

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

Мясоедов А. В., Сушинская А. А.

*Витебский государственный технологический университет
Витебск, Республика Беларусь*

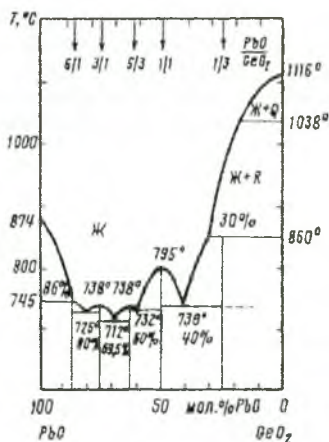
Статья посвящена получению кристаллов германата свинца, изучению дефектов, возникающих при их выращивании. Определены оптимальные условия для выращивания. Исследованы факторы, приводящие к возникновению различных дефектов в выращиваемых кристаллах. Предложено устройство, позволяющее получать более однородные и совершенные кристаллы.

Введение

Германат свинца является уникальным сегнетоэлектрическим материалом, обладающим интересными, с научной и практической точек зрения, свойствами. Поэтому кристаллы германата свинца стали объектом многочисленных исследований, выполненных в последние годы различными авторами. В результате были получены значительные сведения о структуре и свойствах этих сегнетоэлектрических кристаллов.

В кристаллах германата свинца происходит обратимый фазовый переход II рода из электрически полярной в неполярную высокотемпературную фазу. Сегнето-электрическая точка Кюри равна 177 °С. В области 20–177 °С в кристаллах были зафиксированы петли диэлектрического гистерезиса с параметрами при комнатной температуре, соответствующим величинам спонтанной поляризации $P_S = 4,6$ мкКл/см² и коэрцитивного поля $E_C = 16,0$ кВ/см. Переполяризация кристаллов подчиняется ряду закономерностей, установленных ранее для других сегнетоэлектриков. Наблюдается формовка

петель диэлектрического гистерезиса. При импульсной переполяризации имеет место характерная для всех сегнетоэлектриков экспоненциальная зависимость, наблюдается также явление усталости. Зарегистрирована люминесценция кристаллов. Германат свинца является одноосным сегнетоэлектриком, поэтому у него возможны лишь 180° домены. Доменная структура наблюдается в поляризационном микроскопе из-за различия в знаках оптической активности доменов с разными направлениями P_S . Кристаллы германата свинца имеют сравнительно большую величину пироэлектрического коэффициента $\gamma = 0,95 \cdot 10^{-8}$ Кл/см².



1. Фазовая диаграмма. Диаграмма состояний системы PbO–GeO₂ изучалась рядом исследователей [1–3]. Результаты этих работ существенно различаются между собой по числу и составу промежуточных соединений, по координатам невариантных точек.

Согласно Сперанской [1], в системе образуется пять промежуточных соединений с отношениями в них числа молекул PbO к числу молекул GeO_2 , равными $6/1$, $3/1$, $5/3$, $1/1$ и $1/3$. В последующих работах [2, 3] образования соединения $6/1$ зафиксировано не было; вместо соединений составов $3/1$, $5/3$ и $1/3$ приводились соединения составов $4/1$, $3/2$ и $1/4$.

Суммируя данные этих работ, посвященных изучению фазовых равновесий в системе $PbO-GeO_2$, можно констатировать следующее. Соединения составов $1/4$, $1/3$, $1/1$, $5/3$, $3/1$ и $5/1$ в настоящее время можно считать надежно установленным фактом. Указанные соединения получены в виде монокристаллов.

2. Получение кристаллов германата свинца. Монокристаллы германата свинца $Pb_3Ge_2O_{11}$ тригонального габитуса – оптически прозрачные, размерами до нескольких сантиметров – были выращены из расплава методами Чохральского, Бриджмена, спонтанной кристаллизации. Нами в выращивании монокристаллов методом Чохральского в качестве исходных веществ использовались: окись свинца (II) красной модификации марки ОСЧ 5-3 PbO ТУ 6-09-4742-79, двуокись германия (IV) для оптического стекловарения марки ОСЧ 9-2 GeO_2 ТУ 48-0415-95-78.

Известны две полиморфные формы кристаллов окиси свинца: желтая (ромбическая – $R-PbO$) и красная (тетрагональная – $T-PbO$) [4]. При комнатной температуре термодинамически стабильной формой PbO является ее красная форма. Однако при комнатной температуре в сравнительно устойчивом метастабильном состоянии может неопределенно долго существовать и желтая форма окиси свинца. Переход $T \rightarrow R$ PbO происходит при ~ 500 °С.

Двуокись германия может быть кристаллической и аморфной (стеклообразной) [5]. В кристаллическом состоянии GeO_2 существует в виде тригональной (кварцеподобной – $Q-GeO_2$) и тетрагональной (рутилоподобной – $R-GeO_2$) модификаций. Низкотемпературной, термодинамически устойчивой в нормальных условиях является рутилоподобная форма GeO_2 . Однако ввиду чрезвычайной замедленности превращений $Q \leftrightarrow R-GeO_2$ в нормальных условиях при охлаждении $Q-GeO_2$ практически не переходит в $R-GeO_2$. Значительное количество $R-GeO_2$ можно получить, лишь используя совместные действия высоких давлений и температуры, катализаторов. Двуокись германия, полученная из соединений германия, обычно представляет собой аморфную или кварцеподобную модификации или их смесь. Переход $R \rightarrow Q$ GeO_2 происходит при 980 °С с эндотермическим эффектом.

3. Исследование дефектов при выращивании кристаллов. Кристаллизация из расплава сопровождается рядом физических и химических процессов, среди которых можно выделить наиболее важные процессы, влияющие на состав расплава. Это – термическая диссоциация исходного вещества, его химическое взаимодействие с окружающей средой и испарение продуктов диссоциации и примесей, а также процессы на фронте кристаллизации, определяющие кинетику фазового перехода, и процессы теплотереноса, определяющие распределение температуры в кристалле и расплаве.

Во многих случаях кристаллы растут из расплава по механизму нормального роста. При этом скорость роста не зависит от направления, а переохлаждение на фронте кристаллизации чрезвычайно мало. В результате фронт имеет округлую форму и практически совпадает с изотермической поверхностью, имеющей температуру плавления.

Термическая диссоциация вещества, а также химические реакции в расплаве могут приводить к нарушению его стехиометрического состава, что способствует возникновению в кристалле включений, зон роста, границ блоков, дислокаций и других дефектов. Интенсивность этих реакций определяется температурно-временными режимами, оптимальные характеристики которых могут быть определены по диаграммам

состояния основных компонентов кристаллизуемого вещества. При этом учитывается наличие прочных соединений, областей устойчивости твердых растворов, наличие фазовых переходов, вероятный сдвиг состава из-за испарения и др.

Из-за термической диссоциации окиси свинца происходит обеднение расплава этой окисью и, как следствие, образование другого соединения – $PbO-GeO_2$, соседствующего на диаграмме состояния с германатом свинца. В результате нарушения стехиометрии расплава наряду с $Pb_5Ge_3O_{11}$ в кристаллах происходило образование вторичных фаз $\alpha-PbGeO_3$, (газовых пузырей, металлических частиц Pb или Pt). Качество кристаллов резко ухудшалось, происходило их помутнение, появление в них трещин и двойников [7].

Чтобы избежать этих недостатков, исходные компоненты смеси перед плавлением тщательно перемешивались, обеспечивалась однородность нагрева расплава по объему тигля, данный расплав использовался только один раз. Во избежание потерь PbO из расплава, его температура не превышала $800^\circ C$.

Сначала окись свинца была прокалена в течение 8 часов при температуре $550^\circ C$, для того чтобы вывести воду и монооксид углерода. Исходный материал приготавливался смешиванием окиси свинца PbO и двуокиси германия GeO_2 в соотношении 5:3 [смесь $xPbO \cdot (1-x)GeO_2$, где $x = 0,625$] в этиловом спирте в течение 2 часов [8]. Полученный материал был синтезирован при $650^\circ C$ в платиновом тигле в течение 15 часов.

Характерным типом ростовых дефектов для кристаллов германата свинца, выращенных из расплавов, являлась их оптическая неоднородность в виде полос, повторяющих форму фронта кристаллизации. Причиной появления слоевой неоднородности $\alpha-Pb_5Ge_3O_{11}$, согласно [6], являются небольшие флуктуации температуры на фронте кристаллизации.

Монокристаллы $Pb_5Ge_3O_{11}$ вытягивались в направлении [001]. Выращенные кристаллы имели 6 хорошо развитых граней: (010), (110), и (100). Все кристаллы были прозрачными, достигали в длину 8–10 и в поперечнике 1 см. Окраска кристаллов изменялась в зависимости от условий выращивания от светло-желтой до темно-коричневой. Характерными формами роста кристаллов являются грани [0001] и [1010].

При выращивании оптически совершенных кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ соблюдались следующие технологические условия: исходные компоненты смеси $0,625PbO \cdot 0,375GeO_2$ перед плавлением смеси тщательно перемешивались в растворе этилового спирта в течение двух часов; во время выращивания обеспечивалась однородность нагрева расплава по объему тигля (для этого устанавливались дополнительные тепловые экраны); во избежание потерь PbO из расплава его температура не превышала $800^\circ C$; скорость вытягивания составляла 3 мм/час, скорость вращения – 50 об/мин., температурный градиент – $80^\circ C/см$. При этом данный расплав использовался только один раз. Несоблюдение указанных условий ведет к тому, что в кристаллах происходит образование вторичных фаз $\alpha-PbGeO_3$, Pb_3GeO_5 (газовых пузырей, металлических частиц Pb или Pt). Качество кристаллов резко ухудшается, происходит их помутнение, появление в них трещин и двойникования [7].

С целью улучшения структурного совершенства выращиваемых кристаллов за счет повышения перемешивания расплава было использовано устройство, на которое получено положительное решение [9].

Предложенное устройство позволяло выращивать более однородные кристаллы, обладающие меньшей плотностью ростовых дефектов, управлять в процессе роста распределением примесей и дефектов по объему кристалла и тем самым получать кристаллы с заданными физическими свойствами.

Применение данного устройства заставляло расплав совершать гораздо более сложное движение, состоящее из нескольких простых. Вследствие этого перемешивание расплава происходило более интенсивно, а выращиваемые при этом кристаллы получались более однородными и совершенными.

Список литературы

1. Сперанская Е.И. – Журнал неорганической химии, 1960, 5, №2, 421-432.
2. Phillips R., Scroger M. G. - J. Amer. Ceram. Soc., 1965, 48, No.8, 398-401.
3. Gouju D., Fournier J., Kohlmuller R. Compt. Rend, 1968, 266 C. No.14, 1063-1065.
4. Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в элек-тронике. Л.: Энергия, Ленингр. отд-ние, 1979, 142 с.
5. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. М.: Химия, 1967, 451 с.
6. Панченко Т.В., Волнянский М.Д., Моия В.Г., Дуда В.М. Физика твердого тела, 1977, 19, № 8, 1238-1244.
7. Сушинская А.А., Мясоедов А.В. Германат свинца. Исследование дефектов при выращивании кристаллов. Тезисы докладов XXXIX научно-технической конференции преподавателей и студентов. / УО «ВГТУ» Стр.68-69, Витебск, 2006.
8. Мясоедов А.В., Сушинская А.А. Выращивание кристаллов германата свинца. Тезисы докладов XXXVII научно-технической конференции преподавателей и студентов. / УО «ВГТУ» Стр.29-30, Витебск, 2004.
9. А. с. № 976728 СССР, МКИ В 25 J 15/00. Устройство для вытягивания кристаллов / В.В. Михневич, Н.К. Толочко, А.В. Мясоедов, Л.И. Трофимович (СССР). - № 3259910/23-26; заявл. 17.12.80; опубл. Бюллетень «Открытия, изобретения» 1982, № 43, с. 274.

УДК 620.179.1 (075.8)

ПРЕЗЕНТАЦИЯ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ «ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И СРЕДСТВА КАПИЛЛЯРНОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ» (КОНТРОЛЬ ПРОНИКАЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ)

Авторы: П.П. Прохоренко, Н.П. Мигун, И.В. Стойчева; под редакцией академика П.П. Прохоренко. Минск: Белорусский национальный технический университет, Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси, 2007. – 261 стр., включая 44 рисунка и 16 таблиц.

Прохоренко П. П.

Институт прикладной физики Национальной академии наук Беларуси

Под действием статических, циклических и динамических нагрузок происходит деформация материалов, которая со временем нередко заканчивается нарушением сплошности, образованием трещин и других дефектов. Выявление дефектных деталей является залогом обеспечения долговечной безаварийной работы машин и агрегатов. Наиболее эффективным методом неразрушающего контроля качества поверхностных дефектов является капиллярный контроль.