

05:12

©1994

РОСТ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОНИОБАТА СУРЬМЫ

В.И.Пополитов

Ранее [1] показано, что структура ортониобата сурьмы SbNbO_4 допускает изовалентное замещение пятивалентного ниобия на сурьму в той же степени окисления. Сегнетоэлектрические свойства таких замещенных монокристаллов существенно отличаются от аналогичных свойств "чистого" SbNbO_4 . В данной работе приводятся результаты гидротермального роста и исследования электрофизических свойств монокристаллов SbNbO_4 , легированных в процессе их выращивания оксидами переходных элементов (Fe_2O_3 , CoO , TiO_2). Гидротермальные эксперименты по росту легированных монокристаллов SbNbO_4 проводили в стандартных автоклавах периодического действия при температуре 550–600°C, температурном градиенте 1–1.2 град/см, используя в качестве исходных компонентов оксиды Sb_2O_3 , Nb_2O_5 и указанные выше добавки. В качестве химической среды для роста легированных монокристаллов ортониобата сурьмы были использованы водные растворы бифторида калия KHF_2 и пероксида водорода H_2O_2 концентрацией 23–30 и 5–6 мас.% соответственно. Процесс выращивания легированных монокристаллов ортониобата сурьмы протекал по схеме: растворение исходных оксидов в водных растворах KHF_2 и H_2O_2 ; массоперенос растворенных компонентов за счет естественной конвекции, вызванной температурным градиентом в зону затравочных* монокристаллов SbNbO_4 , и рост последних. Было установлено, что рост легированных монокристаллов SbNbO_4 зависит от температуры, температурного градиента, концентрации водных растворов KHF_2 и H_2O_2 и состава легирующей добавки. Выращенные монокристаллы SbNbO_4 , по данным химического и рентгеноструктурного анализов, содержат 1.5–2; 1.9–2.2, 1.8–2.1 мас.% Fe_2O_3 , CoO , TiO_2 соответственно.

На выращенных монокристаллах с добавками CoO , Fe_2O_3 , TiO_2 , изучали доменную структуру, коэрцитивное поле, остаточную поляризацию, термо эдс, снимали зави-

* Затравочные монокристаллы SbNbO_4 были размещены на кристаллодержателе в верхней зоне автоклава.

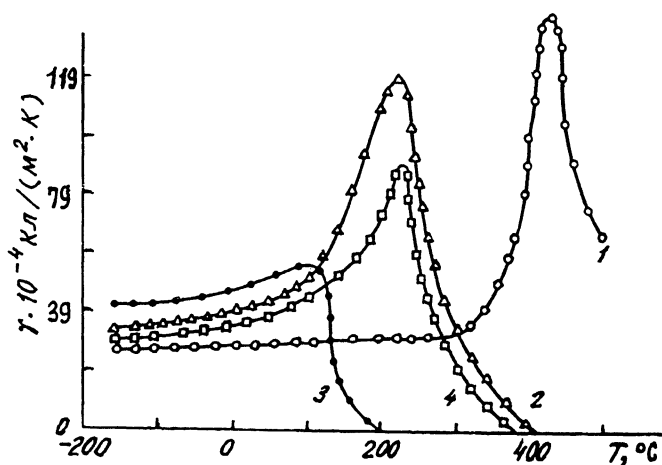


Рис. 1. Температурные зависимости пирокоэффициента γ монокристаллов чистого ортониобата сурьмы (1) и легированного Fe_2O_3 (2), CoO (3), TiO_2 (4).

симости $\epsilon - t$, $\text{tg } \delta - t(\epsilon) - \text{tg } \delta$ — диэлектрическая проницаемость, $\text{tg } \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь).

После поляризации исследовали температурную зависимость динамического коэффициента и его дисперсию, а также измеряли пирокоэффициент квазистатическим методом. Отдельные кристаллы, как правило, разрушались при поляризации, поэтому для них снимали лишь зависимости $\epsilon - t$ и $\text{tg } \delta - t$.

Изучение температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ показало, что введение легирующих примесей смещает максимум ее аномалий по сравнению с нелегированным монокристаллом SbNbO_4 в область низких температур. Величина смещения t_c зависит как от природы легирующей добавки, так и от степени легирования.

В табл. 1 приведены t_c для каждого из исследованных образцов, значение ϵ при 20°C и в максимуме. Наибольший сдвиг максимума зависимости $\epsilon(t)$ наблюдается у образцов ортониобата сурьмы, легированных 2 мас.% оксида кобальта. При этом t_c смещается с 430 для нелегированного до 130°C для легированного образца.

Необходимо отметить, что ряд легированных образцов имеет более низкие значения ϵ при 20°C по сравнению с нелегированными. Все легированные монокристаллы SbNbO_4 обладают заметной дисперсией величин ϵ и $\text{tg } \delta$ в области частот 30–10000 Гц.

Перед изучением пироэлектрических свойств образцы поляризовали. Для этого образец в вакууме нагревали

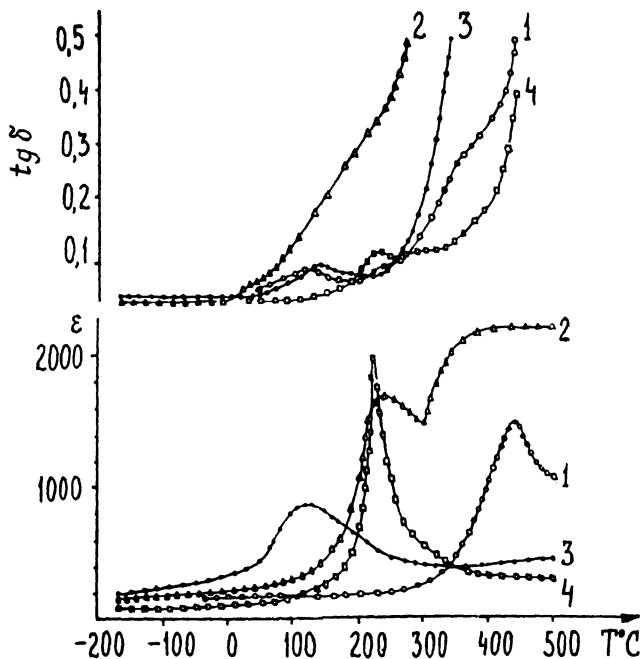


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ монокристаллов чистого ортониобата сурьмы (1) и легированного Fe_2O_3 (2), CoO (3), TiO_2 (4).

Таблица 1. Пироэлектрические свойства чистых и легированных монокристаллов SbNbO_4 (20°C)

Материал	$C_{\text{окс}}$, мас %	$t_c, ^\circ\text{C}$	ϵ	ϵ_{max}	$t_{\gamma \text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\gamma \cdot 10^{-4}$ Кл/($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
SbNbO_4	—	430	180	1540	430	33
$\text{SbNbO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2.0	230	220	1960	230	39.6
$\text{SbNbO}_4 + \text{CoO}$	2.2	130	350	880	120	49.5
$\text{SbNbO}_4 + \text{TiO}_2$	2.1	220	140	1530	220	37.9

до температуры $t > t_c$, определенной по максимуму зависимости $\epsilon(t)$, затем прикладывали электрическое поле ~ 30 кВ/см, выдерживали в течение 3-5 ч при данной температуре и далее охлаждали в указанном поле до комнатной температуры. Монодоменность образца проверяли методом локального динамического пироэффекта. На рис. 1 и 2 приведены зависимости $\gamma(t)$, $\epsilon(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$, снятые на частоте 1 кГц, для образцов, содержащих соответственно по 2 мас %

CoO, TiO₂ и Fe₂O₃, (γ — величина пирокоэффициента). Для всех исследованных образцов максимумы зависимостей $\epsilon(t)$ и $\gamma(t)$ совпадают, что однозначно свидетельствует о сдвиге температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при введении примесей. Снижение t_c у монокристаллов ортониобата сурьмы при легировании 2 мас% Te₂O₃, TiO₂, CoO до 230, 220, 130°C соответственно, сопровождается увеличением γ до $39.6 \cdot 10^{-4}$, $29 \cdot 10^{-4}$, $49.5 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м² · К) при комнатной температуре.

Таким образом, у монокристаллов SbNbO₄ наблюдались петли диэлектрического гистерезиса и пироэффект в интервале от 180 до 430°, аномалии ϵ и γ при 430 и исчезновение пироэффекта выше 500°C. Такая совокупность данных свидетельствует о том, что от -180 до 430°C монокристаллы находятся в сегнетоэлектрическом состоянии. Термический гистерезис порядка 1-5 К и характер обратной связи диэлектрической проницаемости указывают на то, что фазовый переход при 430°C является переходом первого рода, в отличие от данных, полученных на минерале стибитанталита [2], где наблюдается переход второго рода. Величина γ для монокристаллов ортониобата сурьмы равна $29.7 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м² · К) при комнатной температуре и практически не меняется вплоть до 250°C.

Высокая пироэлектрическая добротность (γ/ϵ), достигающая при комнатной температуре 0.5, широкий рабочий интервал температур, устойчивость к различным агрессивным средам и внешним воздействиям, делают монокристаллы SbNbO₄ одними из самых перспективных материалов среды известных в настоящее время. В табл. 2 сравниваются основные параметры наиболее часто применяемых пироэлектрических монокристаллов [3]. Большой рабочий интервал имеют лишь монокристаллы ниобата и танталата лития, но γ и γ/ϵ у них ниже, чем у монокристаллов SbNbO₄. Постоянство γ в интервале от -180 до 250°C позволяет создать на основе ортониобата сурьмы высокочувствительные термодатчики для приемников излучения, обладающих линейностью в большом динамическом диапазоне изменения падающих потоков энергии в широком интервале рабочих температур.

Таблица 2. Сравнение пироэлектрических характеристик монокристаллов SbNbO_4 и известных пироэлектрических материалов (20°C)

Материал	$\gamma \cdot 10^{-4}$ Кл/м ² ·К	ϵ	γ/ϵ	$t_c, ^\circ\text{C}$	Недостатки по сравнению с SbNbO_4
BaTiO_3	19.8	4500	0.013	120	Низкая γ/ϵ . Узкий рабочий интервал температур, так как много фазовых переходов
LiNbO_3	6.93	80	0.26	1245	γ и γ/ϵ меньше. Проводимость сильно растет с температурой, что ограничивает реальность рабочего интервала
LiTaO_3	15.8	100	0.48	618	Проводимость выше и сильнее зависит от температуры, что предъявляет повышенные требования к входным усилительным устройствам
SbNbO_4	33	180	0.5	430	-
$\text{SbNbO}_4 + \text{CoO}$	49.5	350	0.42	130	Рабочий интервал меньше
$\text{SbNbO}_4 + \text{TiO}_2$	39.6	140	0.86	220	То же
$\text{SbNbO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	39.6	220	0.54	230	То же

Список литературы

- [1] Пополитов В.И., Стефанович С.Ю. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 6. С. 360-363.
- [2] Гаврилова Н.Д., Карякина Н.Ф., Копчик В.А., Новик В.К. // ДАН СССР. 1970. Т. 195. В. 4. С. 823-826.
- [3] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М., 1986. 138 с.

Институт кристаллографии
Москва

Поступило в Редакцию
26 августа 1993 г.
В окончательной редакции
18 марта 1994 г.