

ВЫРАЩИВАНИЕ PbTiO_3 ИЗ РАСТВОРА

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

GROWING THE PbTiO_3 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^{-1} [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/м². 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 фехрелевой печи на воздухе из раствора методом спонтанной кристаллизации (рис. 1). Для регулирования температуры использовали прецизионный ПИД-регулятор РИФ-101, термopару ПР-30/6. Охлаждение вели со скоростью 4 °С/ч до температуры 800 °С.

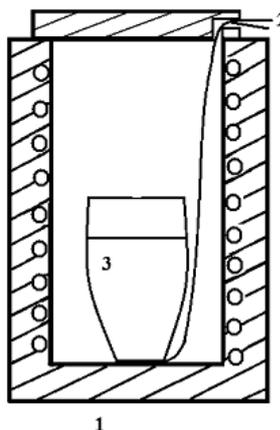
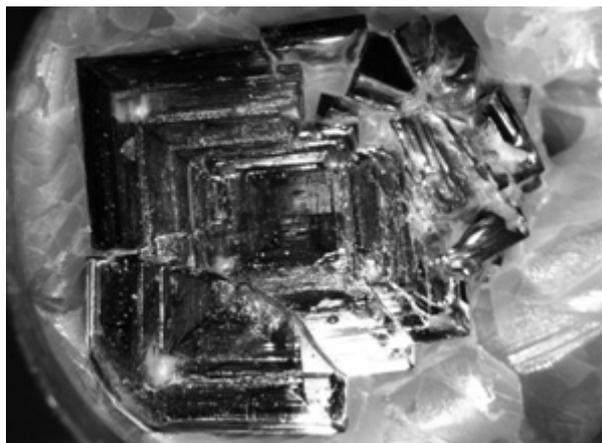


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов из раствора на воздухе: 1 – кристаллизационная печь; 2 – термopара ПР-30/6; 3 – тигель с расплавом

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 PbTiO_3 (оптический микроскоп): а – кристалл в затвердевшем растворителе; б – отдельный образец полученного кристалла

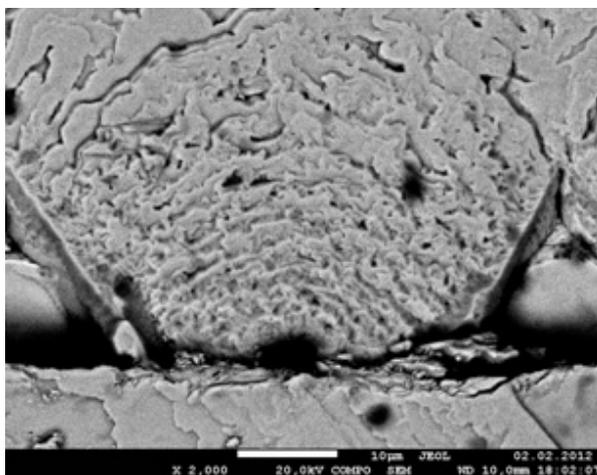
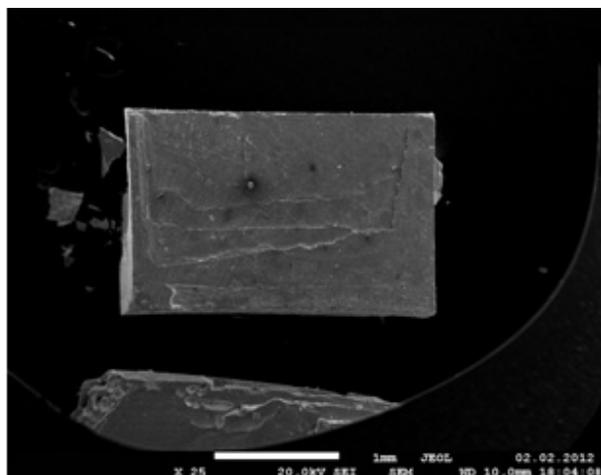


Рис. 3. Образцы кристаллов PbTiO_3

Состав монокристаллов 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

TiO_2 – 26. Состав шихты, мас. %: PbO – 86,6112, TiO_2 – 7,1542, V_2O_5 – 6,2347. Исходные компоненты имели квалификацию ОСЧ.

Для отделения кристаллов от остатков раствора тигель кипятили в разбавленной 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 PbTiO_3 определяли с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-7001F (рис. 3).

В таблице представлен состав монокристаллов 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 PbTiO_3 ($a = 3,90000$ нм, $c = 4,15000$ нм) [3].

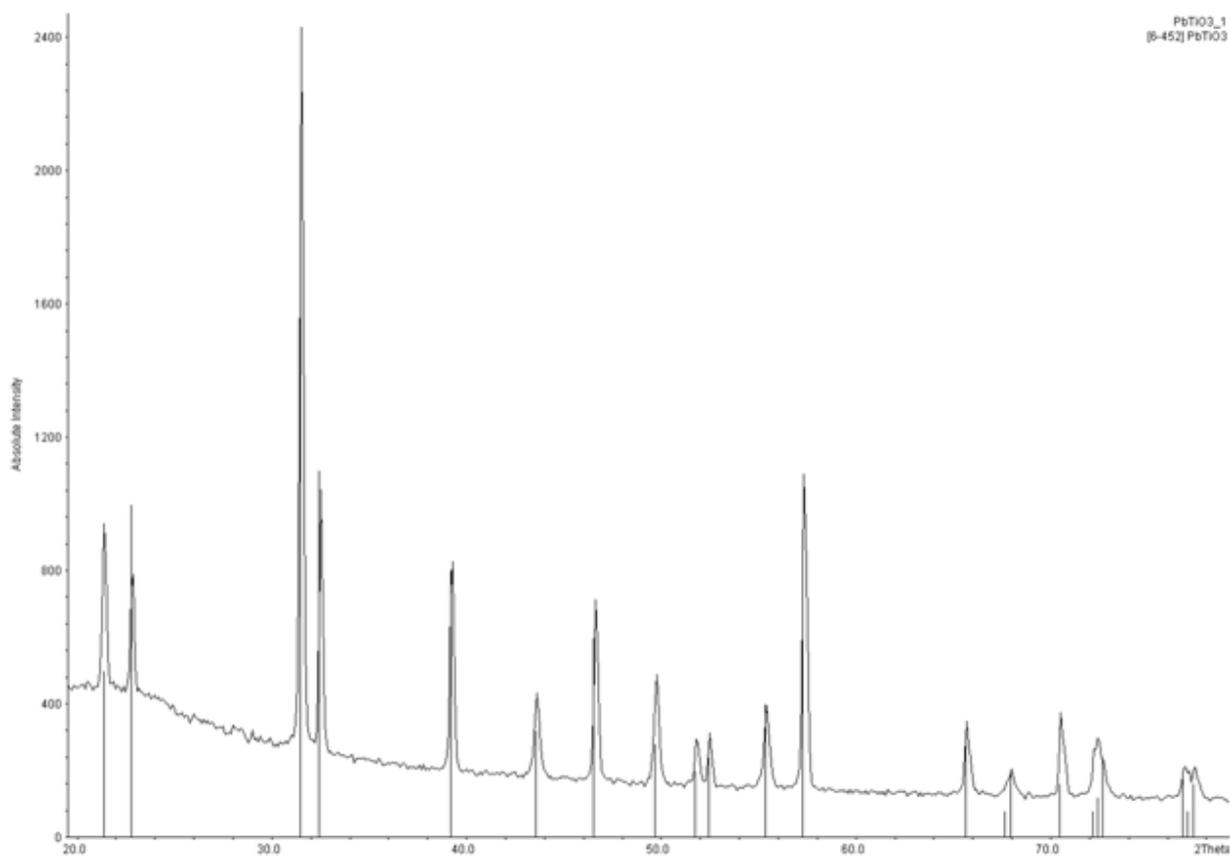


Рис. 4. Дифрактограмма титаната свинца

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.