



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1801269

(22) 26.12.2018

(46) Бюл. 172, 2021

(71)(73) Физико-технический институт имени С.У. Умарова АН РТ (TJ)

(72) Холов А. (TJ); Муродов Ш.К. (TJ); Муминов Х.Х. (TJ); Холов П.А. (TJ)

(54) **СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВИСМУТИТА ПРАЗЕОДИМА**

(57) Изобретение относится к химической технологии, а именно к способу получения новых функциональных монокристаллов висмутита празеодима $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$, которые могут быть использованы в области пьезо-сегнетоэлектричества, в частности в пьезо-сегнетоэлектрических датчиках для нового поколения.

Способ осуществляют следующим образом. Процесс получения монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ ведут в автоклавах футерованных медью при температуре 490-520°C, а давление внутри автоклава достигает $P=1-1,2 \cdot 10^8$ Па и температурный градиент составляет

2

$\Delta T=0,5-1,5$ град/см, в качестве исходной шихты были использованы химические реактивы Bi_2O_3 осч. и Pr_2O_3 осч., при стехиометрическом соотношении шихты, представляющей собой смесь $\text{Pr}_2\text{O}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3=(3:5)$, ранее синтезированный твердофазным химическим методом до полной гомогенизации. Подбирая температурный градиент, температуру и концентрацию растворителя, можно задавать соответствующий выход спонтанно образующихся монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$. Автоклав выдерживают в заданном режиме 16 суток, затем вскрывают и извлекают полученные монокристаллы.

Процесс синтеза монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ проходит по схеме:

- растворение исходных компонентов шихты,
- перенос растворенных фаз в зону роста за счет температурного градиента,
- роста кристаллов.

Разработанный способ позволяет получать чистые монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ в количествах, определяемых объемом рабочей аппаратуры и параметрами эксперимента.

Изобретение относится к химической технологии, а именно, к способу получения новых функциональных монокристаллов висмутита празеодима ($\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$), которые могут быть использованы в области пьезо-сегнетоэлектричества, в частности в пьезо-сегнетоэлектрических датчиках для нового поколения.

Цель изобретения – получение больших по размерам монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ с повышенным значением пьезо – модуля и механических свойств.

Поставленная цель достигается тем, что в способе выращивания монокристаллов висмутита празеодима $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ процесс ведут из растворов фтористого калия концентрацией 25÷30 масс.%, с $\text{pH}=8,1 - 9,2$ с добавлением 5 мл азотной кислоты и перекиси водорода (7% по объему), при стехиометрическом соотношении шихты, представляющей собой смесь $\text{Pr}_2\text{O}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3=(3:5)$, ранее синтезированную твердофазным химическим методом до полной гомогенизации, затем загружают в стандартный автоклав периодического действия емкостью 163 см³ и в печь при температуре 490 – 530°C и давлении 1000-1200 атм. Для стабилизации температуры в печи использован автоматизированный стабилизатор переменного напряжения.

Разработанный способ позволяет получать чистые монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ в количествах, определяемых объемом рабочей аппаратуры и параметрами эксперимента.

Способ выращивания осуществляют следующим образом: процесс получения монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ ведут в автоклавах периодического действия, выдерживающих высокие температуры и давления. Подбирая температурный градиент, температуру и концентрацию растворителя, можно задавать соответствующий выход спонтанно образующихся монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$.

Для кристаллизации висмутита празеодима в качестве исходной шихты были также использованы химические реактивы Bi_2O_3 , осч. и Pr_2O_3 , осч., при стехиометрическом соотношении шихты, представляющей собой смесь $\text{Pr}_2\text{O}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$, взятых в мольном соотношении $(3,2\div3,6):(1,6\div1,8)$, не синтезированных твердофазным химическим методом.

Эксперименты вели в стандартных автоклавах, футерованных медью при температуре 490-520°C. Давление внутри автоклава достигает $1-1,2\cdot10^8$ Па. Температурный градиент составляет 0,5-1,5 град/см. Автоклавы выдерживают в заданном режиме в течение 16 суток, затем вскрывают и извлекают полученные монокристаллы.

Процесс синтеза монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ идет по схеме: растворение исходных компонентов шихты, перенос растворенных фаз в зону роста за счет температурного градиента и роста кристаллов.

Пример 1.

Компоненты шихты $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$, заранее синтезированных твердофазным методом из Bi_2O_3 и Pr_2O_3 , взятых в мольном соотношении (3:5), загружают на дно автоклава и заливают водным раствором KF с концентрацией 25 масс.% и перекиси водорода, значение pH среды составляет 8,7. Объемное отношение раствора

к шихте составляет 3,5:1.

Автоклав герметизируют, помещают в индивидуальную печь сопротивления и нагревают до температуры 490°C. Давление в автоклаве в результате расширения жидкой фазы при нагревании достигает 1000 атм. Температурный градиент по высоте автоклава составляет 1,1 град/см., подобранный в процессе эксперимента температурный градиент, который обеспечивал оптимальное значение пресыщения в автоклаве, 1,0-1,5 град/см., ниже этого значения ($\Delta T < 1$ град/см) монокристаллы имели размер до 1 мм, а выше ($\Delta T > 1,5$ град/см) монокристаллы были однородны и имели размер до 5 мм.

Средой для растворения исходных компонентов шихты служили водный раствор фтористого калия C_{KF} концентрацией от 15 до 30 вес.%. Важность этого параметра обусловлена тем, что при концентрации $\text{C}_{\text{KF}} < 15$ вес.% монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ в основном образуются из шихты-растворителя без массопереноса в виде поликристаллической корки. При $\text{C}_{\text{KF}} > 15$ вес.% массоперенос возрастает и при $\text{C}_{\text{KF}} > 30$ вес.% достигает оптимального значения в верхней зоне реакционного пространства автоклава. Дальнейшее увеличение концентрации водного раствора и pH происходит за счет перекиси водорода (7% по объему) и добавления 5 мл азотной кислоты. Время выдержки в режиме 16 суток. Растворенные компоненты реагируют между собой в реакционной зоне автоклава с образованием прозрачных зеленоватых кристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$, выход которых достигает 85% от веса исходной шихты.

Разработанный способ эффективен, так как позволяет получать монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ с хорошими физическими свойствами. Высокие точки сегнетоэлектрических фазовых переходов позволяют использовать эти кристаллы в качестве рабочих элементов в пьезодатчиках в широком интервале температур.

Пример 2.

Исходные компоненты шихты Bi_2O_3 и Pr_2O_3 , взятые в мольном отношении 3,6÷1,8, помещают в автоклав периодического действия, в который заливают водный раствор KF концентрацией 30 масс.% перекиси водорода и 3 мл азотной кислоты. Значение pH среды, которое измеряют на потенциометре ЛП-58 с использованием стеклянного электрода, равно 8,9. Объемное отношение жидкой фазы к твердой составляет 3:1. Автоклавы закрывают на специальной машине и устанавливают в групповую печь сопротивления, где их одновременно нагревают до 520°C с градиентом температуры 1,5 град/см, что приводит к установлению внутри автоклавов давления 1100 атм. Время проведения процесса 14 суток.

Исходные компоненты шихты растворяются и за счет конвекционного движения раствора, вызванного температурным градиентом, переносятся в зону роста, где и происходит синтез монокристаллов. Рост кристаллов продолжается непрерывно до тех пор, пока не израсходуется шихта. При таких оптимальных условиях синтезируются прозрачные зеленоватые монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$.

Определение химического состава и идентифи

кацию синтезированных монокристаллов осуществляют методом рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе М8-46 фирмы «Камека». Результаты анализа состава кристаллов показали следующее содержание компонентов, в масс. %: Bi_2O_3 - 70,12; Pr_2O_3 - 29,09; остальные элементы - в виде следов, K , F , Cu , Fe содержащихся в исходных реактивах.

В табл. 1 приведены значения параметров элементарных кубических ячеек полученных монокристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$, определенные на установке Дрон-3 по порошковым данным с помощью программы Search-Match. Определенное пикнометрическим методом экспериментальное значение плотности, объем элементарной ячейки, число формульных единиц на элементарную ячейку, а также пространственная

группа кристаллов, установленная по погасаниям рефлексов, зафиксированы при рентгеновских исследованиях полученных монокристаллов.

Соединение $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ растёт в виде оптически однородных монокристаллов, размером до 5 мм, с совершенной огранкой. Гониометрическое изучение показало, что монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$ представляют собой комбинацию простых форм куба, ромбодекаэдра и тетраэдра, как правило, с четко выраженными гранями куба. На фиг. приведена структурная форма куба на основе полученного монокристалла висмутита празеодима, полученного гидротермальным методом.

Таблица 1.

Соединение	Параметр элементарной ячейке	Плотность		$V_{\text{элемент. ячейка}}$	Z	Пространственная группа
	$a \pm 0,0002 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{эксп.}}$	$\rho_{\text{теор.}}$	A°		
$\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$	11,047	8,05	8,12	1341,3	4	143m

Монокристаллы окрашены в характерные для редкоземельного катиона цвета, термически устойчивы на воздухе до 850-900°C, инертны к действию воды, органических и многих минеральных кислот. Величина удельного сопротивления порядка 10^{14} - 10^{15} Ом/см свидетельствует о хорошем качестве и стехиометрии кристаллов $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$.

Принадлежность к нецентросимметричной пространственной группе **143m** характеризует синтезированное семейство кристаллов как кубическое, обладающее пьезоэлектрическим эффектом. Изучение генерации второй оптической гармоники лазерного излучения на полученных монокристаллах подтвер-

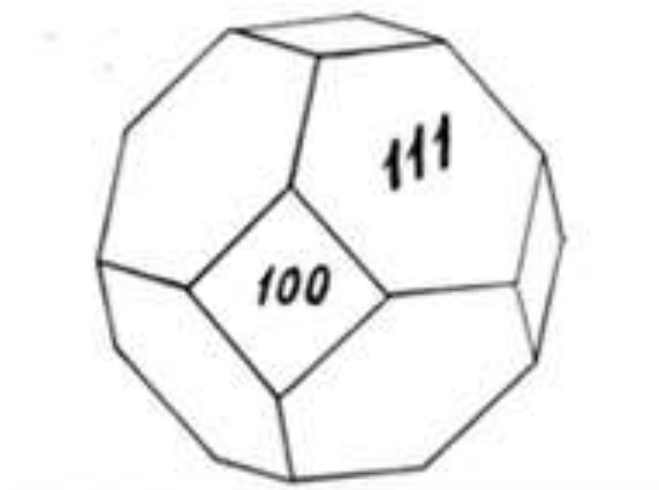
дило наличие в них объемного пьезоэффекта порядка $3,1 \cdot 10^{-5}$ *СИСТЕ*; для выявления сегнетоэлектрических свойств висмутита празеодима были проведены исследования зависимости диэлектрической проницаемости от температуры в интервале 23-600°C.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получить оптически однородные кристаллы висмутита празеодима $\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$, не содержащие включений, блоков и трещин, размерами до 5мм, достаточными для исследования физических свойств и практического использования в качестве рабочих элементов в пьезодатчиках в широком интервале температур.

Формула изобретения

Способ выращивания монокристаллов висмутита празеодима ($\text{Pr}_3\text{Bi}_5\text{O}_{12}$), заключающийся в том, что исходные компоненты шихты Pr_2O_3 и Bi_2O_3 взятые в мольном соотношении (3:5), синтезированные твердофазным химическим методом до полной гомогенизации, загружают в стандартный автоклав, заливают

водным раствором фтористого калия с концентрацией 25÷30 масс.% и pH=8.1-9.2, добавляют 5 мл азотной кислоты и перекиси водорода (7% по объему), герметизируют и выдерживают в печи при $t=490$ - 530°C и давлении 1000-1200 атм. в течение 16 суток.



Фиг.

Компьютерный набор: Ризоева С.Р.