CRISTALIZĂRII COMPUȘILOR ORGANICI CU MOLECULĂ MICĂ ÎN SISTEME BRIDGMAN-STOCKBARGER

Descriere:

Interesul pentru cristalele compușilor organici cu moleculă mică, cum ar fi compușii aromatici substituiți, este determinat de proprietățile optice neliniare și electro-optice, care le fac potrivite pentru aplicații în fonică. Controlul procesului de cristalizare este important pentru obținerea unor cristale de calitate (fără defecte) atât din semiconductori anorganici cât și organici, indiferent de metoda utilizată pentru creșterea cristalelor. De exemplu, în brevetul Nr.122367 "Ansamblu și metodă pentru controlul proceselor de creștere a cristalelor semiconductoare", este prezentat un sistem de încălzire inductiv cu monitorizare a creșterii cristalelor bazat pe variația de conductivitate electrică între solid și lichid, iar în documentul EP 0368169 A1 19900516 "Method for producing organic crystal and crystal growth cell therefor" este prezentat un procedeu pentru a obține un germene ce poate fi utilizat pentru inițierea nucleației într-un proces de creștere ulterior, ca metode de control al procesului de cristalizare.

Procedeele de creștere din topitură a cristalelor organice bazate pe metoda Bridgman–Stockbarger au ca principal dezavantaj faptul că nu pot oferi metode simple și accesibile pentru a controla procesul de cristalizare și deci calitatea cristalului.

Principalele componente ale instalației Bridgman-Stockbarger pentru creșterea cristalelor organice sunt: 1) sistemul de încălzire cu anexe pentru omogenizarea câmpului termic și asigurarea gradientului termic abrupt la interfața solid-topitură; 2) incinta de creștere cu creuzetul aferent care conține substanța din care se va crește cristalul; 3) sistemul de deplasare a incintei de creștere prin sistemul de încălzire.

Principalele etape ale procesului de creștere a cristalelor organice sunt: 1. infiolarea compusului organic care presupune închiderea sub un vid de 10^{-4} torr a incintei în care s-a introdus creuzetul care conține compusul organic; 2. trasarea profilului termic al cuptorului; 3. reglarea și etalonarea sistemului de deplasare; 4. topirea compusului organic; 5. realizarea nucleației; 6. creșterea unor cristale cu lungimi de ordinul cm.

Această invenție oferă soluții pentru unele părți componente ale instalației de creștere în legătură cu următoarele probleme tehnice asociate etapelor de creștere a cristalelor organice: 1. *controlul regimului termic* (prin forma profilului termic în cuptor, valoarea gradientului termic la interfața de creștere și uniformitatea câmpului termic în cuptor); 2. *controlul procesului de cristalizare* (prin mecanismul de inițiere a cristalizării (nucleației) și selectarea direcției de creștere).

Director General

Dr. Ionuț-Valeriu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Anca-Ioana Stănculescu

Soluțiile tehnice de control al cristalizării în sistemul Bridgman-Stockbarger pentru creșterea cristalelor organice, prezentate conform invenției, înlătură problemele asociate cu:

- prezența fenomenului de suprarăcire (fără a folosi un sistem de încălzire complex);
- conductivitatea termică scăzută caracteristică compușilor organici (fără a utiliza sisteme de răcire suplimentare);
- prezența unor centri de nucleație aleatorii (paraziți) afectând controlul nucleației (fără a utiliza germeni pentru inițierea acesteia).

Aceste probleme sunt înlăturate asigurându-se un gradient termic abrupt la interfața solid-topitură, prin utilizarea unei configurații care să favorizeze înlăturarea căldurii latente de solidificare în timpul creșterii cristalului și prin selectarea configurației creuzetului și a materialului din care este confecționat acesta.

Unele dintre aspectele critice ale procesului de creștere a cristalelor organice prin metoda Bridgman-Stockbarger care necesită soluții simple și sigure sunt: 1) asigurarea regimului termic corespunzător prin sistemul de încălzire și controlul formei interfeței solid-topitură prin amplasarea adecvată a incintei de creștere în cuptor; 2) inițierea nucleației prin selectarea formei incintei de creștere și extragerea cristalului din incinta de creștere, fără a fi deteriorat, prin evitarea aderenței acestuia la pereți.

Până în prezent au fost propuse diferite modalități de abordare a acestor probleme, care sunt prezentate în continuare.

a) Regimul termic în sisteme Bridgman-Stockbarger

Metoda Bridgman-Stockbarger este frecvent folosită pentru creșterea cristalelor din compuși organici, deoarece este o metodă simplă de a iniția un nucleu cristalin și de a propaga cristalizarea într-un volum mare dintr-un material care nu suferă mărire de volum la solidificare. Procedeele cunoscute pentru creșterea cristalelor organice prin această metodă se bazează pe o configurație termică obținută prin folosirea unui cuptor cu două zone, o zonă superioară caldă, situată la o temperatură mai mare decât temperatura de topire a compusului și o zonă inferioară rece, situată la o temperatură mai joasă decât cea de topire. Aceste două zone pot fi obținute, așa cum este menționat în studii anterioare, fie prin intermediul a două înfășurări distincte una reprezentând zona caldă iar cealaltă zona rece [C. W. Lan, C. R. Song, "Growth of benzil crystals by vertical dynamic gradient freeze technique in a transparent furnace", J. Cryst. Growth 180, 127-135 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00204-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00204-2);

Director General INDCM

Dr. Ionuț-Marius Stănculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

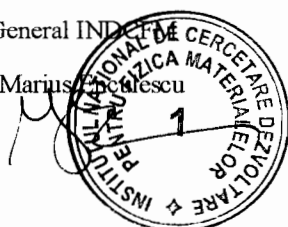
18

K. Ramachandran, A. Raja, Arumugam, V. Mohankumar, M. S. Pandian, P. Ramasamy, "Growth and characterization of 4-methyl-3-nitrobenzoic acid (4M3N) single crystal by using vertical transparent Bridgman-Stockbarger method for NLO applications", *Physica B-Condensed matter*, 562, 82-93 (2019); DOI: 10.1016/j.physb.2019.03.014; A. Stănculescu, "Investigation of the growth process of organic/inorganic doped aromatic derivatives crystals", *J. Optoelectr. Adv. M.* 9, 1329-1336 (2007); R. Nagaraj, K. Ramachandran, K. Aravinth, S. Ranjith, "Investigation on structural, optical, thermal and mechanical properties of 1, 3-dinitrobenzene (1,3-DNB) single crystal", *Journal of Molecular Structure* 1205 (2020) 127525. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127525>; A. Périgaud, "Cristallogenèse de certains métadisubstitués du benzène", *Bull. Soc. Sci. Bretagne* 48 (Hors Series), 57-70 (1973)], fie prin folosirea unei singure înfășurări, cele două zone de temperatură fiind obținute prin varierea distanței dintre spirele (pasului) înfășurării rezistive [J. Choi, M. D. Aggarwal, W. S. Wang, R. Metz, K. Bhat, B. G. Penn, D. O. Frazier, "A simple and inexpensive Bridgman-Stockbarger crystal growth system for organic materials", *ACS Conference Proceedings Series, Crystal Growth of Organic Materials*, A. S. Myerson, D. A. Green, P. Meenan, Editors, American Chemical Society (1996), 263-265; M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", *Thin solid films*, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>; K. Arunkumar, S. Kalainathan, "Synthesis, growth and characterization of organic nonlinear optical single crystal 1,3-bis(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (BMP) by vertical Bridgman technique", *Optics and Laser Technology* 89 (2017) 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.10.003>; N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in *Crystal growth, properties and application*, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

În literatură sunt menționate diferite tipuri de configurații pentru sistemul de încălzire, configurații care diferă prin modul de rezolvare, din punct de vedere tehnic, a problemelor privind: omogenitatea spațială a câmpului termic, constanța în timp a acestuia, forma gradientului de temperatură dintre zona caldă și zona rece, fluxul termic și cuplajul termic cu incinta de creștere, ecranarea termică și izolarea la vibrații, asigurarea unei viteze constante de deplasare a incintei de creștere în profilul termic [G. F. Reynolds in "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger (eds.), vol. 1, New York: Interscience (1963) p.223; F.R. Lipsett: On the production of single crystals of naphthalene and anthracene, *Can. J. Phys.* 35, 284-298 (1957). <https://doi.org/10.1139/p57-033>; Y. Lupien, J. O. Williams, D. F. Williams, "Effects of Crystal Growth Environment on Defect Concentrations in Anthracene Crystals", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 18, 129 (1972). <https://doi.org/10.1080/15421407208083256>; J. N. Sherwood, S. J. Thomson, "Growth of single crystals of anthracene", *J. Sci. Instr.* 37, 242 (1960); C. E. Chang, V. F. S. Yip, W. R. Wilcox, "Vertical gradient freeze growth of gallium arsenide and naphthalene: Theory and practice", *J. Cryst. Growth* 22, 247-258 (1974). [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90169-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90169-9)].

Director General INDP

Dr. Ionuț-Marius Stănculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

14

Dintre soluțiile menționate în literatură pentru a asigura regimul termic adecvat, menționăm:

1) Imersarea părții inferioare a incintei de creștere într-un lichid cu conductivitate termică potrivită pentru a obține îmbunătățirea transferului termic în interiorul incintei de creștere. În literatură a fost menționată utilizarea imersiei într-o baie conținând 2 lichide nemiscibile (exemplu: mercur acoperit cu un strat de glicerină [A. Périgaud, "Cristallogenèse de certains métadisubstitués du benzène", Bull. Soc. Sci. Bretagne 48 (Hors Series), 57-70 (1973)]; apa și ulei de floarea soarelui [M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, K. Ramamoorthy, C.Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", Thin solid films, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>]) menținute la temperaturi diferite pentru a asigura un flux termic bun. La limita dintre cele două lichide este obținut un gradient de temperatură abrupt, iar transferul de căldură are loc numai prin difuzie [A. Périgaud, "Cristallogenèse de certains métadisubstitués du benzène", Bull. Soc. Sci. Bretagne 48 (Hors Series), 57-70 (1973), N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55]. Introducerea între cele două straturi nemiscibile a unui strat intermediar dintr-un ulei, cu conductivitate termică adecvată, asigură un control mai riguros al gradientului termic vertical dintre cele două lichide nemiscibile [M.Arivanandhan, K.Sankaranarayanan, K.Ramamoorthy, C.Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", Thin solid films, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>].

2) Utilizarea în cuptor a unui "reflector" încălzit uniform, deplasat cu viteză mică spre capătul superior al cuptorului, pentru a asigura formarea și mișcarea zonei topite în timp ce incinta de creștere rămâne nemișcată [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

Regimul termic determină forma interfeței solid-topitură care, la rândul ei, determină calitatea cristalului. Pentru a obține cristale de o bună calitate este necesară o formă convexă (îndreptată spre topitură) a interfeței. Forma concavă a interfeței favorizează nucleațiile adiționale (parazite, aleatorii) sau formarea frontierelor de granulație, cu efect asupra calității cristalului. Profilul termic al cuptorului este important deoarece prin plasarea izotermei punctului de topire în partea de jos a cuptorului, acolo unde liniile de flux termic sunt divergente, crește probabilitatea de a fi generată o interfață concavă.

Forma interfeței este rezultatul acțiunii mai multor factori: gradientul termic la interfață, viteza de răcire, răcirea suplimentară a fundului incintei de creștere, conicitatea și dimensiunea incintei de creștere și coeficientul de transfer termic dintre incintă și cuptor [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

Director General IONUȚ-MARIUS IONESCU
Dr. Ionuț-Marius Ionescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

b) Incinta de creștere

Principalele probleme asociate incintei de creștere sunt: inițierea nucleației și scoaterea cristalului din incintă. Nucleația poate fi asigurată prin amplasarea unui germene cristalin în partea de jos a incintei de creștere. Această abordare implică două probleme: 1) germenii trebuie obținuți într-o etapă anterioară a procesului de creștere (se pot folosi ca germeni bucăți din cristale crescute anterior în procese care folosesc autogerminearea); 2) pentru înlăturarea germenilor paraziți trebuie folosită retopirea parțială, dar acest proces este greu de controlat [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55]. O altă abordare se referă la forma incintei de creștere. Incinta de creștere folosită în mod curent are forma unei fiole cilindrice cu ambele capete conice. După ce se introduce în fiolă substanța din care se va crește cristalul, aceasta este vidată. Forma conică a capătului de jos al fiolei are un rol esențial în inițierea solidificării și controlul creșterii ulterioare a cristalului.

Lungimea zonei conice este importantă în determinarea calității cristalelor crescute. [K. Ramachandran, A. Raja, Arumugam, V. Mohankumar, M. S. Pandian, P. Ramasamy, "Growth and characterization of 4-methyl-3-nitrobenzoic acid (4M3N) single crystal by using vertical transparent Bridgman-Stockbarger method for NLO applications", Physica B-Condensed matter, 562, 82-93 (2019); DOI: 10.1016/j.physb.2019.03.014, K. Arunkumar, S. Kalainathan, "Synthesis, growth and characterization of organic nonlinear optical single crystal 1,3-bis(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (BMP) by vertical Bridgman technique", Optics and Laser Technology 89 (2017) 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.10.003>]. Datele de până acum indică obținerea unor cristale de o bună calitate, folosind un unghi la vârfului conic al fiolei între 15° și 24°. Această condiție a fost folosită inițial pentru creșterea cristalelor din semiconductori anorganici [A. Arulchakkaravarthi, P. Santhanaraghavan, R. Perumalsamy, M. Schieber, "Crystal growth of Trans-stilbene by vertical Bridgman technique with modified growth vessels and its characterisation", J. Cryst. Growth 224, 89-94 (2001). [http://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00751-5](http://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00751-5)] și a fost apoi extinsă și la cristalele semiconductoare organice [T. Suthan, P. V. Dhanaraj, N. P. Rajesh, C. K. Mahadevan and G. Bhagavannarayan, "Growth and characterization of benzil single crystals using nanotranslation by the modified vertical Bridgman technique", CrystEngComm. 13, 4018-4024 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0CE00453G>, N. Balamurugan, A. Arulchakkaravarthi, P. Ramasamy, "Growth of 2,5-diphenyloxazole-doped naphthalene crystal by Bridgman method and its fluorescence studies", J. Cryst. Growth 310, 2115-2119 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.047>]. Alt tip de fiolă propus în literatura este fiola cu pereți dublii și vârf conic [M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", Thin solid films, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>,

Director General

Dr. Ionuț-Marian



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

15

R. Ramesh Babu, N. Balamurugan, N. Ijayan, R. Gopalakrishnan, G. bhagavannarayana, P. Ramasamy, Studies on acenaphthene (C₁₂H₁₀) single crystals grown by vertical Bridgman technique, J. Crys. Growth 285, 649-660 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.09.057>. O altă metodă pentru selectarea germeului, menționată în literatură, prevede la vârful fiolei o zonă sferică care se continuă cu un tub capilar. Acțiunea combinată a zonei sferice și capilarului favorizează, după nucleație, selectarea direcției principale de creștere, direcțiile înclinate în raport cu aceasta fiind înlăturate, ele neajungând în zona principală a fiolei [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

Scoaterea din fiolă a cristalelor crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger este dificilă, deoarece adesea aderă la pereții acesteia. De aceea, pentru a evita contactul dintre topitură și pereții incintei, se folosește creuzetul. Acesta nu trebuie să aibă colțuri, muchii, deoarece ele pot acționa ca centri de nucleație accidentală [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55] și, ca urmare, procesul de germinare (nucleație) nu mai poate fi controlat. În plus, coeficienții de expansiune termică diferiți ai cristalului și materialului din care este confecționată fiola (sticlă) și expansiunea termică anizotropă ce caracterizează cristalele organice, pot duce la apariția în cristal a tensiunilor și a defectelor induse de tensiuni.

În continuare este prezentată pe larg invenția care descrie soluții pentru problemele menționate, în legatura cu Figurile 1-5 care reprezintă:

Figura 1: Cuptorul (partea superioară a instalației de creștere).

Figura 2: Termostatul și sistemul de control al nivelului lichidului de contact (partea inferioară a instalației de creștere).

Figura 3: Fiola de sticlă (cu amplasarea creuzetului cu vârf metalic și indicarea nivelului galiului).

Figura 4: Creuzetul 1 (nedemontabil) cu vârful metalic.

Figura 5: Creuzetul 2 (demontabil).

Figura 6: Felie din cristalul de meta-dinitrobenzen.

Metodele pentru controlul procesului de cristalizare propuse de invenție privesc sistemul termic, cu efect asupra regimului termic și creuzetul cu efect asupra nucleației și cristalizării. Se urmărește propunerea unor soluții simple pentru sistemul termic și prietenoase pentru mediu prin recuperarea parțială sau totală a materialului creuzetului.

Director General INDCO

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

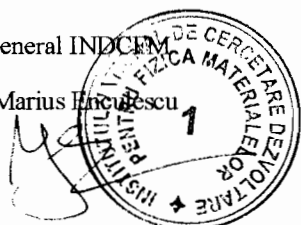
Metodele prezentate conform invenției prezintă avantajul că au la bază o instalație simplă formată din: 1) un cuptor cu o singură înfășurare cu pas variabil (înfășurare cu pasul mai mic în zona caldă și mai mare spre ieșirea inferioară a cuptorului) prevăzut cu un sistem de control și reglaj de tip PID care menține constantă temperatura zonei calde; 2) un vas cu gât lung care pătrunde în cuptor și conține un lichid cu conductivitate termică mare determinând gradientul de temperatură necesar la interfața aer-topitură pentru a compensa suprarăcirea, fiola coborând în acest lichid în timpul cristalizării; 3) un termostat cu baie de apă care asigură uniformizarea temperaturii lichidului din vas; 4) un creuzet, care conține compusul organic pur sub formă de pulbere sau fibre, având o formă specială pentru a favoriza inițierea cristalizării. Creuzetul, care poate fi de unică folosință sau reutilizabil, trebuie realizat dintr-un material care să evite aderența compușilor organici și trebuie prevăzut cu un sistem pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare. Creuzetul este introdus în fiola din sticlă închisă sub vid datorită reactivității compușilor organici la încălzire față de apa și oxigenul din aer.

Cuptorul, a fost realizat pe un tub de sticlă cu diametrul exterior de 24 mm, grosime a pereților de 2 mm și lungime de 211 mm, folosind bandă de kanthal cu lățimea de 0.8 mm, grosimea de 0,150 mm și $\rho=13 \Omega/\text{foot}$. Reprezentarea schematică a cuptorului este prezentată în Figura 1. Pentru a asigura temperatura zonei calde a cuptorului (maxim 140 °C) este necesară o rezistență a înfășurării de 48 Ω corespunzând la 62 spire, cu un pas al înfășurării de 3 mm în zona superioară a cuptorului având o lungime de 131 mm și cu un pas mai mare, de 5 mm, în zona inferioară a cuptorului, având o lungime de 80 mm. Tubul din sticlă cu înfășurarea este introdus într-un al doilea tub din sticlă cu diametrul exterior de 34 mm și cel interior de 30 mm. Cele două tuburi sunt immobilizate cu ajutorul unor inele din teflon plasate la ambele capete, având profilul și înălțimea indicate în Figura 1.

Uniformizarea radială și longitudinală a câmpului termic în cuptor este obținută cu ajutorul a două tuburi din metal (cupru), conform Figurii 1, cu diametrul exterior de 20 mm și cel interior de 14 mm, nedeplasabile (fixe), plasate în interiorul cuptorului, având următoarele lungimi: primul tub cu lungimea de 120 mm este situat în zona superioară a cuptorului (cu pas mic al înfășurării); cel de-al doilea tub are lungimea de 160 mm, mai mare decât lungimea zonei inferioare a cuptorului (cu pas mare al înfășurării). Cele două tuburi sunt separate printr-un inel de teflon cu grosimea de 2 mm. Tubul din cupru plasat în zona inferioară a cuptorului iese din cuptor pe o lungime de 77 mm. El este susținut de un tub din teflon (înălțime 37 mm, diametru exterior de 30 mm, diametru interior 20 mm) care se continuă cu un alt tub de silicon (lungime 100-160 mm și diametru interior de 20 mm) care se sprijină pe placa superioară a termostatului. Tubul din silicon face legătura dintre cuptor și gâtul vasului din sticlă din interiorul termostatului, conform Figurii 2. Acest vas conține lichidul cu conductivitate termică mare, ulei de transformator, necesar pentru a asigura gradientul termic abrupt la interfața solid-topitură și a compensa suprarăcirea.

Director General INDCM

Dr. Ionuț-Marius Ianculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Cuptorul este prevăzut cu trei orificii, care străpung atât cele două tuburi din cuarț cât și pe cel interior din cupru, pentru introducerea radială a senzorului de temperatură, un termocuplu de reglaj conectat cu regulatorul de temperatură. Orificiile aflate la o distanță de 1,5 cm unul de celălalt sunt situate în zona superioară a cuptorului, imediat deasupra inelului de teflon care separă cele două tuburi din cupru. Temperatura fixată la regulator va fi mai ridicată decât temperatura de topire a compusului organic folosit și corespunde temperaturii zonei calde a cuptorului. Capătul liber al cuptorului va fi acoperit cu placă din Teflon reducându-se astfel pierderile prin convecție. Cuptorul este prins de un suport vertical și se sprijină pe placa superioară a termostatului cu apă a cărei temperatură este fixată la câteva zeci de °C (50-60 °C). Conform cu Figura 2, în baia termostatului este introdus un vas, balon de sticlă (diametrul de 150 mm), cu gât lung (diametrul de 20 mm), care intră în cuptor.

Invenția propune folosirea, în locul a două lichide nemiscibile, a unui singur lichid, ulei de transformator, caracterizat de o conductivitate termică mare, care să umple balonul de sticlă și să urce pe gâtul acestuia în interiorul cuptorului.

Nivelul lichidului este situat în dreptul inelului de teflon care separă cele două tuburi din cupru în cuptor, pentru a se obține un gradient abrupt de temperatură între stratul de aer aflat la o temperatură superioară celei de topire și uleiul de transformator aflat la o temperatură inferioară celei de solidificare, în momentul în care incinta de creștere intră în ulei. Vasul din sticlă este prevăzut cu un braț lateral, cu cotele menționate în Figura 2, care iese din termostat permițând vizualizarea nivelului uleiului și are la capăt un rezervor sub forma unui cilindru de sticlă, cu cotele menționate în Figura 2. Acest rezervor este alimentat pentru a menține permanent nivelul dorit al uleiului în cuptor. Apa din baia termostatului menținută la temperatură constantă asigură uniformitatea termică a uleiului din balonul de sticlă, determinând o răcire lentă a cristalului și evitându-se apariția unor defecte. Reprezentarea schematică a vasului conținând lichidul și a conexiunilor sale este prezentată în Figura 2.

Incinta de creștere este reprezentată de o fiolă din sticlă, cu corpul de formă cilindrică prevăzut cu capete de formă conică, de vârful conurilor fiind fixat câte un cârlig din sticlă, având cotele din Figura 3. Cârligul superior face legătura cu firul conectat la sistemul de deplasare. De cârligul inferior al fiolei este atașată o piesă metalică (greutate) dimensionată în funcție de greutatea fiolei, inclusiv masa de substanță din fiolă, pentru a compensa frecarea și a asigura uniformitatea vitezei de coborâre a fiolei în lichid. Piesa metalică are rol și în evacuarea căldurii latente de solidificare. Reprezentarea schematică a fiolei este prezentată în Figura 3. În incinta de creștere se introduce creuzetul care conține compusul organic. Incinta este plasată în cuptor în zona caldă și este menținută la o temperatură ridicată constantă pentru câteva ore pentru a omogeniza topitura și a evita formarea de bule în timpul creșterii cristalului.

Director General INDCETA

Dr. Ionuț-Marius Eșanu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Pentru a stabili amplasarea corectă a fiolei în câmpul termic și a iniția nucleația, se trasează profilul termic în condiții cât mai apropiate de cele existente în cuptor în timpul cristalizării. Pentru trasarea profilului termic al cuptorului se folosește un tub din sticlă în care se introduce un termocuplu cromel-alumel în teacă ceramică, tubul din sticlă fiind susținut cu ajutorul unor cleme prinse de suportul care susține și cuptorul. Pe tubul din sticlă sunt marcate diviziuni din cm în cm. Pentru măsurarea temperaturii, termocuplul este conectat la un multimetru. Valorilor măsurate li se aplică corecția de temperatură pentru cameră. Operațiunea de trasare a profilului termic include următoarele etape: 1) se stabilește nivelul lichidului în tubul care pătrunde în cuptor la nivelul inelului de Teflon, urmărind nivelul lichidului pe brațul lateral; 2) se pornește termostatul și se fixează temperatura apei și a uleiului din vas; 3) după atingerea acesteia se pornește încălzirea cuptorului și se fixează temperatura zonei calde; 4) după atingerea acesteia se trasează profilul termic al cuptorului prin coborârea din cm în cm a tubului din sticlă (care conține termocuplul) în interiorul cuptorului până la ieșirea inferioară a acestuia; se așteaptă 10 minute la fiecare citire pentru a se stabili temperatura.

Pentru a evita aderența la pereții fiolei și a ușura scoaterea cristalului din incinta de creștere se folosește creuzetul. Invenția propune 2 tipuri de creuzet: 1) creuzet din Teflon, piesă unică, nedemontabil, cu vârf metalic și capac din Teflon; 2) creuzet format din două piese din Teflon care se assemblează/dezasamblează și vârf metalic.

Tipul 1 de creuzet, creuzetul nedemontabil, este prezentat în Figura 4. Creuzetul este confecționat din Teflon având un diametru exterior de 9 mm și un diametru interior de 7 mm. Pe 60 mm din lungime are o formă cilindrică (Figura 4b) fiind completat la capăt de un con cu înălțimea de 3 mm. Conul se continuă cu două zone tubulare având diametrul de respectiv 1 mm și 2 mm și înălțimea de respectiv 7 mm și 2 mm. Aceste două zone tubulare permit introducerea unui vârf din cupru (extractor de căldură) cu corp conic având înălțimea de 5 mm care se prelungește cu 2 tije cilindrice din cupru având diametrul de 2 mm și 1 mm și lungimile corespunzătoare de 2 mm și 2 mm (Figura 4c). Tijele sunt una în continuarea celeilalte și au un profil adecvat pentru a putea fi introduse în corpul de Teflon al creuzetului, așa cum este reprezentat în Figura 4b și Figura 4c. Avantajele acestui tip de creuzet sunt; 1) împiedică aderența materialului organic la sticlă (materialele organice nu aderă la materialele de tipul Teflonului (PTFE) caracterizate de o antiaderență remarcabilă, fără o pregătire prealabilă a suprafeței); 2) favorizează eliminarea căldurii latente de solidificare prin vârful metalic cu conductivitate termică ridicată; 3) favorizează inițierea cristalizării și selectarea direcției de creștere în zona tubulară îngustă având diametrul de 1 mm și înălțimea de 5 mm [cum rezultă din Figura 4b și Figura 4c, fiind egală cu diferența dintre lungimea canalului creuzetului (7 mm) și tija vârfului metalic care intră în canal de 2 mm)].

Director General

Dr. Ionuț-Marius



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Capacul din Teflon prezentat în Figura 4a are o treaptă cu înălțimea de 2 mm și diametrul de 10 mm care îl înconjoară, pentru a asigura stabilitatea creuzetului în fiolă și un orificiu circular cu diametrul de 1 mm străpuns pe toată grosimea sa pentru vidare. Prin acoperirea creuzetului, transferul termic dominant este cel prin difuzie. Creuzetul nu este recuperabil, fiind distrus la scoaterea cristalului. Se recuperează capacul și vârful metalic.

Tipul 2 de creuzet, creuzetul demontabil este prezentat în Figura 5. Creuzetul este confecționat din Teflon și are o lungimea totală de 72 mm. Pe 67 mm din lungime creuzetul are o formă cilindrică, cu un diametru exterior de 9 mm și un diametru interior de 7 mm. Creuzetul, prezentat în Figura 5a, este acoperit în partea de sus și are o margine cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 2 mm. Un orificiu circular cu diametrul de 1 mm străpuns pe toată grosimea peretelui asigură evacuarea aerului și vidarea. Capacul nu este separat ci face corp comun cu creuzetul. Această piesă cilindrică este completată de o a doua piesă tot din Teflon, prezentată în Figura 5b, cilindrică la exterior și cu profil conic în interior: înălțimea conului este de 3mm și diametrul de 7 mm. Acesta se continuă cu două prelungiri cilindrice: prima cu diametrul de 1 mm și lungimea de 7 mm, iar a doua cu diametrul de 2 mm și lungimea de 2 mm.

O treaptă cu înălțimea 2 mm și diametrul de 9 mm înconjoară piesa cilindrică inferioară din Teflon asigurând stabilitatea creuzetului în fiolă. Cele două piese din Teflon se îmbină perfect, conform Figurii 5a și Figurii 5b. Un vârf metalic (extractor de căldură), conic având 2 prelungiri cilindrice cu un profil adaptat perfect la profilul inferior al piesei inferioare din Teflon, conform Figurii 4c, este introdus în golul având formă cilindrică. Cristalul poate fi scos din creuzet prin dezamblarea acestuia, fără a-l distruge.

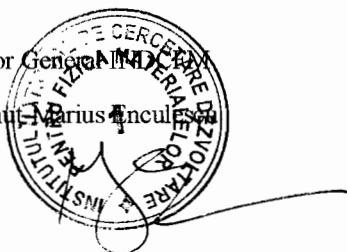
Principalul avantaj al Tipului 2 de creuzet, în comparație cu Tipul 1 de creuzet, este dat de faptul că este demontabil și reutilizabil.

În interiorul fiolei, între fiolă și creuzet este vid ceea ce afectează transferul termic. Invenția propune pentru a asigura o conducție termică bună între cuptor, fiola de sticlă și creuzetul de Teflon, introducerea a 1,6 g de galiu pur în jurul zonei conice a creuzetului, indiferent de tipul de creuzet folosit (Tip 1 sau Tip 2). Galiu este un metal aflat în stare lichidă la 30 °C, caracterizat de o conductivitate termică ridicată, nivelul acestuia fiind marcat în Figura 3. Galiul nu se consumă, este recuperabil.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției. S-au crescut cristale dintr-un compus organic cu moleculă mică, un derivat aromatic substituit, meta-dinitrobenzenul, folosind metodele de control al cristalizării descrise în invenție.

Director General

Dr. Ionuț Mărius Stănculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

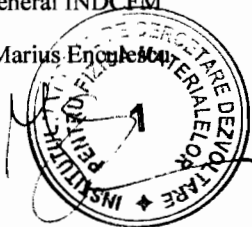
9

S-a folosit sistemul termic prezentat în Figura 1 și Figura 2. Lichidul folosit pentru a asigura gradientul de temperatură la interfața de creștere a fost ulei de transformator. Având în vedere că temperatura de topire a meta-dinitrobenzenului este 90 °C, temperatura zonei calde a fost stabilită la 110 °C. Temperatura băii termostatate a fost fixată la 50 °C. Fiola conținând creuzetul cu meta-dinitrobenzen pur și galiu pur, conform Figurii 3, a fost plasată în zona caldă și menținută timp de 3 ore pentru omogenizare. Au fost efectuate experimentări de cristalizare folosind atât creuzet nedemontabil, conform Figurii 4 cât și demontabil, conform Figurii 5. Apoi fiola a fost deplasată în zona inelului de Teflon care separă zona caldă de zona rece, astfel încât vârful creuzetului, locul unde începe nucleația, să fie la interfața aer-ulei, unde gradientul la interfață stabilit este de 25 °C/cm. După un interval de 1 h determinat prin încercări ezperimentale, începe deplasarea fiolei în cuptor. Aceasta este coborâtă în lichid cu o viteză de 1 mm/h. Se obține un cristal cu lungimea de 3,5 cm.

Cristalul a fost tăiat cu mașina cu fir în felii ca cele prezentate în Figura 6, având o grosime cuprinsă între 1,5 și 2 mm. Suprafața acestora a fost prelucrată prin șlefuire pe fetru folosind un amestec din etilenglicol și oxid de aluminiu cu granulație de 0.5 μm.

Director General INDCEM

Dr. Ionuț-Marius Enculea



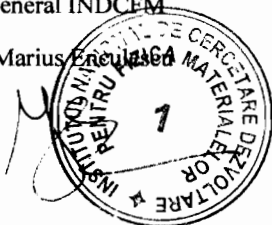
Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Revendicări:

1. Sistem termic pentru asigurarea unui transfer termic îmbunătățit cuptor-incintă de creștere și generarea unui gradient termic abrupt la interfața de creștere cu scopul de a compensa suprarăcirea și a iniția cristalizarea prin metoda Bridgman-Stockbarger, conform Figurii 1 și Figurii 2, alcătuit dintr-un cuptor cu două zone termice conținând două tuburi interioare metalice din cupru separate de un inel din Teflon pentru uniformizarea câmpului termic, un vas prelungit cu un tub de sticlă care pătrunde în interiorul cuptorului conținând un lichid având nivelul în dreptul inelului de Teflon caracterizat de o conductivitate termică mare, ulei de transformator, pentru a asigura gradientul termic la interfața aer-lichid, o baie termostatăă pentru a încălzi uniform lichidul din vas, și un cilindru din sticlă cuplat cu brațul lateral al vasului pentru a menține constant nivelul lichidului.
2. Creuzet nedemontabil (incluzând forma, materialul) alcătuit dintr-o singură piesă pentru inițierea și controlul cristalizării, conform Figurii 4b, confecționată din Teflon având formă cilindrică cu un capăt conic prevăzut cu canal cilindric în care se introduce vârful metalic, conform Figurii 4c, pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare și inițierea germinării cristalului și un capac din Teflon, conform Figurii 4a, prevăzut cu orificiu pentru vidare, înconjurată în zona conică de galiu lichid pentru a îmbunătăți transferul termic cuptor-fiolă-creuzet, capacul din Teflon vârful metalic și galiul fiind recuperabile.
3. Creuzet demontabil (incluzând forma, materialul) pentru inițierea și controlul cristalizării, alcătuit din două piese componente care se assemblează/dezassemblează, o piesă din Teflon de formă cilindrică, conform Figurii 5a, acoperită pentru a asigura transportul prin difuzie și prevăzută cu un orificiu pentru vidare, și o a doua piesă tot din Teflon, cu un profil conic în interior prezentată în Figura 5b, având un canal cilindric pentru a introduce vârful conic metalic, conform Figurii 4c, pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare și inițierea germinării cristalului, înconjurată în zona conică de galiu lichid pentru a îmbunătăți transferul termic cuptor-fiolă-creuzet, toate părțile componente (cele două piese din Teflon și vârful metalic) și galiul fiind recuperabile.

Director General INDCEM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Handwritten mark

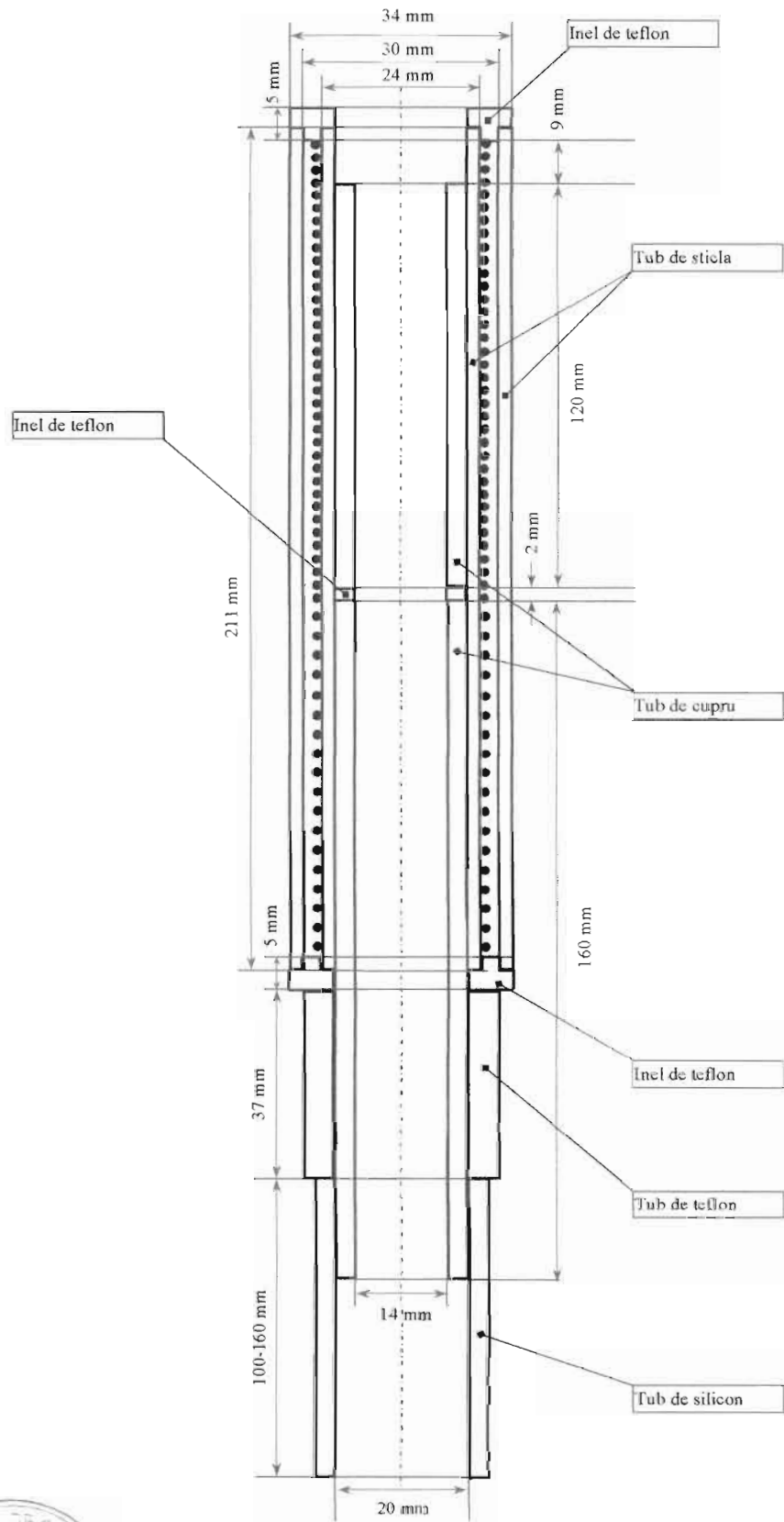
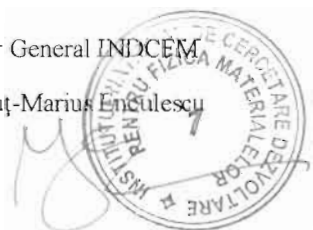


Figura 1: Cuptorul

Director General INDCEM
 Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Handwritten signature

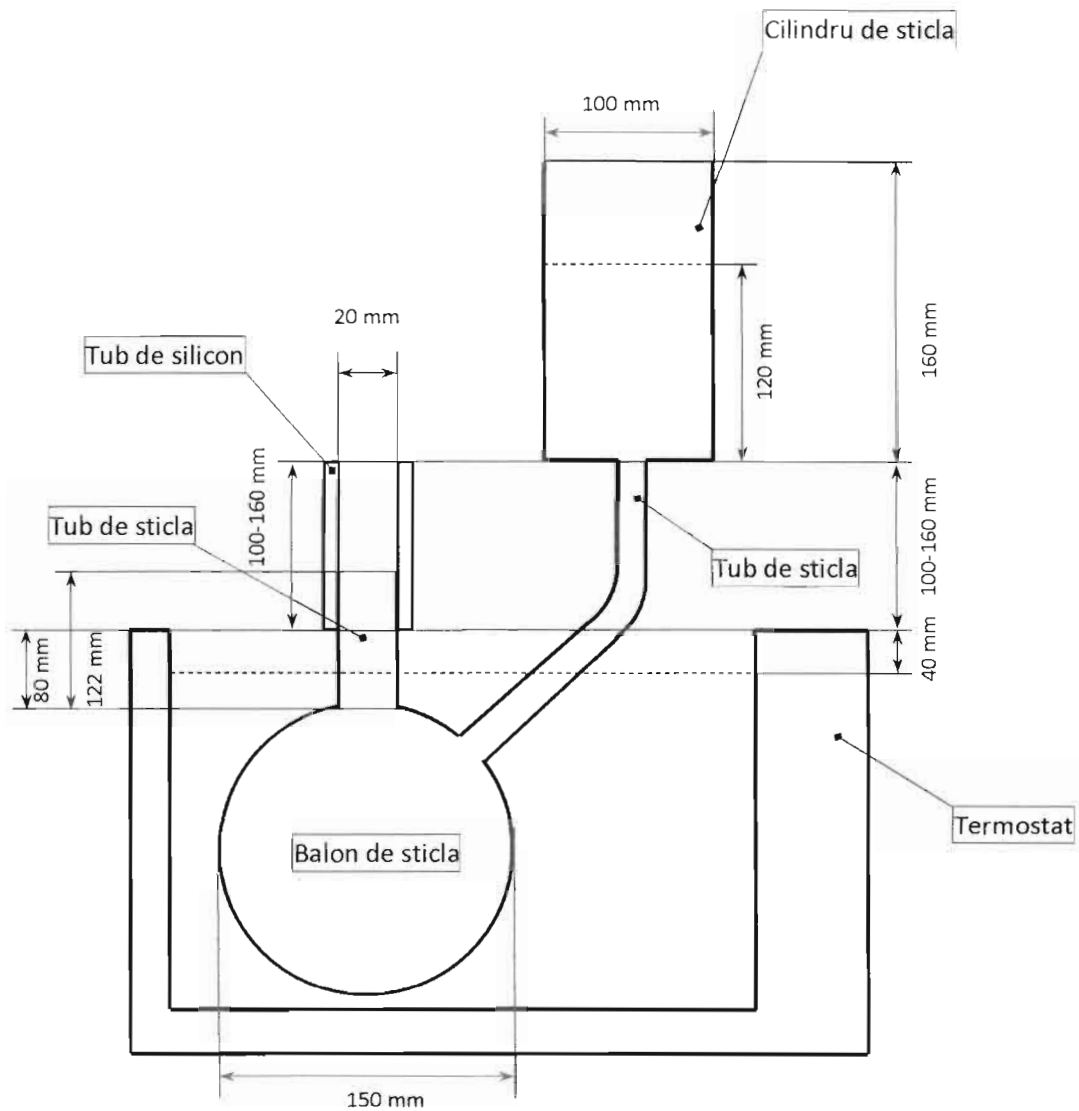


Figura 2: Termostatul și sistemul de control al nivelului lichidului de contact

Director General INDC-EM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

5

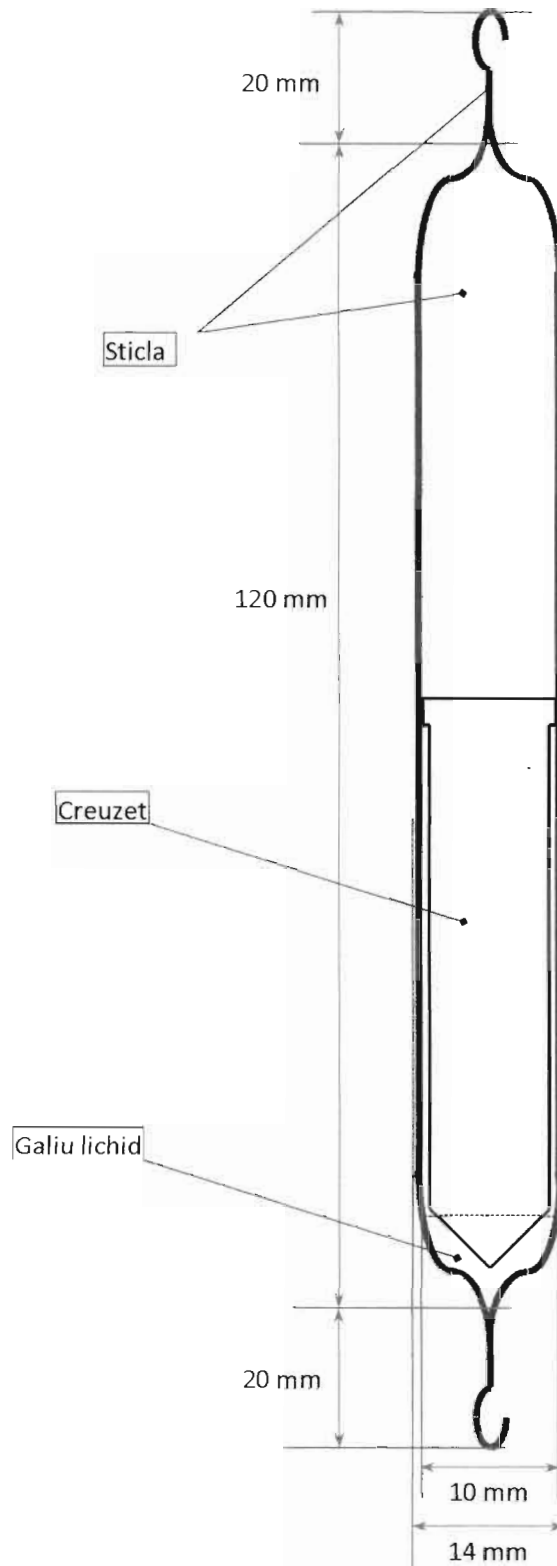


Figura 3: Fiola de sticlă

Director General INDCP-M
Dr. Ionuț-Marius Enășulescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

4

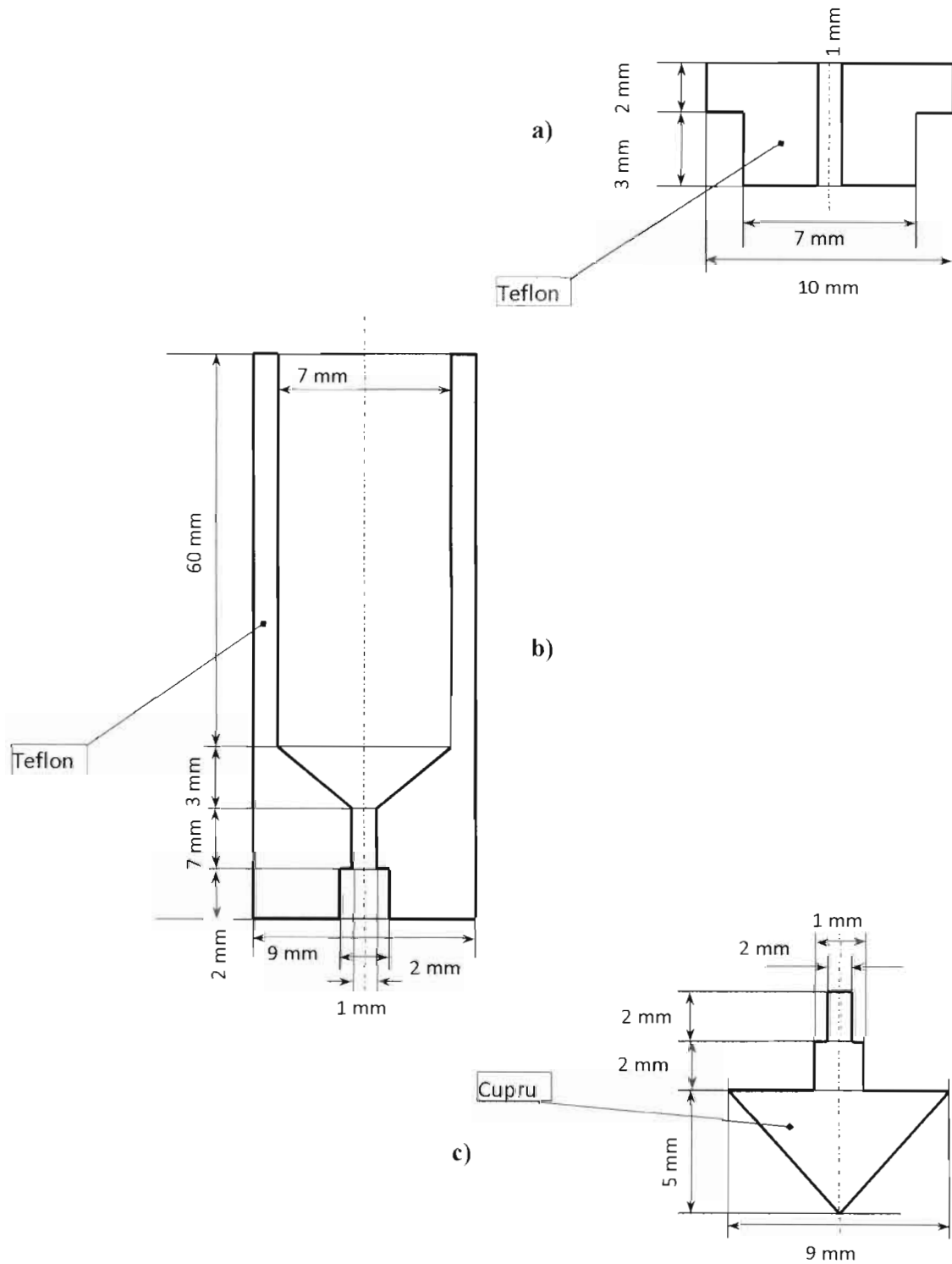
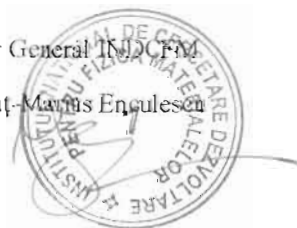


Figura 4: Creuzet 1 (nedemontabil)

Director General INCDP-M

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

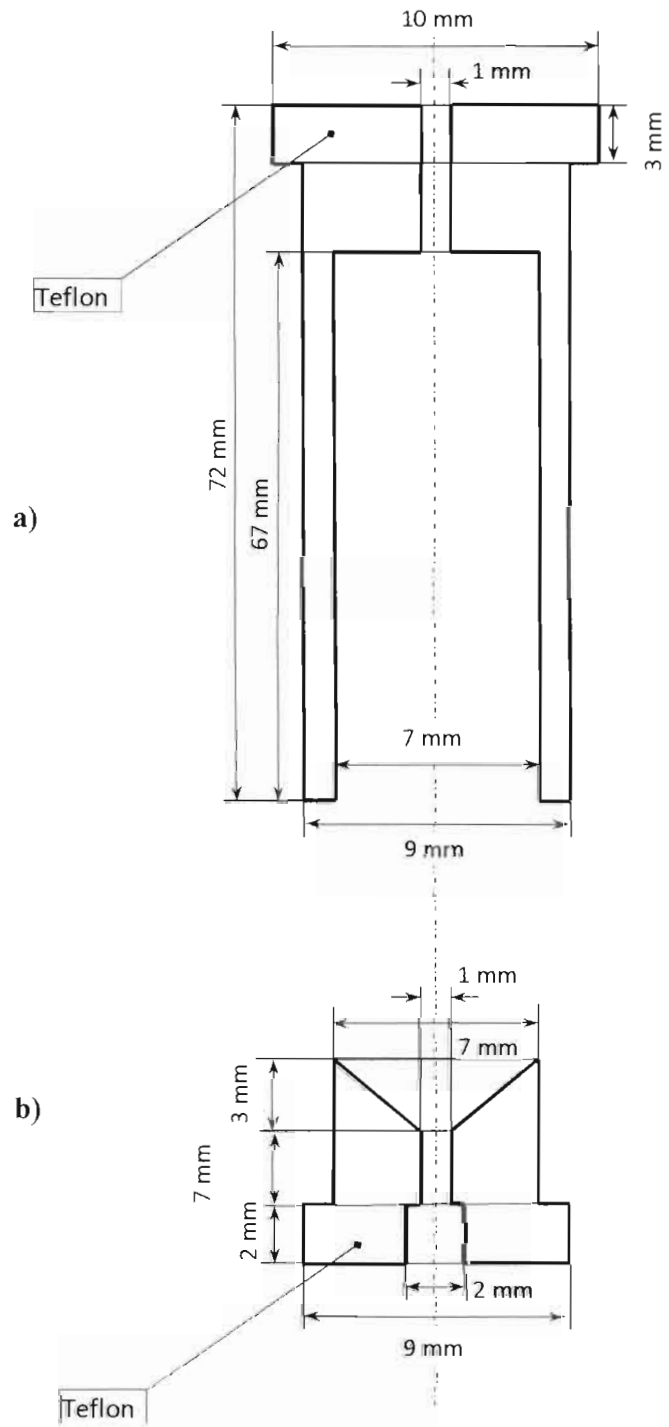


Figura 5: Creuzet 2 (demontabil)

Director General INDCFM

Dr. Ionuț-Marius Stănculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu



Figura 6: Felie din cristalul de meta-dinitrobenzen.

Director General INDCFM
Dr. Ionuț Marius Eneulescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu



**SISTEM TERMIC, CREUZET NEDEMONTABIL ȘI CREUZET DEMONTABIL
PENTRU CONTROLUL CRISTALIZĂRII COMPUȘILOR ORGANICI CU
MOLECULĂ MICĂ ÎN SISTEME BRIDGMAN-STOCKBARGER**

Descriere: Invenția se referă la o instalație de laborator pentru obținerea cristalelor de o bună calitate optică din compuși organici cu moleculă mică.

Cristalele din compuși organici cu moleculă mică se pot obține prin diferite metode de creștere din fază de vapori, soluție sau topitură. În general, indiferent de tipul de compus și indiferent de metoda de creștere utilizată, controlul procesului de cristalizare este important pentru calitatea cristalului obținut. Astfel, în Brevetul Nr.122367 "Ansamblu și metodă pentru controlul proceselor de creștere a cristalelor semiconductoare", este prezentat un sistem de monitorizare a creșterii cristalelor bazat pe variația de conductivitate electrică între solid și lichid și în documentul EP 0368169 A1 19900516 "Method for producing organic crystal and crystal growth cell therefor" este prezentată o metodă de a obține un germene ce poate fi utilizat pentru inițierea nucleației într-un proces de creștere ulterior.

Printre metodele de creștere din topitură este și metoda Bridgman-Stockbarger în configurație verticală care constă în deplasarea cu o viteză constantă a creuzetului conținând compusul organic într-un gradient termic realizat de sistemul de încălzire.

Procesul de creștere a cristalelor organice prin metoda Bridgman-Stockbarger implică mai multe etape: 1. înfiolarea compusului organic care presupune închiderea sub un vid de 10^{-4} torr a incintei în care s-a introdus creuzetul care conține compusul organic; 2. trasarea profilului termic al cuptorului; 3. reglarea și etalonarea sistemului de deplasare; 4. topirea compusului organic; 5. realizarea nucleației și inițierea cristalizării; 6. propagarea cristalizării în topitură și creșterea cristalului.

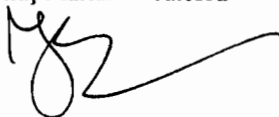
Principalele componente ale instalației Bridgman-Stockbarger pentru creșterea cristalelor organice sunt: 1) sistemul de încălzire cu anexe pentru omogenizarea câmpului termic și asigurarea gradientului adecvat la interfața solid-topitură; 2) incinta de creștere cu creuzetul aferent care conține substanța din care se va crește cristalul; 3) sistemul de deplasare a incintei de creștere prin sistemul de încălzire.

Procedeele de creștere din topitură a cristalelor organice bazate pe metoda Bridgman-Stockbarger au ca principal dezavantaj faptul că nu pot oferi metode simple, sigure și accesibile pentru a controla procesul de cristalizare și deci calitatea cristalului, având în vedere fenomenul de suprarăcire prezentat de compușii organici și conductivitatea lor termică scăzută.

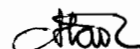
Controlul procesului de cristalizare a compușilor organici prin metoda Bridgman-Stockbarger se realizează prin: 1) asigurarea regimului termic corespunzător cu ajutorul sistemului de încălzire; 2) controlul formei interfeței solid-topitură prin amplasarea adecvată a incintei de creștere în cuptor; 3) inițierea nucleației prin selectarea formei creuzetului; 4) evitarea aderenței compusului la pereți prin selectarea materialului din care este realizat creuzetul.

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu



Până în prezent au fost propuse diferite modalități de abordare a problemelor legate de regimul termic și incinta de creștere, care sunt prezentate în continuare.

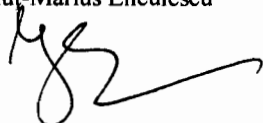
a) Regimul termic în sisteme Bridgman-Stockbarger

Metoda Bridgman-Stockbarger este frecvent folosită pentru creșterea cristalelor din compuși organici, deoarece este o metodă simplă de a iniția un nucleu cristalin și de a propaga cristalizarea într-un volum mare dintr-un material care nu suferă mărire de volum la solidificare. Procedeele cunoscute pentru creșterea cristalelor organice prin această metodă se bazează pe o configurație termică obținută prin folosirea unui cuptor cu două zone, o zonă superioară caldă, situată la o temperatură mai mare decât temperatura de topire a compusului și o zonă inferioară rece, situată la o temperatură mai joasă decât aceea de topire. Aceste două zone pot fi obținute, așa cum este menționat în studii anterioare, fie prin intermediul a două înfășurări distincte una reprezentând zona caldă iar cealaltă zona rece [C. W. Lan, C. R. Song, "Growth of benzil crystals by vertical dynamic gradient freeze technique in a transparent furnace", *J. Cryst. Growth* 180, 127-135 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00204-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00204-2); K. Ramachandran, A. Raja, Arumugam, V. Mohankumar, M. S. Pandian, P. Ramasamy, "Growth and characterization of 4-methyl-3-nitrobenzoic acid (4M3N) single crystal by using vertical transparent Bridgman-Stockbarger method for NLO applications", *Physica B-Condensed matter*, 562, 82-93 (2019); DOI: 10.1016/j.physb.2019.03.014; A. Stănculescu, "Investigation of the growth process of organic/inorganic doped aromatic derivatives crystals", *J. Optoelectr. Adv. M.* 9, 1329-1336 (2007); R. Nagaraj, K. Ramachandran, K. Aravinth, S. Ranjith, "Investigation on structural, optical, thermal and mechanical properties of 1, 3-dinitrobenzene (1,3-DNB) single crystal", *Journal of Molecular Structure* 1205 (2020) 127525. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127525>; A. Périgaud, "Cristallogenèse de certains métadisubstitués du benzène", *Bull. Soc. Sci. Bretagne* 48 (Hors Series), 57-70 (1973)], fie prin folosirea unei singure înfășurări, cele două zone de temperatură fiind obținute prin varierea distanței dintre spirele (pasului) înfășurării rezistive [J. Choi, M. D. Aggarwal, W. S. Wang, R. Metzi, K. Bhat, B. G. Penn, D. O. Frazier, "A simple and inexpensive Bridgman-Stockbarger crystal growth system for organic materials", *ACS Conference Proceedings Series, Crystal Growth of Organic Materials*, A. S. Myerson, D. A. Green, P. Meenan, Editors, American Chemical Society (1996), 263-265; M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", *Thin solid films*, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>; K. Arunkumar, S. Kalainathan, "Synthesis, growth and characterization of organic nonlinear optical single crystal 1,3-bis(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (BMP) by vertical Bridgman technique", *Optics and Laser Technology* 89 (2017) 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.10.003>; N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in *Crystal growth, properties and application*, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

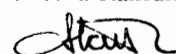
În literatură sunt menționate diferite tipuri de configurații pentru sistemul de încălzire, configurații care diferă prin modul de rezolvare, din punct de vedere tehnic, a problemelor

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu



privind: omogenitatea spațială a câmpului termic, constanța în timp a acestuia, forma gradientului de temperatură dintre zona caldă și zona rece, fluxul termic și cuplajul termic cu incinta de creștere, ecranarea termică și izolarea la vibrații, asigurarea unei viteze constante de deplasare a incintei de creștere în profilul termic [G. F. Reynolds in "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger (eds.), vol. 1, New York: Interscience (1963) p.223; F.R. Lipsett: On the production of single crystals of naphthalene and anthracene, Can. J. Phys. 35, 284–298 (1957). <https://doi.org/10.1139/p57-033>; Y. Lupien, J. O. Williams, D. F. Williams, "Effects of Crystal Growth Environment on Defect Concentrations in Anthracene Crystals", Molecular Crystals and Liquid Crystals 18, 129 (1972). <https://doi.org/10.1080/15421407208083256>; J. N. Sherwood, S. J. Thomson, "Growth of single crystals of anthracene", J. Sci. Instr. 37, 242 (1960); C. E. Chang, V. F. S. Yip, W. R. Wilcox, "Vertical gradient freeze growth of gallium arsenide and naphthalene: Theory and practice", J. Cryst. Growth 22, 247-258 (1974). [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90169-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90169-9)].

Dintre soluțiile menționate în literatură pentru a asigura regimul termic adecvat, menționăm:

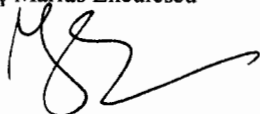
1) Imersarea părții inferioare a incintei de creștere într-un lichid cu conductivitate termică potrivită pentru a obține îmbunătățirea transferului termic în interiorul incintei de creștere. În literatură a fost menționată utilizarea imersiei într-o baie conținând 2 lichide nemiscibile (exemplu: mercur acoperit cu un strat de glicerină [A. Périgaud, "Cristallogenèse de certains métadisubstitués du benzène", Bull. Soc. Sci. Bretagne 48 (Hors Series), 57-70 (1973)]; apa și ulei de floarea soarelui [M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, K. Ramamoorthy, C.Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", Thin solid films, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>]) menținute la temperaturi diferite pentru a asigura un flux termic bun. La limita dintre cele două lichide este obținut un gradient de temperatură abrupt, iar transferul de căldură are loc numai prin difuzie [A. Périgaud, "Cristallogenèse de certains métadisubstitués du benzène", Bull. Soc. Sci. Bretagne 48 (Hors Series), 57-70 (1973), N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55]. Introducerea între cele două straturi nemiscibile a unui strat intermediar dintr-un ulei, cu conductivitate termică adecvată, asigură un control mai riguros al gradientului termic vertical dintre cele două lichide nemiscibile [M.Arivanandhan, K.Sankaranarayanan, K.Ramamoorthy, C.Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", Thin solid films, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>].

2) Utilizarea în cuptor a unui "reflector" încălzit uniform, deplasat cu viteză mică spre capătul superior al cuptorului, pentru a asigura formarea și deplasarea zonei topite în timp ce incinta de creștere rămâne nemișcată [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

Forma interfeței care este determinantă pentru calitatea cristalului, este, la rândul ei, rezultatul acțiunii mai multor factori: gradientul termic la interfață, viteza de răcire, răcirea suplimentară a fundului incintei de creștere, conicitatea și dimensiunea incintei de creștere și coeficientul de transfer termic dintre incintă și cuptor [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu



Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55].

Dintre factorii menționați, regimul termic este esențial în stabilirea formei interfeței solid-topitură. Pentru a obține cristale de o bună calitate este necesară o formă convexă (îndreptată spre topitură) a interfeței, deoarece forma concavă a interfeței favorizează nucleațiile adiționale (parazite, aleatorii) sau formarea frontierelor de granulație, cu efect asupra calității cristalului.

Profilul termic al cuptorului este important pentru poziționarea incintei de creștere. Astfel, prin amplasarea izotermei punctului de topire în partea de jos a cuptorului, acolo unde liniile de flux termic sunt divergente, crește probabilitatea de a fi generată o interfață concavă, ceea ce va afecta calitatea cristalului.

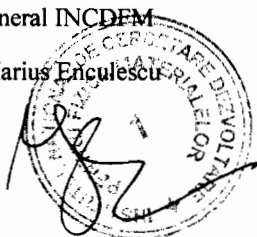
b) Incinta de creștere

Principalele probleme asociate incintei de creștere sunt: inițierea nucleației și scoaterea cristalului din incintă. Nucleația poate fi asigurată prin amplasarea unui germene cristalin în partea de jos a incintei de creștere. Această abordare implică două probleme: 1) germenii trebuie obținuți într-o etapă anterioară a procesului de creștere (se pot folosi ca germeni bucăți din cristale crescute anterior în procese care folosesc autogerminearea); 2) pentru înlăturarea germenilor paraziți trebuie folosită retopirea parțială, dar acest proces este greu de controlat [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55]. O altă abordare se referă la forma incintei de creștere. Incinta de creștere folosită în mod curent are forma unei fiole cilindrice cu ambele capete conice. După ce se introduce în fiolă substanța din care se crește cristalul, aceasta este vidată. Forma conică a capătului de jos al fiolei are un rol esențial în inițierea solidificării și controlul creșterii ulterioare a cristalului.

Înălțimea zonei conice este importantă în determinarea calității cristalelor crescute. [K. Ramachandran, A. Raja, Arumugam, V. Mohankumar, M. S. Pandian, P. Ramasamy, "Growth and characterization of 4-methyl-3-nitrobenzoic acid (4M3N) single crystal by using vertical transparent Bridgman-Stockbarger method for NLO applications", Physica B-Condensed matter, 562, 82-93 (2019); DOI: 10.1016/j.physb.2019.03.014, K. Arunkumar, S. Kalainathan, "Synthesis, growth and characterization of organic nonlinear optical single crystal 1,3-bis(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (BMP) by vertical Bridgman technique", Optics and Laser Technology 89 (2017) 143-150. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.10.003>]. Datele de până acum indică obținerea unor cristale de o bună calitate, folosind un unghi la vârful conic al fiolei între 15° și 24°. Această condiție a fost folosită inițial pentru creșterea cristalelor din semiconductori anorganici [A. Arulchakkaravarthi, P. Santhanaraghavan, R. Perumalsamy, M. Schieber, "Crystal growth of Trans-stilbene by vertical Bridgman technique with modified growth vessels and its characterisation", J. Cryst. Growth 224, 89-94 (2001). [http://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00751-5](http://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00751-5)] și a fost apoi extinsă și la cristalele semiconductoare

Director General INCDEM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

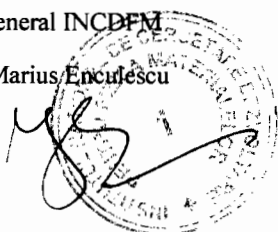
organice [T. Suthan, P. V. Dhanaraj, N. P. Rajesh, C. K. Mahadevan and G. Bhagavannarayan, "Growth and characterization of benzil single crystals using nanotranslation by the modified vertical Bridgman technique", CrystEngComm. 13, 4018-4024 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0CE00453G>, N. Balamurugan, A.Arulchakkaravarthi, P.Ramasamy, "Growth of 2,5-diphenyloxazole-doped naphthalene crystal by Bridgman method and its fluorescence studies", J. Cryst. Growth 310, 2115-2119 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.047>]. Alt tip de fiolă propus în literatura este fiola cu pereți dublii și vârf conic [M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, K. Ramamoorthy, C. Sanjeeviraja, P. Ramasamy, "Growth of organic single crystals by transparent vertical Bridgman technique and its characterization", Thin solid films, 477, 2-6 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.162>, R. Ramesh Babu, N. Balamurugan, N. Ijayan, R. Gopalakrishnan, G. Bhagavannarayana, P. Ramasamy, Studies on acenaphthene (C₁₂H₁₀) single crystals grown by vertical Bridgman technique, J. Cryst. Growth 285, 649-660 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.09.057>]. O altă metodă pentru selectarea germeului, menționată în literatură, prevede la vârful fiolei o zonă sferică care se continuă cu un tub capilar. Acțiunea combinată a zonei sferice și capilarului favorizează, după nucleație, selectarea direcției principale de creștere, direcțiile înclinate în raport cu aceasta fiind înlăturate, ele neajungând în zona principală a fiolei [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55]. Scoaterea din fiolă a cristalelor crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger este dificilă, deoarece adesea aderă la pereții acesteia. De aceea, pentru a evita contactul dintre topitură și pereții incintei, se folosește creuzetul. Acesta nu trebuie să aibă colțuri, muchii, deoarece ele pot acționa ca centrii de nucleație accidentală [N. Karl, "High purity organic molecular crystals" in Crystal growth, properties and application, Springer-Verlag, Berlin (1980), 48-55] și, ca urmare, procesul de germinare (nucleație) nu mai poate fi controlat. În plus, coeficienții de expansiune termică diferiți ai cristalului și materialului din care este confecționată fiola (sticlă) și expansiunea termică anizotropă ce caracterizează cristalele organice, pot duce la apariția în cristal a tensiunilor și a defectelor induse de tensiuni.

În contextul prezentat, această invenție oferă soluții pentru următoarele probleme tehnice asociate cu creșterea cristalelor organice: 1. *controlul regimului termic* (prin forma profilului termic în cuptor, valoarea gradientului termic la interfața de creștere și uniformitatea câmpului termic în cuptor); 2. *controlul procesului de cristalizare* (prin mecanismul de inițiere a cristalizării (nucleației) și selectarea direcției de creștere).

Prezenta invenție propune următoarele soluții pentru problemele tehnice menționate: 1) utilizarea unei configurații a sistemului de încălzire care să asigure un gradient termic abrupt la interfața solid-topitură, favorizând înlăturarea căldurii latente de solidificare în timpul creșterii cristalului; 2) selectarea configurației creuzetului și materialului din care este confecționat acesta.

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Principalele avantaje ale soluțiilor propuse de invenție, în comparație cu soluțiile anterioare, sunt:

- compensarea fenomenului de suprarăcire prin utilizarea unui sistem de încălzire simplu;
- compensarea efectului conductivității termice scăzute fără a utiliza sisteme de răcire suplimentare;
- evitarea apariției unor centruri de nucleație suplimentari, aleatorii (paraziți) fără a utiliza germeni pentru inițierea cristalizării.

Metodele pentru controlul procesului de cristalizare propuse de invenție privesc sistemul termic, cu efect asupra regimului termic, și creuzetul, cu efect asupra nucleației și cristalizării. Se urmărește propunerea unor soluții simple pentru sistemul termic și prietenoase pentru mediu prin recuperarea parțială sau totală a materialului creuzetului.

În continuare este prezentată pe larg invenția care descrie soluții pentru problemele menționate, în legătură cu Figurile 1-6 care reprezintă:

Figura 1: Cuptorul (partea superioară a instalației de creștere).

Figura 2: Termostatul și sistemul de control al nivelului lichidului de contact (partea inferioară a instalației de creștere).

Figura 3: Fiola din sticlă conținând creuzetul cu vârf metallic și galiu.

Figura 4: Creuzetul tip 1 (nedemontabil) cu vârful metallic.

Figura 5: Creuzetul tip 2 (demontabil) cu vârful metallic.

Figura 6: Felie din cristalul de meta-dinitrobenzen, crescut folosind soluțiile prezentate în invenție.

Metodele prezentate conform invenției prezintă avantajul că au la bază un sistem de încălzire simplu format din: 1) cuptorul cu o singură înfășurare cu pas variabil (înfășurare cu pasul mai mic spre ieșirea superioară a cuptorului, în zona caldă **1** și mai mare spre ieșirea inferioară a cuptorului, în zona rece **2**), prevăzut cu un sistem de control și reglaj de tip PID care menține constantă temperatura zonei calde **1**; 2) termostatul și sistemul de control al nivelului lichidului de contact care este alcătuit din: a) un balon de sticla **13** cu gât lung, un tub de sticla **12**, care este conectat la un sistem de tuburi care pătrund în cuptor și conține un lichid cu conductivitate termică mare determinând gradientul de temperatură necesar la interfața aer-topitură necesar pentru a compensa suprarăcirea, fiola coborând în acest lichid în timpul cristalizării; b) un termostat **16** cu baie de apă care asigură uniformizarea temperaturii lichidului din vasul **13**. De asemenea prin folosirea creuzetului **22** având o formă specială, care conține compusul organic pur sub formă de pulbere sau fibre, este favorizată inițierea cristalizării. Creuzetul, care poate fi de unică folosință sau reutilizabil, este realizat dintr-un material care evită aderența compușilor organici și este prevăzut cu un sistem, vârf metallic **24**, pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare.

Director General INCDEM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Creuzetul este introdus în fiola din sticlă închisă sub vid, din cauza reactivității compușilor organici la încălzire față de apa și oxigenul din aer.

Cuptorul sistemului de încălzire reprezentat schematic în Figura 1, a fost realizat pe un tub de sticlă 3 cu diametrul exterior de 24 mm, grosime a pereților de 2 mm și lungime de 211 mm, folosind bandă de kanthal cu lățimea de 0.8 mm, grosimea de 0,150 mm și $\rho=13 \Omega/\text{foot}$.

Pentru a asigura temperatura zonei calde a cuptorului (maxim 140 °C) este necesară o rezistență a înfășurării de 48 Ω corespunzând la 62 spire, cu un pas al înfășurării de 3 mm în zona superioară a cuptorului 1, având o lungime de 131 mm și cu un pas mai mare, de 5 mm, în zona inferioară a cuptorului 2, având o lungime de 80 mm. Tubul din sticlă cu înfășurarea 3 este introdus într-un al doilea tub de sticlă 4 cu diametrul exterior de 34 mm și cel interior de 30 mm. Cele două tuburi sunt imobilizate cu ajutorul unor inele din teflon 5 și 6 plasate la ambele capete, având profilul și înălțimea indicate în Figura 1.

Uniformizarea radială și longitudinală a câmpului termic în cuptor este obținută cu ajutorul a doi cilindri din metal (cupru) 7 și 8 cu diametrul exterior de 20 mm și cel interior de 14 mm, nedeplasabili, plasați în interiorul cuptorului, având următoarele lungimi: 7 cu lungimea de 120 mm este situat în zona superioară a cuptorului 1 (cu pas mic al înfășurării); 8 cu lungimea de 160 mm, mai mare decât lungimea zonei inferioare a cuptorului 2 (cu pas mare al înfășurării). Cei doi cilindri sunt separați printr-un inel de teflon, 9, cu grosimea de 2 mm. Cilindrul din cupru plasat în zona inferioară a cuptorului 8, iese din cuptor pe o lungime de 75 mm. Cuptorul se continuă cu un tub din teflon, 10 (înălțime 37 mm, diametru exterior 30 mm) care, la rândul său, se continuă cu un alt tub de silicon, 11 (lungime 100-160 mm, diametru interior 20 mm) care se sprijină pe placa superioară a termostatului 16. Tubul de silicon 11 face legătura dintre cuptor și tubul din sticlă 12 aflat în continuarea balonului de sticlă 13 din interiorul termostatului 16, așa cum este prezentat în Figura 2. Termostatul este umplut cu apă al cărei nivel este indicat în Figura 2. Balonul de sticlă 13, conține lichidul cu conductivitate termică mare (exemplu: ulei de transformator) necesar pentru a asigura gradientul termic abrupt la interfața solid-topitură și a compensa suprarăcirea.

Cuptorul este prevăzut cu trei orificii, care străpung atât cele două tuburi din sticlă 3 și 4, cât și pe cel interior superior din cupru 7, pentru introducerea radială a senzorului de temperatură, un termocuplu de reglaj conectat cu regulatorul de temperatură PID. Orificiile aflate la o distanță de 1,5 cm unul de celălalt sunt situate în zona superioară a cuptorului, imediat deasupra inelului de teflon 9 care separă cele două tuburi din cupru 7 și 8. Temperatura fixată la regulator este mai ridicată decât temperatura de topire a compusului organic folosit și corespunde temperaturii zonei calde a cuptorului 1. Capătul liber al cuptorului va fi acoperit cu o placă din Teflon, reducându-se astfel pierderile prin convecție. Cuptorul este prins de un suport vertical și se sprijină pe placa superioară a termostatului cu apă 16 a cărei temperatură este fixată la câteva zeci de °C (50-60 °C).

Director General INCDEM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Conform cu Figura 2, în baia termostatului este introdus un vas, balon de sticlă **13** (diametrul de 150 mm), cu gât lung, tub de sticlă **12** (diametrul de 20 mm), care intră în tubul de silicon **11** făcând legatura cu tubul inferior din cupru **8** din cuptor.

Conform invenției se propune folosirea, în locul a două lichide nemiscibile, a unui singur lichid, ulei de transformator caracterizat de o conductivitate termică mare, lichid care umple balonul de sticlă **13** și urcă pe tubul de sticlă atașat acestuia **12** și tubul de silicon **11** făcând legatura cu tubul de cupru **8** din interiorul cuptorului.

Nivelul lichidului este situat în dreptul inelului de teflon **9** care separă cele două tuburi din cupru **7** și **8** în cuptor, pentru a se obține un gradient abrupt de temperatură între stratul de aer aflat la o temperatură superioară celei de topire a compusului și uleiul de transformator aflat la o temperatură inferioară celei de solidificare a compusului, în momentul în care incinta de creștere intră în ulei. Balonul din sticlă **13** este prevăzut cu un tub de sticlă lateral, parțial înclinat și parțial drept **14**, cu cotele menționate în Figura 2, care iese din termostat permițând vizualizarea nivelului uleiului și are la capăt un rezervor **15** de forma unui cilindru din sticlă, cu cotele menționate în Figura 2. Rezervorul **15** este alimentat pentru a menține permanent nivelul dorit al uleiului în cuptor. Apa din baia termostatului **16** menținută la temperatură constantă, asigură uniformitatea termică a uleiului din balonul de sticlă **13**, determinând o răcire lentă a cristalului, evitându-se apariția unor defecte. Reprezentarea schematică a vasului conținând lichidul și a conexiunilor sale este prezentată în Figura 2.

Incinta de creștere este reprezentată de o fiolă din sticlă având o zonă de formă cilindrică **17** prevăzută cu capete de formă conică **18** și **19**, de vârful conurilor fiind fixat câte un cârlig din sticlă **20** și **21**, având cotele din Figura 3. Cârligul superior al fiolei **20** face legătura cu firul conectat la sistemul de deplasare. De cârligul inferior al fiolei **21** este atașată o piesă metalică cilindrică (greutate), dimensionată în funcție de greutatea fiolei, inclusiv masa de substanță din fiolă, pentru a compensa frecarea și a asigura uniformitatea vitezei de coborâre a fiolei în lichid. Piesa metalică are rol și în evacuarea căldurii latente de solidificare. Reprezentarea schematică a fiolei este prezentată în Figura 3. În incinta de creștere care este fiola, se introduce creuzetul **22** din Teflon, care conține compusul organic, care are o zonă cilindrică **23** și este prevăzut jos cu un capăt conic **24** și sus cu un capac **25**. Incinta este plasată în cuptor în zona caldă **1** și este menținută la o temperatură ridicată constantă, pentru câteva ore pentru a omogeniza topitura și a evita formarea de bule în timpul creșterii cristalului.

Pentru a stabili amplasarea corectă a fiolei în câmpul termic și a iniția nucleația, se trasează profilul termic în condiții cât mai apropiate de cele existente în cuptor în timpul cristalizării. Pentru trasarea profilului termic al cuptorului se folosește un tub din sticlă în care se introduce un termocuplu cromel-alumel în teacă ceramică, tubul din sticlă fiind susținut cu ajutorul unor cleme prinse de suportul care susține și cuptorul. Pe tubul din sticlă sunt marcate diviziuni din cm în cm. Pentru măsurarea temperaturii, termocuplul este conectat la un multimetru. Valorilor măsurate li se aplică corecția de temperatură pentru cameră.

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescǎ

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Operațiunea de trasare a profilului termic include următoarele etape: 1) se stabilește nivelul lichidului în tubul care pătrunde în interiorul cuptorului până la nivelul inelului de Teflon **9**, urmărind nivelul lichidului pe tubul din sticla lateral **14**; 2) se pornește termostatul **16** și se fixează temperatura apei și a uleiului din vas; 3) după atingerea acesteia, se pornește încălzirea cuptorului și se fixează temperatura zonei calde **1**; 4) după atingerea acesteia se trasează profilul termic al cuptorului prin coborârea din cm în cm a tubului din sticlă (care conține termocuplul) în interiorul cuptorului până la ieșirea inferioară a acestuia; se așteaptă 10 minute la fiecare citire pentru a se stabili temperatura.

Creuzetul **22** este folosit pentru a evita aderența la pereții fiolei, a controla forma interfeței solid-lichid, a asigura transferul termic fiolă-compus și a ușura scoaterea cristalului din incinta de creștere. Conform invenției sunt propuse 2 tipuri de creuzet: 1) tipul 1: creuzet din Teflon, piesă unică, nedemontabil, cu vârf metalic **24** și capac din Teflon **25**; 2) tipul 2: creuzet format din două piese din Teflon care se assemblează/dezasamblează și vârf metalic **24**.

Tipul 1 de creuzet, creuzetul nedemontabil, este prezentat în Figura 4. Corpul creuzetului **22** (Figura 4b) este confecționat din Teflon având un diametru exterior de 9 mm și un diametru interior de 7 mm. În interior, pe 60 mm din lungime are forma unui cilindru **26** fiind completat la capătul de jos de un con **27** cu înălțimea de 3 mm. Conul **27** se continuă cu două zone cilindrice **28** și **29**, având diametrul de respectiv 1 mm și 2 mm și înălțimea de respectiv 7 mm și 2 mm. Aceste două zone cilindrice **28** și **29** permit introducerea unui vârf conic din cupru (extractor de căldură) **24** (Figura 4c), cu corp conic **30** având înălțimea de 5 mm care se prelungește cu 2 tije cilindrice din cupru **31** și **32** având diametrul de respectiv 2 mm și 1 mm și lungimile corespunzătoare de 2 mm și 2 mm. Tijele sunt una în continuarea celeilalte și au un profil adecvat pentru a putea fi introduse în corpul de Teflon al creuzetului în zonele **28** și **29**, așa cum este reprezentat în Figura 4b și Figura 4c. Avantajele acestui tip de creuzet sunt următoarele: 1) împiedică aderența materialului organic la sticlă (materialele organice nu aderă la materialele de tipul Teflonului (PTFE) caracterizate de o antiaderență remarcabilă fără o pregătire prealabilă a suprafeței); 2) favorizează eliminarea căldurii latente de solidificare prin vârful metalic din cupru **24** cu conductivitate termică ridicată; 3) favorizează inițierea cristalizării și selectarea direcției de creștere în zona cilindrică îngustă **28** având diametrul de 1 mm și înălțimea de 5 mm [cum rezultă din Figura 4b și Figura 4c, fiind egală cu diferența dintre lungimea canalului creuzetului **28** (7 mm) și tija vârfului metalic **32** care intră în canal de 1 mm)].

Capacul din Teflon **25** reprezentat în Figura 4a are o zonă cilindrică **33** care se continuă cu o treaptă **34** cu înălțimea de 2 mm și diametrul de 10 mm, pentru a asigura stabilitatea creuzetului în fiolă și un orificiu circular **35** cu diametrul de 1 mm străpuns pe toată grosimea capacului pentru vidare. Prin acoperirea creuzetului este evitată pierderea de substanță. Corpul creuzetului **22** nu este recuperabil, fiind distrus la scoaterea cristalului. Se recuperează capacul **25** și vârful metalic **24**.

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Tipul 2 de creuzet, creuzetul demontabil este prezentat în Figura 5. Corpul creuzetului 22 este alcătuit din 2 piese confecționate din Teflon 36 și 37 cu lungimile totale de 72 mm respectiv 12 mm. Pe 67 mm din lungime, piesa 36 are în interior profilul unui cilindru 38, cu un diametru exterior de 9 mm și un diametru interior de 7 mm. Piesa 36, reprezentată în Figura 5a, are în partea superioară o margine ca un capac 39 cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 2 mm. Un orificiu cilindric 40 cu diametrul de 1 mm, care străpunge marginea 39 și pătrunde în piesa 36 pe o distanță de 5 mm, asigură evacuarea aerului și vidarea.

Această piesă cilindrică din Teflon 36 se assemblează cu o altă piesă tot din Teflon 37, prezentată în Figura 5b, cilindrică la exterior care are în interior profilul unui con 41 cu înălțimea de 3 mm și diametrul bazei de 7 mm. Acesta se continuă cu două prelungiri cilindrice 42 și 43, prima cu diametrul de 1 mm și lungimea de 7 mm, iar a doua cu diametrul de 2 mm și lungimea de 2 mm.

Treapta 44 cu înălțimea 2 mm și diametrul de 9 mm care înconjoară piesa cilindrică inferioară din Teflon 37 asigură stabilitatea creuzetului în fiolă. Cele două piese din Teflon 36 și 37 se îmbină perfect, conform Figurii 5a și Figurii 5b. Un vârf metalic, extractor de căldură 24, cu o zonă conică 30 având 2 prelungiri cilindrice 31 și 32, cu un profil adaptat perfect la profilul celor două zone cilindrice interioare 42 și 43 ale piesei inferioare din Teflon 37, conform Figurii 4c și Figurii 5b. Cristalul poate fi scos din creuzet fără a-l distruge prin dezamblarea celor două piese 36 și 37.

Principalul avantaj al creuzetului de tip 2 în comparație cu creuzetul de tip 1 este dat de faptul că este demontabil și reutilizabil.

În interiorul fiolei, între fiolă și creuzetul 22 este vid, ceea ce afectează transferul termic. Soluția propusă conform invenției pentru a asigura o conducție termică bună între cuptor, fiola din sticlă și creuzetul din Teflon, este introducerea a 1,6 g de galiu pur în jurul părții conice 30 a vârfului metalic 24 al creuzetului, indiferent de tipul de creuzet folosit (Tip 1 sau Tip 2). Galiu este un metal aflat în stare lichidă la 30 °C, caracterizat de o conductivitate termică ridicată, nivelul acestuia fiind marcat în Figura 3. Galiul nu se consumă, este recuperabil.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției. S-au crescut cristale dintr-un compus organic cu moleculă mică, un derivat aromatic substituit, meta-dinitrobenzenul, folosind metodele de control al cristalizării propuse conform invenției.

S-a folosit cuptorul prezentat în Figura 1 și termostatul și sistemul de control al nivelului lichidului de contact prezentat în Figura 2. Lichidul folosit pentru a asigura gradientul de temperatură la interfața de creștere a fost uleiul de transformator. Având în vedere că temperatura de topire a meta-dinitrobenzenului este 90 °C, temperatura zonei calde 1 a fost stabilită la 110 °C. Temperatura băii termostate 16 a fost fixată la 50 °C. Compusul cu moleculă mică, meta-dinitrobenzen pur a fost introdus în creuzetul 22.

Director General INCDEM

Dr. Ionuț-Marius Enoplescu

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Au fost efectuate experimentări de cristalizare folosind atât creuzet nedemontabil (tip 1), conform Figurii 4 cât și demontabil (tip 2), conform Figurii 5.

Cu ajutorul vasului cilindric **15** a fost asigurat un nivel al uleiului de transformator situat în dreptul inelului de Teflon **9**. Fiola din sticlă conținând creuzetul **22** și galiu pur, conform Figurii 3, a fost plasată în zona caldă **1** și menținută la temperatura de 110 °C de 3 ore, pentru omogenizare. Apoi fiola a fost deplasată în zona inelului de Teflon **9** care separă zona caldă **1** de zona rece **2**, astfel încât locul unde începe nucleația, zona îngustă **28** la creuzetul nedemontabil și **42** la creuzetul demontabil, să fie la interfața aer-ulei de transformator, unde gradientul la interfață stabilit este de 25 °C/cm. Înlăturarea căldurii latente de solidificare se realizează prin intermediul vârfului metalic **24**.

După un interval de 1 h, determinat prin încercări experimentale, începe deplasarea fiolei în cuptor. Aceasta este coborâtă în uleiul de transformator cu o viteză de 1 mm/h. Odată cu coborârea fiolei în cuptor, frontul de cristalizare se deplasează în sus, un volum din ce în ce mai mare de topitură fiind solidificat. Pe măsură ce fiola iese din cuptor și intră în tubul din sticlă **12** cuplat la balonul **13** aflat la temperatura de 50 °C, are loc răcirea lentă a cristalului. Fiola este tăiată și creuzetul **22** este scos din fiolă. Se îndepărtează vârful metalic **24**. Apoi cristalul este scos din creuzet fie prin tăierea lui în cazul creuzetului nedemontabil tip 1 fie prin dezamblarea creuzetului în cazul creuzetului demontabil tip 2. Se obține un cristal cu lungimea de 3,5 cm.

Cristalul a fost tăiat cu mașina cu fir de wolfram în felii ca cele prezentate în Figura 6, având o grosime cuprinsă între 1,5 și 2 mm. Suprafața acestora a fost prelucrată prin șlefuire pe fetru folosind un amestec din etilenglicol și oxid de aluminiu cu granulație de 0.5 μm.

Soluțiile revendicate au fost aplicate într-o instalație de laborator pentru a crește cristale dintr-un compus organic cu moleculă mică, meta-dinitrobenzenul. Aceste soluții pot fi folosite pentru creșterea cristalelor organice cu aplicații optice neliniare și electro-optice în instalații care funcționează în regim industrial.

Director General INCDEM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Revendicări:

1. Sistem termic pentru asigurarea transferului termic cuptor-incintă de creștere și generarea unui gradient termic abrupt la interfața de creștere cu scopul de a compensa suprarăcirea și a iniția cristalizarea prin metoda Bridgman-Stockbarger, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că este alcătuit dintr-un cuptor cu două zone termice (1) și (2) conținând două tuburi interioare metalice din cupru (7) și (8) separate de un inel din Teflon (9) pentru uniformizarea câmpului termic, conform Figurii 1, și un termostat (16) cu sistemul de control al nivelului lichidului de contact format dintr-un balon din sticlă (13) prelungit cu un tub din sticlă (14) conectat la tubul de silicon (11) care face legătura cu tubul din cupru (8) din interiorul cuptorului, conținând ulei de transformator caracterizat de o conductivitate termică mare având nivelul în dreptul inelului de Teflon (9) pentru a asigura gradientul termic abrupt la interfața aer-lichid, o baie termostată (16) cu apă pentru a încălzi uniform lichidul din balonul din sticlă (13), și un cilindru din sticlă (15) cuplat cu brațul lateral (14) al balonului de sticlă (13) pentru a menține constant nivelul lichidului, conform Figurii 2.

2. Creuzet (22) nedemontabil pentru inițierea și controlul cristalizării prin metoda Bridgman-Stockbarger, incluzând forma și materialul conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că este alcătuit dintr-o singură piesă (22), conform Figurii 4b, confecționată din Teflon având o zonă cilindrică (26), un capăt conic (27) prevăzut cu două canale cilindrice (28) și (29), unul în continuarea celuilalt, în care se introduce vârful metalic (24), conform Figurii 4c, pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare și inițierea germinării cristalului și un capac din Teflon (25) pentru a evita pierderea de substanță, conform Figurii 4a, prevăzut cu orificiu pentru vidare (35) și cu zona conică a vârfului metalic (30) înconjurată de galiu lichid pentru a asigura transferul termic cuptor-fiolă-creuzet, capacul din Teflon (25) vârful metalic (24) și galiul fiind recuperabile.

3. Creuzet (22) demontabil pentru inițierea și controlul cristalizării prin metoda Bridgman-Stockbarger, incluzând forma și materialul, conform revendicării 3, caracterizat prin aceea că este alcătuit din două piese componente (36) și (37) care se assemblează/dezasamblează, o piesă din Teflon (36) având o zonă de formă cilindrică (38), conform Figurii 5a, cu capac incorporat (39) pentru a evita pierderea de substanță și prevăzută cu un orificiu (40) pentru vidare, și o a doua piesă tot din Teflon (37), cu o zonă cu profil conic în interior (41), conform Figurii 5b, având două prelungiri cilindrice, una în continuarea celeilalte (42) și (43) în care se introduce vârful metalic (24) pentru înlăturarea căldurii latente de solidificare și inițierea germinării cristalului, având o zonă conică (30), conform Figurii 4c, înconjurată de galiu lichid, pentru a asigura transferul termic cuptor-fiolă-creuzet, cele două piese din Teflon (36) și (37), vârful metalic (24) și galiul fiind recuperabile.

Director General INCDFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu

Dr. Anca-Ioana Stănculescu

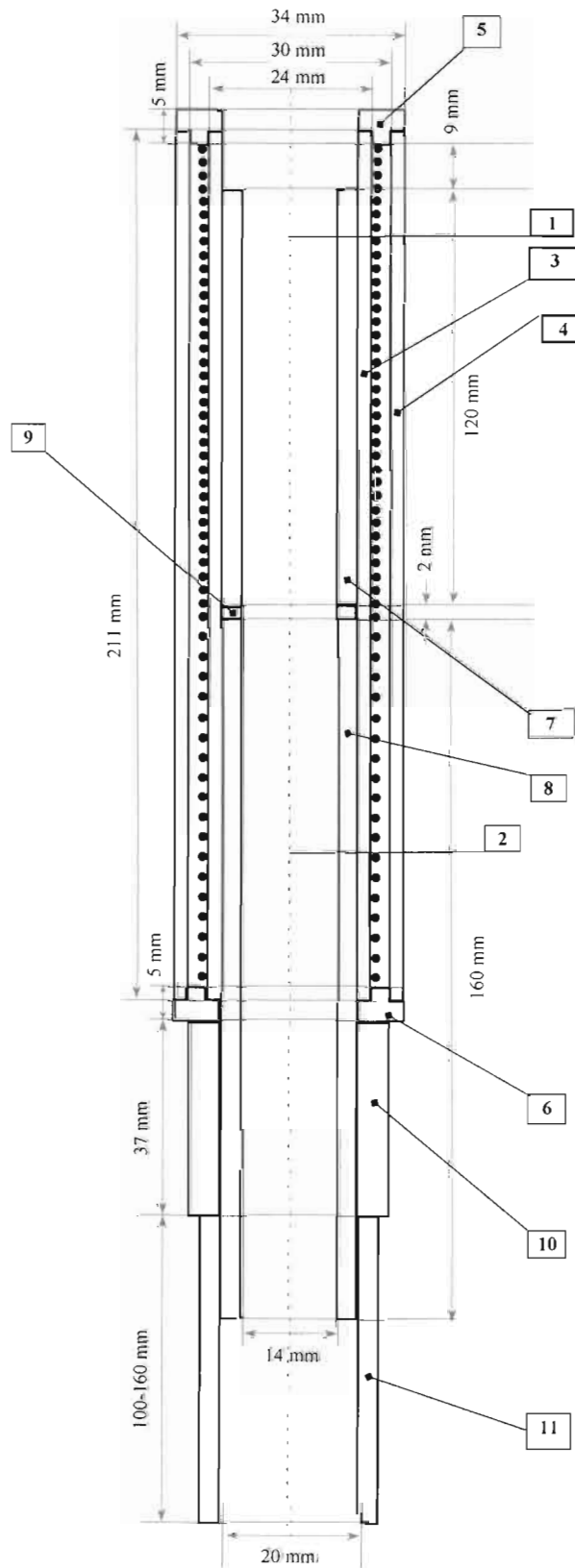


Figura 1: Cuptorul

Director General INDCFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

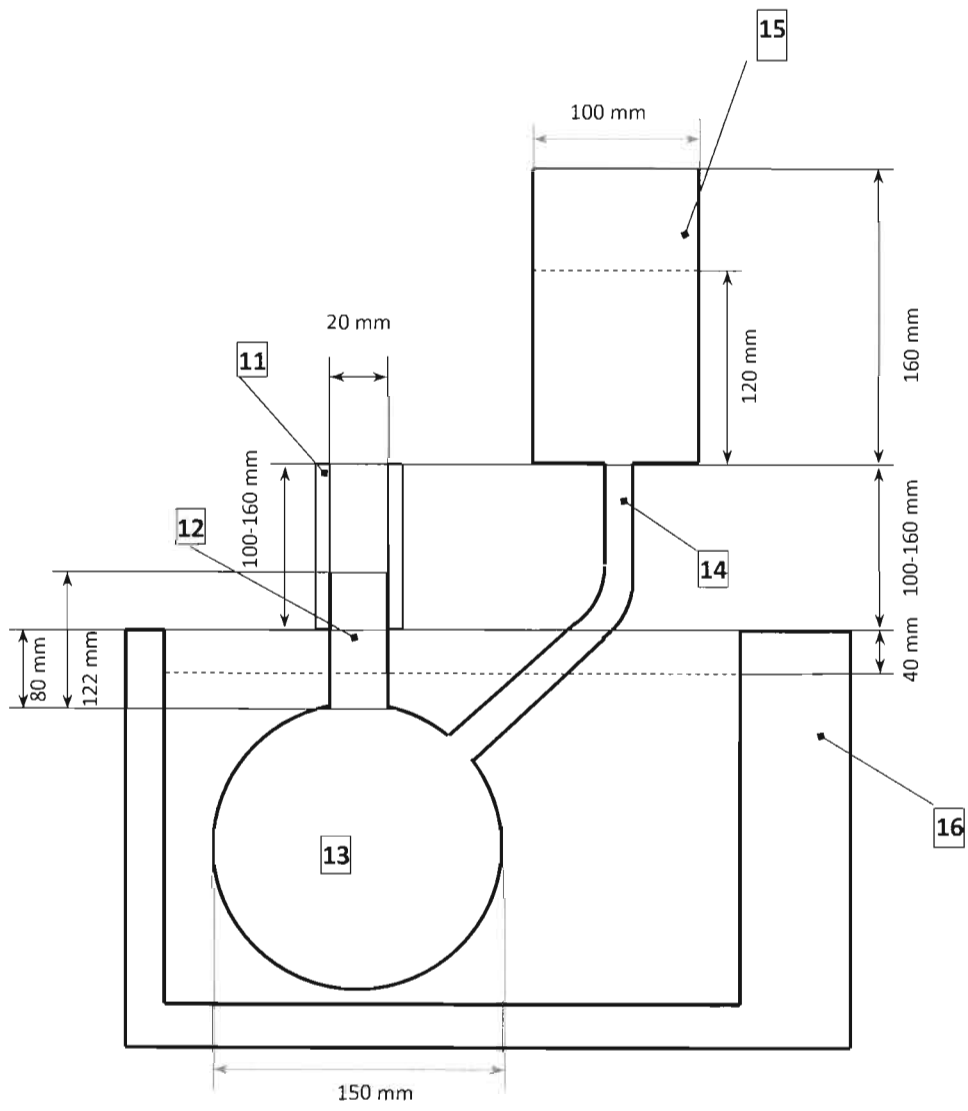


Figura 2: Termostatul și sistemul de control al nivelului lichidului de contact

Director General INDCFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

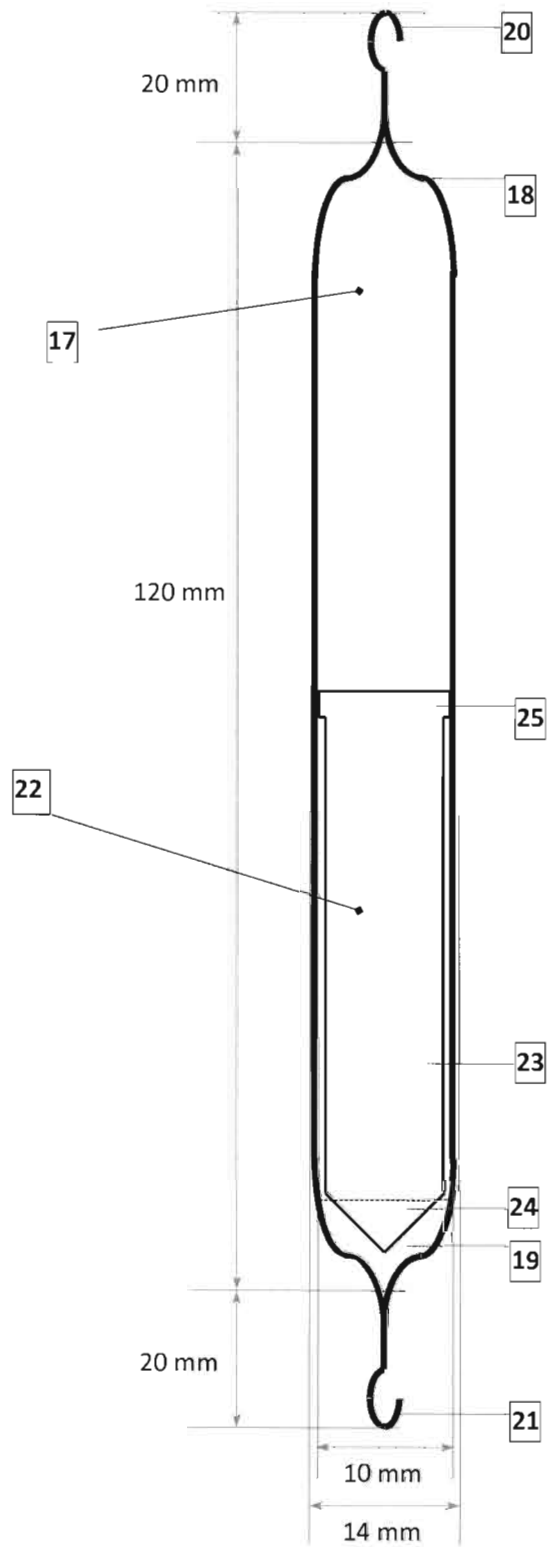


Figura 3: Fiola de sticlă

Director General INDCFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

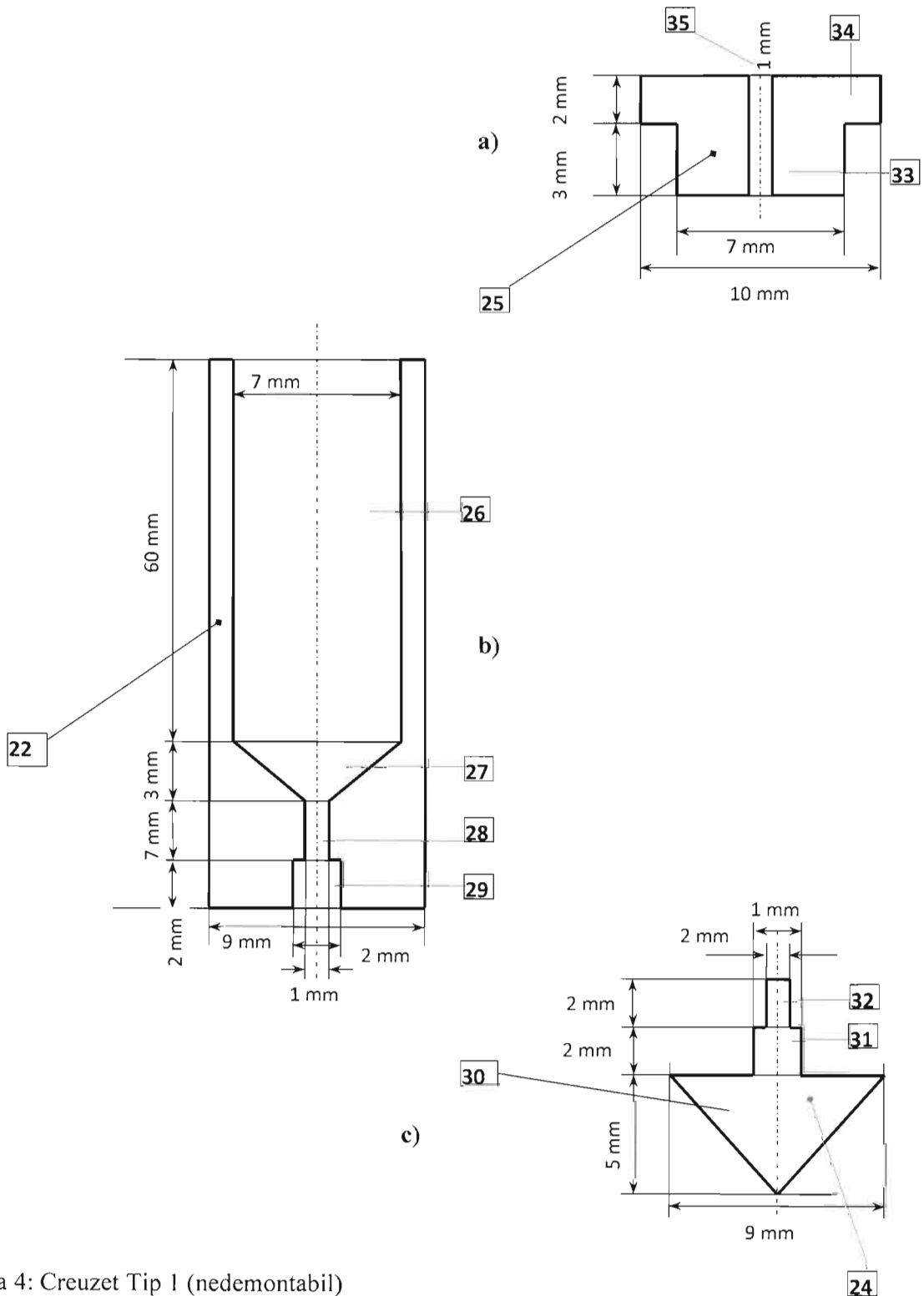


Figura 4: Creuzet Tip 1 (nedemontabil)

Director General INDCFM

Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

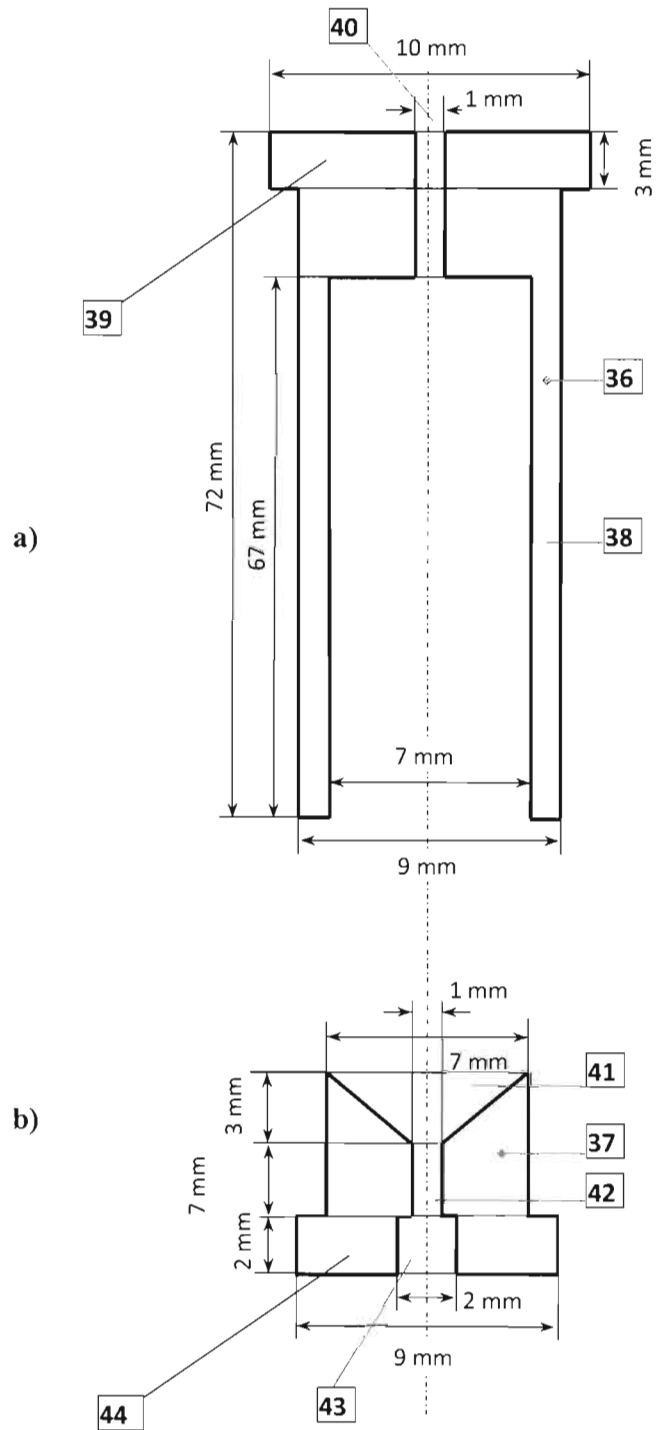


Figura 5: Creuzet Tip 2 (demontabil)

Director General INDCFM
Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

A handwritten signature in black ink.



Figura 6: Felie din cristalul de meta-dinitrobenzen crescut folosind soluțiile propuse de invenție.

Director General INCDFM
Dr. Ionuț-Marius Enculescu



Dr. Anca-Ioana Stănculescu

Handwritten signature of Dr. Anca-Ioana Stănculescu in black ink.