

05.2:12

©1993

## СИНТЕЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОСТИБАТА СУРЬМЫ

*В.И.Пополитов*

Ортостибат сурьмы ( $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub>) принадлежит к структурной группе соединений типа ABO<sub>4</sub> (A — Sb, Bi; B — Nb, Ta), обладающих анти- и сегнетоэлектрическими свойствами [1]. В этой связи вполне естественно, что соединение  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> заслуживает серьезной концентрации усилий на задаче его синтеза и исследованию некоторых физических свойств полученных монокристаллов. Предварительно для установления возможности получения монокристаллов ортостибата сурьмы гидротермальным методом проводили термодинамическую оценку условий их образования. При этом рассчитывали свободную энергию оксидов пяти- и трехвалентной сурьмы при повышенных температурах и давлениях и рассматривали диаграмму  $Eh - pH$  ( $Eh$  — окислительно-восстановительный потенциал,  $pH$  — кислотность раствора) для системы Sb-H<sub>2</sub>O (рис. 1). Расчет свободных энергий образования исходных оксидов (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в водных растворах NaOH, KF, KHF<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и рассмотрение диаграммы  $Eh - pH$  показали, что необходимым условием получения монокристаллов  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> в указанных средах является достаточная концентрация и стабилизация ионов сурьмы в пяти- и трехвалентном состоянии. Отклонение от этих условий приводит либо к окислению Sb<sup>3+</sup> до Sb<sup>5+</sup>, либо к восстановлению Sb<sup>5+</sup> до Sb<sup>3+</sup> и Sb<sup>0</sup> и нарушает механизм образования монокристаллов ортостибата сурьмы. Дополнительное ограничение для получения  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> было связано с оптимальным подбором соотношения между парциальным давлением кислорода и водорода в кристаллообразующей среде. Это соотношение регулировалось изменением типа и концентрации растворителей, а также объемным соотношением перекиси водорода и применяемого растворителя. Эксперименты по получению монокристаллов  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> проводили в стандартных автоклавах периодического действия при температуре 450–550° С, температурном градиенте 0.6–0.9 град/см, используя в качестве исходных компонентов оксиды Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В качестве химической среды для кристаллизации ортостибата сурьмы были использованы водные растворы NaOH, KF,

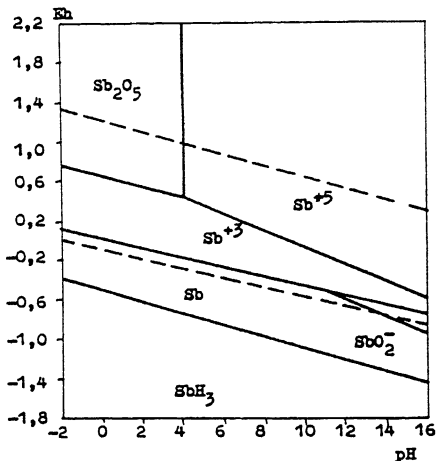


Рис. 1. Диаграмма  $Eh - pH$  для системы  $Sb-H_2O$ .

$KHF_2$ ,  $H_2O_2$  концентрацией 0-70, 1-60, 2-60 и 10-25 мас. % соответственно.

Исследование кристаллизации в системах  $Sb_2O_3-Sb_2O_5-R-H_2O_2-H_2O$  ( $R - Na_2O, KF$ ) в зависимости от ряда переменных показало, что образование  $\beta-SbSbO_4$  в данных системах возможно. Были определены наиболее благоприятные параметры: концентрация  $NaOH$  и  $KF$ , концентрация перекиси водорода, объемное отношение  $R/H_2O_2$ , мольное отношение  $Sb_2O_3/Sb_2O_5$ . Было установлено, что оптимальный выход монокристаллов  $\beta-SbSbO_4$  в указанных системах незначителен и составляет 12-21 мас. % от веса исходной шихты. Основной причиной низкого выхода кристаллов  $\beta-SbSbO_4$  в водных растворах  $NaOH$ ,  $KF$  является образование побочных фаз типа  $NaSbO_3$ ,  $Na_3Sb_3Sb_2O_{11}$  и  $K_2SbF_7$ .

Учет механизма образования монокристаллов  $\beta-SbSbO_4$  в водных растворах  $NaOH$ ,  $KF$  позволил использовать растворитель, который практически не образует побочных фаз — бифторид калия  $KHF_2$ . Приведенные эксперименты в системе  $Sb_2O_3-Sb_2O_5-KHF_2-H_2O_2-H_2O$  позволяют заключить, что для образования монокристаллов ортостибата сурьмы с выходом в 36-38 мас. % от веса исходных оксидов оптимальными параметрами являются: концентрация  $KHF_2$  22 мас. %, концентрация  $H_2O_2$  21 мас. %, объемное отношение  $V_{KHF_2}/V_{H_2O_2} = 2 : 1$ , мольное отношение  $Sb_2O_3/Sb_2O_5 = 1 : 1 - 1 : 2$ , температуру 500-520° C.

Ортостибат сурьмы кристаллизуется в виде изометрических кристаллов с ярко выраженным пинакоидом от 2 до 6 мм. При увеличении температуры и температурного градиента ( $\Delta T > 0.6$ ) облик кристаллов несколько меняется

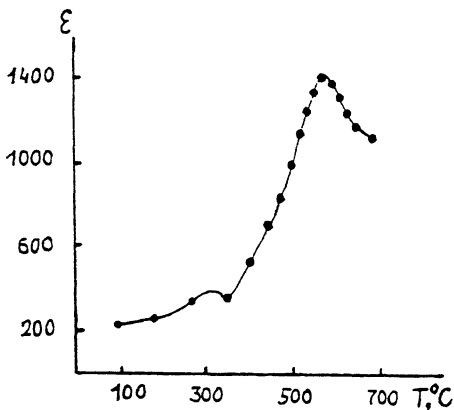


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для кристаллов  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub>.

и они растут в виде пластинок, вытянутых в направлении [100], размером до 8–10 мм.

Рентгенографические исследования полученных монокристаллов выявили принадлежность их к моноклинной сингонии. Таким образом, можно утверждать, что в условиях проводимых экспериментов кристаллизуется только вторая модификация ортостибата сурьмы, а именно  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub>. Параметры элементарной ячейки равны:  $a = 4.837 \pm 0.002$ ,  $b = 11.909 \pm 0.005$ ,  $c = 5.392 \pm 0.002$  Å;  $\beta = 78.61^\circ$ ,  $V = 304.50$  Å<sup>3</sup>. Кристаллы  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> прозрачные, некоторые бесцветные, иногда окрашены в желтый цвет. Из совокупности рентгенографического и гониометрического исследований основные кристаллографические формы  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> — [100], [110], [211]. Кристаллы оптически двуосны, показатели преломления:  $n_g = 2.120 \pm 0.003$ ;  $n_p = 2.060 \pm 0.003$  (при  $\lambda = 589$  нм). Удельный вес 6.69 г/см<sup>3</sup>, твердость 5.5.

Дифференциально-термические исследования кристаллов ортостибата сурьмы в интервале — 20–1000° С зафиксировали два эндотермических эффекта, не сопровождающихся потерей веса (при 275–290 и 560–580° С). Учитывая, что в области исследуемых температур кристаллы  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> не плавилась и химический анализ не показал в образцах ортостибата сурьмы присутствие воды, можно предположить, что в районе температур, соответствующих указанным эндоэффектам, кристаллы  $\beta$ -SbSbO<sub>4</sub> претерпевают фазовое превращение.

Чтобы выявить, не связана ли природа указанных превращений с сегнетоэлектрическими свойствами, были исследованы изменения диэлектрической проницаемости с температурой на приборе Е8-2, для чего на грани (100)

Монокристалл	Симметрия	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta^\circ$	$T_1$	$T_2$
		Å				°C	
$SbNbO_4$	Ромбическая	4.91	11.74	5.54	—	605	410
$SbTaO_4$	—	4.91	11.81	5.56	—	600	400
$BiNbO_4$	—	4.96	11.68	5.56	—	570	360
$BiTaO_4$	—	4.94	11.68	5.64	—	570	360
$\beta$ - $SbSbO_4$	Моноклинная	4.84	11.91	5.39	78.6	565	—

монокристаллов  $\beta$ - $SbSbO_4$  наносились электроды методом вжигания серебряной пасты при  $600^\circ C$ . Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась из измерений емкости в слабом электрическом поле ( $E \leq 1$  В/см) на частоте  $f = 1$  кГц. Емкость монокристаллов при комнатной температуре не превышала 8–16 мФ. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, при  $290^\circ C$  имеет место небольшая аномалия на этой кривой, а при  $565^\circ C$  наблюдается фазовый переход. Таким образом, на основании сопоставления данных ДТА и измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости можно заключить, что монокристаллы  $\beta$ - $SbSbO_4$  обладают антисегнетоэлектрическими свойствами с фазовым переходом в точке Кюри  $565 \pm 5^\circ C$ . Что же касается аномалии при  $T = 290^\circ C$ , то природа ее требует дальнейшего изучения.

Для  $\beta$ - $SbSbO_4$  характерно относительно высокое значение  $\epsilon$ . Все это позволяет сделать заключение о появлении у  $\beta$ - $SbSbO_4$  ниже  $565^\circ C$  спонтанно-поляризованного состояния. Учитывая отсутствие петель диэлектрического гистерезиса, а также пьезо- и пирозэффекта ниже точки Кюри, это соединение можно отнести к антисегнетоэлектрикам.

В таблице представлены данные рентгеноструктурных и диэлектрических измерений кристаллов групп  $ABO_4$  ( $A$ — $Sb$ ,  $Bi$ ;  $B$ — $Nb$ ,  $Ta$ ), полученных в работах [2,3], и наши результаты для  $\beta$ - $SbSbO_4$ .

Как видно из таблицы, фазовый переход у монокристаллов  $\beta$ - $SbSbO_4$  находится вблизи фазовых переходов, обнаруженных на кристаллах  $SbNbO_4$ ,  $SbTaO_4$ ,  $BiNbO_4$ ,  $BiTaO_4$ . Этот факт подчеркивает сходство свойств указанных монокристаллов в рамках группы  $ABO_4$ , что может служить критерием для поиска как новых соединений, с аналогичными свойствами, так и твердых растворов на основе  $A$ - и  $B$ -элементов.

## Список литературы

- [1] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. // Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. 123 с.
- [2] Пополитов В.И., Лобачев А.Н., Цейтлин М.Н. // Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука, 1977. 215 с.
- [3] Пополитов В.И., Стефанович С.Ю. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 24. С. 360-363.

Институт кристаллографии РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
1 августа 1993 г.