

**ВЫРАЩИВАНИЕ PbTiO<sub>3</sub> ИЗ РАСТВОРА**

Д.А. Винник, О.С. Колодкина, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук

**GROWING THE PbTiO<sub>3</sub> FROM A SOLUTION**

D.A. Vinnik, O.S. Kolodkina, D.A. Zherebtsov, V.V. Dyachuk

Описана серия экспериментов по получению монокристаллического титаната свинца методом спонтанной кристаллизации из флюса. Полученные кристаллы могут быть использованы в качестве затравочных для выращивания как чистых, так и легированных объемных монокристаллов титаната свинца методами Киропулоса и Чохральского.

*Ключевые слова:* выращивание пьезокристаллов, титанат свинца, метод спонтанной кристаллизации.

The paper describes a series of experiments to obtain single crystals of lead titanate by spontaneous crystallization from a flux. The crystals obtained can be used as a seed for cultivation of both pure and doped bulk single crystals of lead titanate by Czochralski and Kyropoulos methods.

*Keywords:* growth of piezocrystals, lead titanate, method of spontaneous crystallization.

**Введение**

Исследование пьезоэлектрического эффекта является актуальным в рамках атомной теории кристаллической решетки. Современными учеными разработана теория пьезоэффекта, связывающая деформации и механические напряжения с электрическим полем и поляризацией в кристаллах. Установлена система параметров, определяющих эффективность кристалла как пьезоэлектрика.

Монокристаллы титаната свинца имеют тетрагональную искаженную решетку ( $a = 0,3904$  нм,  $c = 0,4150$  нм, пространственная группа  $R4/mmm$ ). При повышении температуры параметр  $a$  увеличивается, а параметр  $c$  уменьшается. При температуре Кюри ( $493$  °С)  $PbTiO_3$  переходит в кубическую модификацию типа перовскита (пространственная группа  $Rm3m$ ); выше  $400$  °С наблюдается полисинтетическое двойникование (образование областей с различной ориентацией кристалла) с образованием сегнетоэлектрических доменов шириной  $0,1-10$  мкм; около  $500$  °С домены исчезают. Титанат свинца является сегнетоэлектриком. Показатель преломления  $n_{d}^{20} = 2,65-2,71$ . Двухлучепреломление происходит при  $400$  °С и  $\lambda = 589,6$  нм. В ИК-спектре полосы поглощения –  $590$  и  $420$  см<sup>-1</sup> [1]. Коэффициент электромеханической связи  $K = 4-5$  %,  $\rho = 10^{12}-5 \cdot 10^{13}$  Ом·см. Значение спонтанной поляризации при комнатной температуре –  $0,75$  Кл/м<sup>2</sup>. Не растворим в воде, растворим в горячей концентрированной  $H_2SO_4$  [2].

Титанат свинца применяется при изготовлении элементов акустоэлектронных (как преобразователи электрической энергии в акустическую и наоборот), оптоэлектронных (элементы оптиче-

ской связи) и запоминающих устройств, а также в технике СВЧ и дефектоскопии.

**Экспериментальная часть**

Выращивание монокристаллов вели в платиновом тигле объемом  $40$  мл в фехральной печи на воздухе из раствора методом спонтанной кристаллизации (рис. 1). Для регулирования температуры использовали прецизионный ПИД-регулятор РИФ-101, термодару ПР-30/6. Охлаждение вели со скоростью  $4$  °С/ч до температуры  $800$  °С.

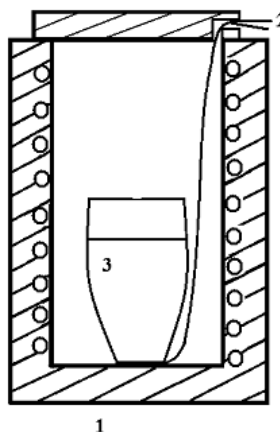
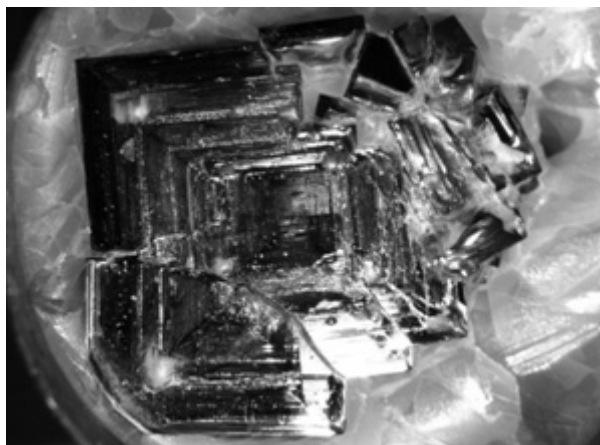


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов из раствора на воздухе: 1 – кристаллизационная печь; 2 – термодару ПР-30/6; 3 – тигель с расплавом

На основе анализа литературных данных было установлено, что оптимальным растворителем является смесь оксидов свинца и бора [3]. Добавление последнего уменьшает скорость испарения  $PbO$ , что обеспечивает более стабильное кристаллообразование титаната свинца в растворе.

Состав растворителя, мас. %:  $PbO - 71,4286$ ,  $B_2O_3 - 28,5714$ . Состав кристалла, мас. %:  $PbO - 74$ ,



а)



б)

Рис. 2. Снимок полученных кристаллов  $\text{PbTiO}_3$  (оптический микроскоп):  
а – кристалл в затвердевшем растворителе; б – отдельный образец полученного кристалла

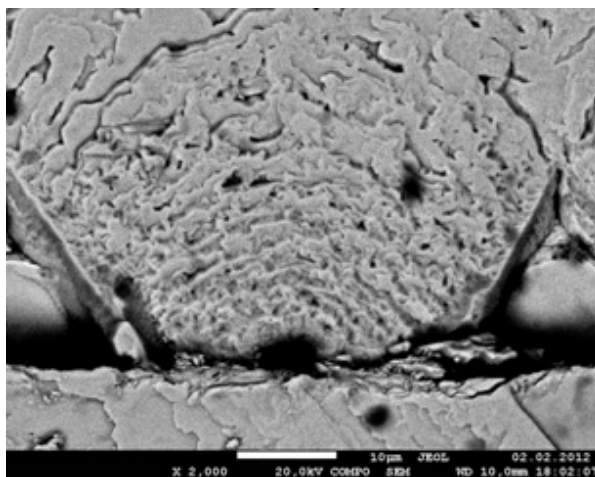
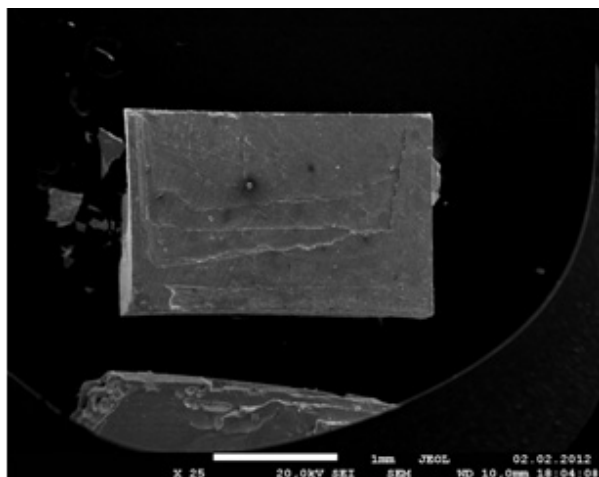


Рис. 3. Образцы кристаллов  $\text{PbTiO}_3$

Состав монокристаллов  $\text{PbTiO}_3$

Спектр	O	Ti	Fe	Pb
Спектр 1	74,52	13,24	1,69	10,55
Спектр 2	72,45	13,9	0,69	12,97
Спектр 3	75,6	12,48	1,88	10,04
Спектр 4	78,82	11,29	2,65	7,24
Спектр 5	74,61	13,7	1,84	9,85
Среднее, ат. %	75,2	12,92	1,75	10,13

$\text{TiO}_2$  – 26. Состав шихты, мас. %:  $\text{PbO}$  – 86,6112,  $\text{TiO}_2$  – 7,1542,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 6,2347. Исходные компоненты имели квалификацию ОСЧ.

Для отделения кристаллов от остатков раствора тигель кипятили в разбавленной  $\text{HNO}_3$ . Полученные после кипячения образцы были изучены с помощью оптического микроскопа (рис. 2).

Результаты и их обсуждение

Полученные монокристаллы имели размеры до 5–7 мм, цвет от темно- до светло-желтого и слоистую структуру. Состав полученных монокристаллов  $\text{PbTiO}_3$  определяли с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-7001F (рис. 3).

В таблице представлен состав монокристаллов  $\text{PbTiO}_3$ . Образцы содержат примеси в виде соединений железа, что, вероятно, связано с примесями в исходных компонентах.

Для аттестации полученных кристаллов был также проведен рентгеноструктурный анализ. Дифрактограмма представлена на рис. 4.

Набор рефлексов, полученных от порошкового образца, идентифицирован и отвечает гексагональной кристаллической решетке с параметрами  $a = 3,8985$  нм,  $c = 4,1533$  нм, что коррелирует с литературными данными  $\text{PbTiO}_3$  ( $a = 3,90000$  нм,  $c = 4,15000$  нм) [3].

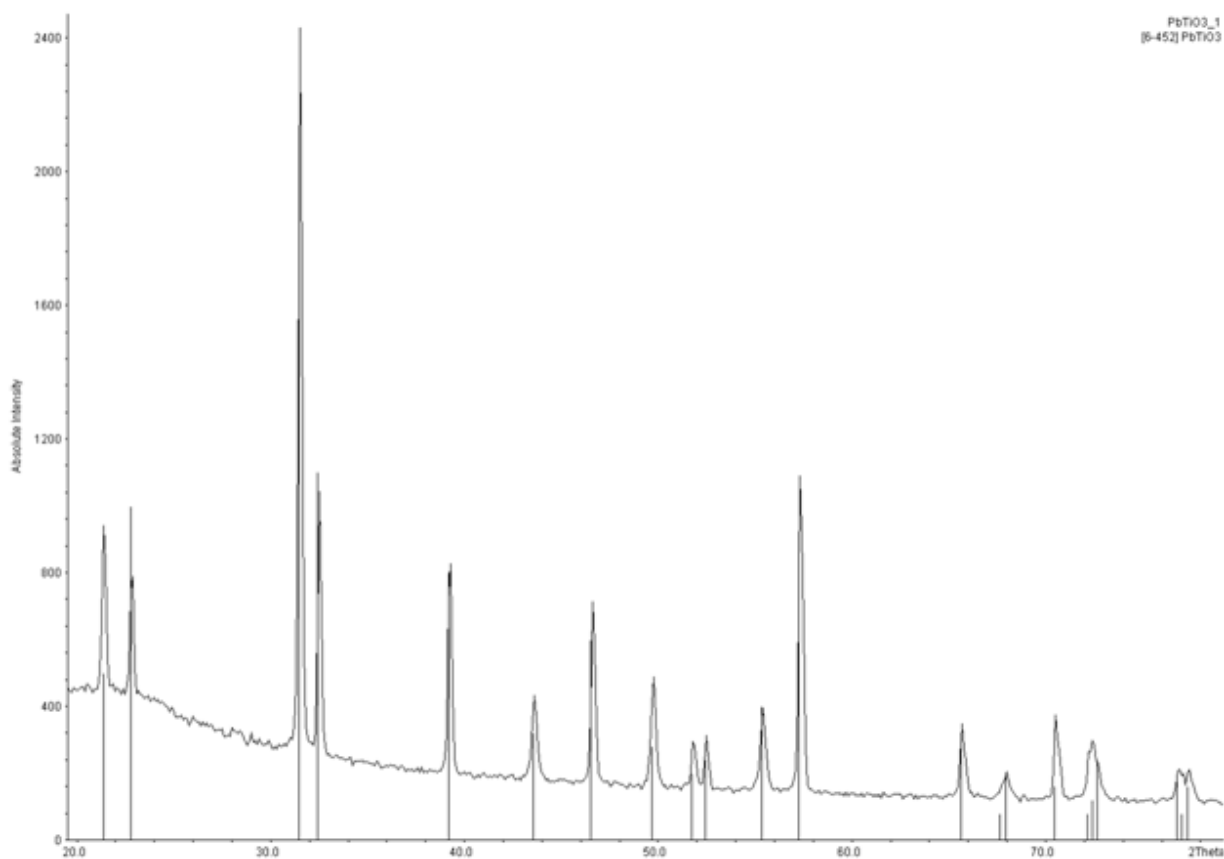


Рис. 4. Дифрактограмма титаната свинца

#### Заключение

В результате проведенной серии экспериментов установлено, что используемый состав растворителя обеспечивает кристаллообразование титаната свинца. Однако для обеспечения качественного роста кристаллов необходимо в 2–4 раза снизить скорость охлаждения. Это обеспечит более равновесные условия для кристаллизации, тем самым исключит появление ячеистой структуры роста.

#### Литература

1. Гармаи, В.М. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / В.М. Гармаи, А.А. Жашков // *Хим. энцикл.* – М.: Большая рос. энцикл., 1995. – Т. 4. – 239 с.
2. *Химический энциклопедический словарь* / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Совет. энцикл., 1983. – 519 с.
3. Ташмапольский, Ю.Ю. О выращивании и некоторых структурных исследованиях монокристаллов  $PbTiO_3$  / Ю.Ю. Ташмапольский // *Кристаллография. Неорган. материалы.* – 1966. – № 4. – С. 707–711.

Поступила в редакцию 19 июля 2012 г.