

05;12
©1993

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В.И.Пополитов

В работе [1-2] показано, что соединения со структурным типом стибитанталаита, в частности, сегнетоэлектрические монокристаллы SbNbO_4 , допускают гомо- и гетеровалентное замещение элементов. Указанное обстоятельство явилось важнейшей предпосылкой, определяющей постановку и проведение настоящей работы. Анализ наших данных [1-2] позволил сформулировать цель работы. Во-первых, исследование возможности получения смешанных монокристаллов на основе ортониобата сурьмы (SbNbO_4), с изоморфным замещением сурьмы (Sb^{3+}) на висмут (Bi^{3+}). Интерес к таким исследованиям обусловлен двумя причинами. Первая из них состоит в том, что путем изоморфного замещения Sb^{3+} в структуре SbNbO_4 на висмут (III) можно плавно изменять сегнетоэлектрические свойства этих монокристаллов, что значительно расширяет диапазон их практического применения. Вторая — исследование свойств смешанных монокристаллов SbNbO_4 — дает возможность влиять на процесс их выращивания и получать кристаллы с заданными свойствами.

В качестве замещающего иона в структуре SbNbO_4 поставлена задача ввести оксид висмута (III) непосредственно в процессе гидротермальной кристаллизации этого соединения [3]. Кристаллизацию проводили в многокомпонентной системе $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{KHF}_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, где в качестве кристаллизационной среды использовали смешанные водные растворы бифторида калия и перекиси водорода различных концентраций. Пероксид водорода вводили для увеличения окислительного потенциала раствора и, как следствие стабилизации оксидов сурьмы (III), ниобия (V) и висмута (III). Условия синтеза твердых растворов в указанной системе исследовали в автоклавах периодического действия [4] при 770 К, давлении жидкой фазы 10^{10} Па и температурном градиенте по высоте автоклава 0.2–0.6 К/см. Физико-химический аспект разработанного метода получения твердых растворов на основе сегнетоэлектрических монокристаллов SbNbO_4 сводился к стабилизации в водном

растворе KHF_2 и H_2O_2 в зоне синтеза каждого из участвующих в реакции оксидов в соответствующей степени окисления и последующей их кристаллизации.

В процессе гидротермального эксперимента из пересыщенного раствора в зоне синтеза автоклава при данных параметрах выпадали монокристаллы SbNbO_4 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 и $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$. Экспериментально установлено, что массовый выход монокристаллов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ (г/сут) и их размеры определяются рядом взаимосвязанных параметров: концентрацией водных растворов KHF_2 и H_2O_2 , их объемным соотношением, мольным отношением исходных компонентов $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$ и температурным градиентом. Получены твердые растворы на основе ортониобата сурьмы с количеством оксида висмута (III) в монокристаллах SbNbO_4 от 0 до 0.3 мол.доли.

Количество оксида висмута определяли методами рентгеноспектрального (спектрометр Cameca) и количественного спектрального анализов. Синтезированные монокристаллы $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ имели размер порядка 0.8–1.3 см³. Смешанные монокристаллы на основе ортониобата сурьмы исследовали на дифрактометре УРС-50 ИМ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с использованием сцинтилляционной регистрации. В результате анализа и сопоставления эталонных дифрактограмм SbNbO_4 и дифрактограмм смешанных образцов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ оказалось, что последние представляют собой твердые растворы замещения. Это обстоятельство подтверждают данные [5] о том, что монокристаллы группы ABO_4 , относящиеся к структурному типу стибиотанталита, допускают гомовалентное замещение катионов сурьмы на висмут. Методами Лауэ, Вейсенберга и методом порошка установлено, что монокристаллы $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ относятся, как и монокристаллы SbNbO_4 , к ромбической сингонии с полярной пр.гр. $\text{Pna}21$. Параметры элементарной ячейки монокристаллов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ отличаются от аналогичных параметров SbNbO_4 на незначительную величину, что связано с более крупным размером иона висмута, замещающего ион в полиэдре SbO_6 . Так, для SbNbO_4 и $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ с $x = 0.3$ эти параметры соответственно равны: $a = 5.500(6)$ и $5.580(6)$; $b = 4.910(3)$ и $4.932(3)$; $c = 11.781(7)$ и $11.792(7)$ Å.

Твердые растворы $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ на основе SbNbO_4 представляют собой прозрачные шестиугольные монокристаллические пластинки, уплощенные перпендикулярно полярной оси c , направленной по нормали к наиболее развитой грани моноэдра. Огранка монокристаллов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ состоит из комбинации двух моно-

Эдрических плоскостей $\{001\}$ и $\{0\bar{0}1\}$, граней ромбической призмы $\{0\bar{1}1\}$, ромбической пирамиды $\{111\}$ и ромбической призмы $\{017\}$. Кристаллы твердых растворов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ обладают более высоким оптическим совершенством и меньше подвержены двойникованию, чем кристаллы чистого ортониобата сурьмы. Они более прозрачны в видимой области спектра и имеют лучше сформированный край собственного поглощения. Это подтверждается данными оптических измерений показателей преломления, которые для монокристаллов SbNbO_4 и твердых растворов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ соответственно равны (длина волны $\lambda = 5310 \text{ \AA}$): $n_b = 2.58, 2.61$; $n_a = 2.52, 2.54$; $n_c = 2.49, 2.52$. Для измерения диэлектрических свойств полученные смешанные монокристаллы готовили в виде отшлифованных пластин толщиной 300 мкм, вырезанных перпендикулярно полярной оси c . На поверхности моноэдрических плоскостей наносили электроды вжиганием серебряной пасты при 800–900 К. Измерения проводили по методике [1].

В направлении полярной оси монокристаллов на температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдаются ярко выраженные максимумы. Отвечающие им температуры фазовых переходов и диэлектрические характеристики монокристаллов твердых растворов $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ ($x = 0-0.3$) представлены ниже:

x	0	0.1	0.2	0.3
$T_{\text{ф.п.}}, \text{K}$	680	660	490	420
$\text{tg } \delta (290 \text{ K})$	0.02	0.01	0.005	0.002

Как видно, увеличение содержания оксида висмута (III) в монокристаллах SbNbO_4 от $x = 0$ до $x = 0.3$ уменьшает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_{\text{ф.п.}}, \text{K}$) и снижает их электропроводность. На срезах, перпендикулярных полярному направлению, т.е. по осям a и b , аномалии на температурной зависимости диэлектрической проницаемости не наблюдались. Таким образом, гидротермальным методом можно получать твердые растворы $(\text{Sb}_{(1-x)}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ с различным содержанием x , что позволяет направленно изменять такие физические свойства монокристаллов SbNbO_4 , как температура сегнетоэлектрического фазового перехода, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь. Эта новая возможность представляет определенный практический интерес, в частности, для подбора оптимального сочетания указанных характеристик при использовании монокристаллов твердых растворов в современной технике.

Выводы

Получены гидротермальным методом новые сегнето-электрические монокристаллы твердых растворов $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ и изучены их рентгеновские, оптические и диэлектрические свойства. Показана перспективность использования их в новой технике в диапазоне 600–420 К.

Список литературы

- [1] Иванова Л.А., Пополитов В.И., Стефанович С.Ю., и др. // Кристаллография. 1974. Т. 19. В. 1. С. 573–575.
- [2] Пополитов В.И., Лобачев А.Н., Иванова Л.А., и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. В. 4. С. 783.
- [3] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. С. 15–28.
- [4] Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. С. 19.
- [5] *Dihlctrom K.* // *Z. Anorg. und Allg. Chem.* 1938. В. 239. Р. 57.

Институт кристаллографии РАН,
Москва

Поступило в Редакцию
26 мая 1993 г.
