



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27054 (13) U  
(51) МПК (2006)  
С30В 30/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ ЗБІЛЬШЕННЯ ОБ'ЄМНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ  
МОНОКРИСТАЛАХ СІМЕЙСТВА  $ABO_3$ 

1

2

(21) u200707016

(22) 22.06.2007

(24) 10.10.2007

(72) ЯЦЕНКО ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ, UA,  
ЄВДОКИМОВ СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA, ЯГУПОВ  
СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA(73) ТАВРІЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, UA

(56)

(57) Спосіб збільшення об'ємної концентрації водню в сегнетоелектричних монокристалах сімейства  $ABO_3$  включає термохімічну обробку кристала в кислоті, який **відрізняється** тим, що кристал після термохімічної обробки запаюють в ампулу, що утримує воду, та проводять відпалювання зразка протягом не менше 10 діб.

Технічне рішення ставиться до способів проведення термохімічної обробки монокристалічних сегнетоелектричних з'єднань і може бути використане для цілеспрямованого керування електричними й електрооптичними властивостями кристалів сімейства  $ABO_3$  - наприклад  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$ ,  $BaTiO_3$  і ін.

Існує кілька відомих методів збільшення концентрації водню  $H^+$  у монокристалічних речовинах, зокрема в ніобатах і танталатах лужних елементів [Белабаєв К.Г., Марков В.Б., Одулів С.Г. Фотовольтаїчний ефект у відновлених кристалах ніобата літію. // УФЖ. - 1979. - Т. 24, №3. - с 366-371.]. Цей спосіб полягає в тім, що оброблюваний кристал міститься в трубку, що продувається газоподібним воднем при атмосферному тиску й розміщена в муфельній печі, що забезпечує температуру  $(600 \div 900)^\circ C$ . Час відпалювання - 1 година. На поверхні кристала відбувається реакція ізовалентного заміщення  $Li^+ \rightarrow H^+$  і іони водню дифундують усередину кристала. Однак цей спосіб не забезпечує досить істотного (до  $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) збільшення об'ємної концентрації іонів  $H^+$  і їхнього рівномірного розподілу в кристалі [Колісників О.М., Кострицкий С.М. Водень у ніобаті літію // Автометрия. - 1995. - №4. - с 60-67. Yevdokimov S.V., Yatsenko A.V. NMR  $^1H$  investigation of the proton exchange in  $LiNb_3$  ferroelectric crystal. // Proceeding of the Third International Young Scientist Conference on Applied Physics. June, 18-20, 2003, Kyiv, Ukraine. - p.88-89.].

Як прототип обраний спосіб проведення протонного збагачення сегнетоелектричних кристалів термохімічною обробкою в кислотах з

високою температурою кипіння. Звичайно використовуються бензойна, пірофосфорна, пальмітинова або адіпінова кислоти. При цьому кристал у кислоті нагрівається до температури, близької до температури кипіння відповідної кислоти  $(160 \div 300)^\circ C$  и витримується протягом 10 годин. У цьому випадку також відбувається реакція ізовалентного заміщення  $H^+ \rightarrow Li^+$  і на поверхні кристала утвориться шар з'єднання  $HxA_{1-x}BO_3$ , де  $x$  досягає значень  $0.7 \div 0.9$  [Блистанов А.А. Кристали квантової й нелінійної оптики // М.: МИСИС. - 2000. - 432с].

Недоліком способу є те, що товщина поверхневого шару для кристалів ніобата літію не перевищує 10-15мкм, тому що дифузія іонів  $H^+$  усередину кристала при таких температурах практично відсутня.

В основу корисної моделі поставлене завдання вдосконалити спосіб збільшення об'ємної концентрації водню в сегнетоелектричних монокристалах сімейства  $ABO_3$ , шляхом відпалювання кристала у два етапи, що забезпечують дифузію іонів водню із приповерхневих шарів усередину кристала.

Поставлене завдання вирішується тим, що спосіб збільшення об'ємної концентрації водню в сегнетоелектричних монокристалах сімейства  $ABO_3$ , що включає термохімічну обробку кристала в кислоті, відповідно до корисної моделі, кристал після термохімічної обробки запаюють в ампулу, що містить воду, і проводять відпалювання зразка протягом не менш 10 діб, що забезпечує дифузію іонів водню із приповерхніх шарів усередину кристала й запобігають депротонізації зразка.

(13) U

(11) 27054

(19) UA

Спосіб реалізується таким чином. Беруть сегнетоелектричний монокристал, наприклад  $\text{LiNbO}_3$ , поміщають у посудину з кислотою й нагрівають до температури нижче температури кипіння кислоти, потім витримують протягом від 1 до 24 годин. При цьому приповерхній шар кристала збагачується іонами водню. Потім кристал поміщають в ампулу з водою. Наприклад, при обсязі ампули  $10\text{см}^3$ , у ній утримується  $0,05\text{г}$  води, що забезпечує при температурі нагрівання  $600^\circ\text{C}$ , тиск парів води  $20\text{атм}$ . Ампулу з розташованим у неї кристалом запаюють і поміщають у піч із температурою  $600-650^\circ\text{C}$ , проводять відпалювання зразка протягом не менш  $10$  діб, при цьому іони водню рівномірно перерозподіляються по всьому обсязі монокристала.

Параметри об'ємної концентрації іонів водню наведені в таблиці.

Заявлений спосіб забезпечує додаткове збільшення об'ємної концентрації іонів водню, рівномірний розподіл іонів водню по обсязі кристала й запобігають депротонізації зразка.

Таблиця

Концентрація іонів  $\text{H}^+$  у зразках  $\text{LiNb}_3$  кубічної форми обсягом  $1\text{см}^3$

1-й етап обробки			2-й етап обробки		
кислота	температура, $^\circ\text{C}$	Час відпалювання, ч	температура й тиск	Час відпалювання, ч	$N, \cdot 10^{18}\text{см}^{-3}$
пірофосфорна	240	7	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	8.24
бензойна	240	8	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	10.26
бензойна *	230	12	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	5.232
бензойна *	240	4	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	1.74
бензойна *	240	48	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	8.24
адіпінова	254	1	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	4.36
адіпінова	254	3	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	7.41
адіпінова	254	5	$600^\circ\text{C}, 20\text{ атм.}$	240	9.37

\* з додаванням 1.5% бензоата літію