

05;12
©1994

ПОЛУЧЕНИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $SbTaO_4$

В.И.Пополитов

Полученные ранее гидротермальным методом монокристаллы ортотанталата сурьмы ($SbTaO_4$) относятся к структурному типу стибитанталита и обладают фотополупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами [1-3]. Препятствием для широкого применения монокристаллов ортотанталата сурьмы в технической физике являются относительно высокая температура гидротермального синтеза ($500-600^\circ C$) и недостаточная чистота полученного материала. Последнее обстоятельство связано с коррозией стальных автоклавов используемыми щелочными растворителями при кристаллизации монокристаллов $SbTaO_4$, результатом чего является восстановление трехвалентной сурьмы до металлического состояния. Указанное обстоятельство стимулировало дальнейшую работу по поиску эффективной технологии получения монокристаллов $SbTaO_4$ и изучению их свойств в зависимости от условий роста. В настоящей работе впервые представлены результаты по синтезу монокристаллов ортотанталата сурьмы в сильно кислой среде. В условиях повышенного парциального давления кислорода. Синтез монокристаллов $SbTaO_4$ осуществляли в системе $Sb_2O_3-Ta_2O_5-H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ при различных концентрациях водного раствора серной кислоты и пероксида водорода ($C_{H_2SO_4} = 13-17$ мас.%, $C_{H_2O_2} = 5-6$ мас.%) и объемном соотношении $V_{H_2SO_4}/V_{H_2O_2} = 3:1$. Эксперименты проводили в кварцевом реакторе при температуре $180-200^\circ C$, коэффициенте заполнения жидкой фазой $0.6-0.65$ и температурном перепаде между зоной растворения исходных компонентов и зоной синтеза, равном $5-8^\circ$. Синтез монокристаллов ортотанталата сурьмы протекал в следующей последовательности: растворение исходных компонентов Sb_2O_3 и Ta_2O_5 в водных смешанных растворах H_2SO_4 и H_2O_2 , конвекционный массоперенос за счет температурного перепада растворенных форм оксидов сурьмы (III) и тантала (V) в зону синтеза с последующим образованием монокристаллов $SbTaO_4$. В процессе синтеза монокристаллов было найдено, что их размеры и выход определяются основными физико-химическими параметрами эксперимента (температура, температурный пере-

пад, концентрация растворителей и их объемное соотношение). Синтезированные монокристаллы имели размер порядка $5 \times 1.5 \times 2.4$ мм. Габитус монокристаллов SbTaO_4 представляет собой комбинацию двух моноэдрических плоскостей (001), (001), граней ромбической призмы (011), ромбической пирамиды (111). Монокристаллы ортоиниобата сурьмы таблитчатые по плоскости (001), вдоль которой в них проявляется совершенная спайность и они легко расщепляются на отдельные пластинки. Кристаллы прозрачны, имеют желто-белую окраску, которая определяется парциальным давлением кислорода, выделяющегося в процессе синтеза SbTaO_4 , в результате диспропорционирования пероксида водорода. Диагностику состава полученных монокристаллов SbTaO_4 проводили методом рентгеноспектрального анализа (на спектрометре "Камека"). Определенное процентное содержание сурьмы и тантала хорошо согласуется с процентным содержанием этих элементов, рассчитанным из стехиометрического состава SbTaO_4 . Методом Лауэ, Вейсенберга и порошка ($\text{CuK}\alpha$ — излучение) установлено, что монокристаллы SbTaO_4 , полученные в кислой среде, относятся к ромбической сингонии с полярной пространственной группой $R3c2_1$. Монокристаллы SbTaO_4 , синтезированные в сильно кислой среде обладают большим оптическим совершенством и крупнее, чем те же кристаллы, полученные в щелочных растворах в стальных автоклавах. В частности, они более прозрачны в видимой области спектра и имеют лучше сформированный край собственного поглощения. Это подтверждается также данными оптических измерений показателей преломления, которые для монокристаллов SbTaO_4 , полученных в кислой и щелочной средах, соответственно составляют (длина волны $\lambda = 5320 \text{ \AA}$): $n_b = 2.61$, $n_a = 2.56$, $n_c = 2.53$, $n_b = 2.60$, $n_a = 2.51$, $n_c = 2.46$. Для измерения пиро- и диэлектрических свойств монокристаллов ортотанталата сурьмы последние препарировали и образцы приготавливали в виде отшлифованной пластинки толщиной порядка 350 мкм, вырезанной в направлении полярной оси [001]. На плоскости пластинки наносили электроды методом вжигания серебряной пасты и измерения проводили по методике, описанной в [3]. Как видно из рис. 1 и 2 на температурной зависимости $\gamma(T)$, $\varepsilon(T)$, $\text{tg } \delta(T)$, для монокристаллов SbTaO_4 наблюдается четко выраженный максимум γ , ε при температуре $360 \pm 5^\circ \text{ C}$, отвечающий переходу из сегнето- в антисегнетоэлектрическую фазу. Следовательно, в отличие от работ [1-3] температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c у монокристаллов ортотанталата сурьмы, синтезированных в кислой среде, не совпадает со значением T_c у кристаллов, полученных в щелочной среде. Фа-

Температура фазовых переходов, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики монокристаллов SbTaO_4 , синтезированных в различных гидротермальных средах

Физические свойства монокристаллов	Условия синтеза	
	Кислая среда	Щелочная среда
1	2	3
T_C ф.п.	360 ± 5	405 ± 5
$\epsilon_{20^\circ \text{C}}$	120	180
$\gamma_{20^\circ \text{C}}$ ед. СГСЕ	75	90
$M^* = \frac{\gamma}{\epsilon}$	0.65	0.5

* M — пьезоэлектрическая добротность.

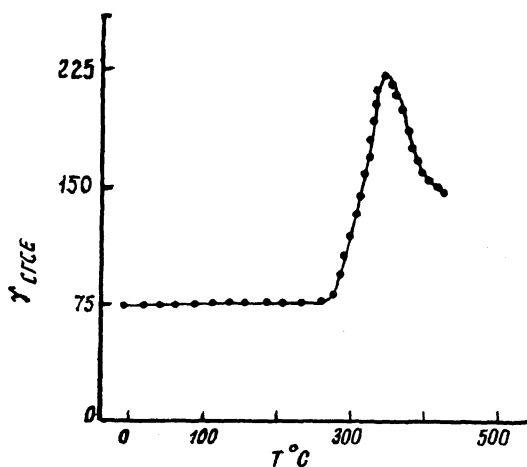


Рис. 1. Температурная зависимость пьезокоэффициента γ для монокристаллов SbTaO_4 , синтезированных в кислой среде.

зовый переход при $T = 360^\circ \text{C}$ сопровождается изменением нецентросимметричной фазы (Пр. гр. $Pna2_1$) в центросимметричную (Пр. гр. $Pnan$). Спонтанная поляризация, оцененная по петлям диэлектрического гистерезиса SbTaO_4 при 20°C , составляет 18 мкКл/см^2 . Рентгеновская плотность синтезированных монокристаллов SbTaO_4 7.59 г/см^2 . На образцах SbTaO_4 изучена генерация второй гармоники лазерного излучения в функции температуры. Зависимость $T_{2\omega} - T$ в монокристаллах SbTaO_4 также имеет четкий максимум в области 360°C . Резкое уменьшение сигнала $I_{2\omega}$ в кристаллах выше 360°C указывает на их переход в центро-

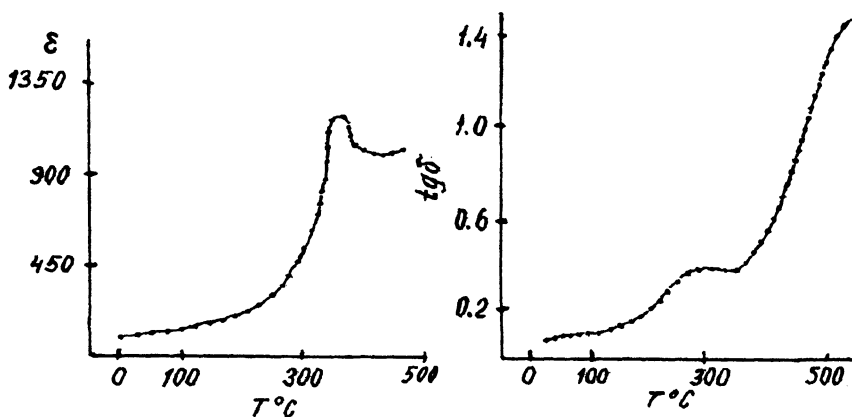


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для монокристаллов SbTaO_4 , синтезированных в кислой среде.

симметричную фазу. Сравнительные данные по пьезоэлектрическим и диэлектрическим свойствам монокристаллов SbTaO_4 , синтезированных в кислой и щелочной средах представлены в таблице.

Как видно из приведенных данных, у монокристаллов SbTaO_4 , полученных в кислой среде, вырастает добротность, что расширяет возможность их практического использования в новой технике. Таким образом кристаллизация ортотанталата сурьмы в кварцевом реакторе позволяет вести процесс при низкой температуре в сильно кислой среде, увеличивает размеры кристаллов, повышает их оптические характеристики, а также влияет на такие физические характеристики материала, как температура сегнетоэлектрического фазового перехода, ϵ , γ , M . Изменение указанных характеристик позволяет широко применять монокристаллы SbTaO_4 с повышенной добротностью в пироприемниках излучения, а также увеличивать их чувствительность в интервале рабочих температур 25 – 360° С.

Список литературы

- [1] Пополитов В.И., Пескин В.Ф., Лобачев А.Н. Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука. 1977. 215 с.
- [2] Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука. 1984. 152 с.
- [3] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. Выращивание кристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука. 1986. 123 с.

Институт кристаллографии РАН,
Москва

Поступило в Редакцию
27 августа 1993 г.
