

СИНТЕЗ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОНИОБАТА СУРЬМЫ

© В.И.Пополитов

Институт кристаллографии РАН,
117333 Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 16 ноября 1995 г.)

В [1,2] сообщалось о гидротермальном синтезе и сегнетоэлектрических свойствах монокристаллов ортониобата сурьмы (SbNbO_4), легированных диоксидом титана. В частности, было установлено, что введение примеси TiO_2 в процессе синтеза монокристаллов SbNbO_4 приводит к улучшению их электрофизических характеристик. Указанное обстоятельство стимулировало работу по дальнейшему изучению гидротермальных реакций синтеза $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-KHF}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ с целью поиска новых сегнетоэлектрических монокристаллов, содержащих в своем составе оксидные формы сурьмы, ниобия и титана. Учитывая опыт предыдущих работ, эксперименты проводили в автоклавах периодического действия при температуре 500–550°C, температурном градиенте 0.2–0.7 град/см. Давление жидкой фазы (KHF_2 , H_2O_2 , H_2O) внутри емкости автоклава составляло 12–13.5 · 10⁷ Па при указанных температурах. Исходной шихтой для синтеза монокристаллов титанониобата сурьмы служила механическая смесь оксидов Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , взятых в мольных соотношениях 1 : 1 : 1. Соотношение объемов твердой и жидкой фаз было постоянным и составляло 1 : 3.5. Температурный градиент, необходимый для создания пересыщенного раствора в автоклаве, создавали с помощью специальной перегородки с отверстиями, разделяющей зоны растворения исходных компонентов и синтеза монокристаллов. В этих физико-химических условиях эксперимента исходные оксиды Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 реагируя с водным раствором KHF_2 с H_2O_2 , растворялись и за счет его конвекции, вызванной температурным градиентом, транспортировались в зону синтеза, где в результате нарушения термодинамического равновесия μ раствора > μ твердых оксидов Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 (μ — химический потенциал) происходило образование монокристаллов титанониобата сурьмы. Полученные монокристаллы, по данным химического и рентгеноспектрального анализа, отвечают составу SbTiNbO_4 . В процессе гидротермального синтеза было найдено, что размеры и выход монокристаллов титанониобата сурьмы определяются температурой, температурным градиентом, концентрацией KHF_2 и H_2O_2 и их объемным соотношением. Как правило, величина и выход монокристаллов SbTiNbO_4 возрастают с увеличением указанных физико-химических параметров. Синтезированные монокристаллы SbTiNbO_6 имели размер порядка 5–8 мм³. Габитус монокристаллов SbTiNbO_6 представляет собой комбинацию двух моноэдрических плоскостей {001}, грани ромбической призмы {011}, ромбической пирамиды {111} и четырехгранной призмы {017}. Методом Лауэ, Вейсенберга и порошка ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) установлено, что монокристаллы SbTiNbO_6 относятся к ромбической сингонии с полярной пространственной группой

hkl	d изм., Å	d расч. Å	J/J_0 изм., %	hkl	d изм., Å	d , расч., Å	J/J_0 изм. %
011	4.651	4.647	5	206	1.648	1.639	18
201	3.561	3.556	20	125	1.631	1.625	23
210	3.05	3.046	100	232	1.508	1.496	12
113	2.768	2.761	30	0.26	1.489	1.478	15
104	2.601	2.557	12	316	1.431	1.425	10
014	2.419	2.40	15	325	1.401	1.385	12
302	2.317	2.308	12	035	1.353	1.331	7
122	2.212	2.205	10	0.28	1.207	1.19	7
400	1.93	1.926	10	143	1.197	1.184	5
320	1.818	1.80	25	417	1.181	1.173	8
411	1.769	1.758	10				
412	1.710	1.70	18				
130	1.671	1.663	9	605	1.106	1.092	6

$Pna2_1$. Параметры элементарной ячейки монокристаллов титанониобата сурьмы: $a = 7.69 \pm 0.004$, $b = 5.16 \pm 0.004$, $c = 10.97 \pm 0.005$ Å. На основании найденных параметров элементарной ячейки индцированы рентгенограммы порошка монокристаллов $SbTiNbO_6$ (см. таблицу). Для измерения диэлектрических свойств монокристаллы $SbTiNbO_6$ препарировали и готовили в виде отполированных пластинок толщиной от 200 до 300 мкм, вырезанных в направлении [001]. На плоскости (001) и (00 $\bar{1}$) наносились электроды методом вжигания серебряной пасты. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, измеренных на мосте Е8-2 на частоте 1 кГц (рис. 1), имеется высокотемпературный максимум при $T = 270 \pm 5^\circ\text{C}$, положение которого практически не зависит от частоты измерения. Кроме того, дифференциально-термический анализ и изучение температурной зависимости второй гармоники лазерного излучения на полученных монокристаллах $SbTiNbO_6$ также показали наличие фазового перехода в области $270 \pm 5^\circ\text{C}$. При комнатной

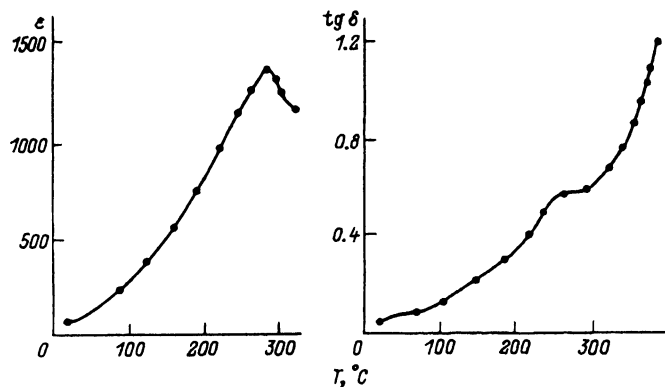


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для монокристаллов $SbTiNbO_6$.

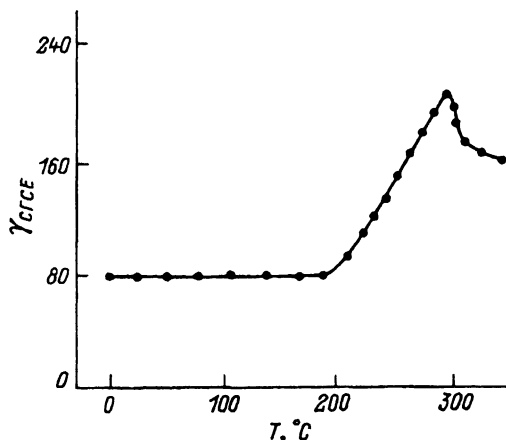


Рис. 2. Температурная зависимость пирокоэффициента γ для монокристаллов SbTiNbO_6 .

температуре у монокристаллов SbTiNbO_6 наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса симметричной формы. Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле, оцененные по петлям диэлектрического гистерезиса, при 20° составляют 16 мкКл/см^2 и 9 кВ/см . Наличие петель диэлектрического гистерезиса, а также установленного фазового перехода в районе $270 \pm 5^\circ\text{C}$ у монокристаллов SbTiNbO_6 является одним из основных доказательств их принадлежности к новому классу сегнетоэлектриков. При этом сегнетоэлектрический характер фазового перехода подтверждается обнаруженным в титанониобате сурьмы аномальным ростом интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}$ ниже фазового перехода, что указывает на разбиение кристалла на домены. Пироэффект на кристаллах SbTiNbO_6 измеряли динамическим методом [3] с частотой модуляции теплового потока, равной 1 кГц . Пироэффект был обнаружен в срезе, перпендикулярном оси (001). Как видно из рис. 2, максимум величины пирокоэффициента находится при температуре $270 \pm 5^\circ\text{C}$. Таким образом, при изучении условий гидротермальной кристаллизации в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2\text{--KHF}_2\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ получен новый сегнетоэлектрический монокристалл состава SbTiNbO_6 с точкой Кюри $T_K = 270 \pm 5^\circ\text{C}$.

Выводы

Рассмотрены условия гидротермального синтеза монокристаллов SbTiNbO_6 в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2\text{--KHF}_2\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры, температурного градиента, концентрации растворителей. Исследованы диэлектрические и пироэлектрические свойства полученных монокристаллов SbTiNbO_6 и показана перспективность их использования в области сегнетоэлектричества.

Список литературы

- [1] Пополитов В.И. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 1. С. 171–176.
- [2] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. 133 с.
- [3] Пополитов В.И. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 8. С. 50.