

05.2;05.3;12

## СИНТЕЗ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)TaO<sub>4</sub>

© В.И.Пополитов

В работе [1-2] показано, что сегнетоэлектрические соединения ABO<sub>4</sub> (A-Sb, B-Nb, Ta) со структурой стибитанталита допускают изоморфные замещения элементов в решетке с образованием твердых растворов. Это обстоятельство позволяет направленно изменять сегнетоэлектрические свойства указанных соединений в зависимости от концентрационного интервала твердых растворов, что важно для их практического использования в технических устройствах.

В данной работе впервые представлены результаты по гидротермальному синтезу твердых растворов на основе ортотанталата сурьмы (SbTaO<sub>4</sub>) с изоморфным замещением сурьмы (Sb<sup>3+</sup>) на висмут (Bi<sup>3+</sup>). Синтез твердых растворов (Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)TaO<sub>4</sub> осуществляли в гидротермальной системе Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, в которой для растворения исходных компонентов и их стабилизации в заданной степени окисления использовали водные растворы бифторида калия и пероксида водорода. Эксперименты проводили по методике [3] при температуре 695-723 К, давлении жидкой фазы 10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> Па, температурном градиенте по высоте реактора 0.2-0.5 К/см. Процесс синтеза монокристаллов твердых растворов протекал по физико-химической схеме: гетерогенное растворение исходных компонентов Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водных растворах KHF<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, конвекционный массоперенос за счет температурного градиента в зону синтеза с последующим образованием монокристаллов твердых растворов (Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)TaO<sub>4</sub>. Экспериментально найдено, что состав, массовый выход (г/сут), размеры монокристаллов твердых растворов лимитируются рядом взаимосвязанных параметров: концентрацией растворов KHF<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, их объемным соотношением, мольным отношением Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температурой, температурным градиентом и объемным соотношением жидкой и твердой фаз. Оптимальный выход и размеры монокристаллов (Sb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)TaO<sub>4</sub> наблюдаются при концентрации KHF<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25 и 5 мас.% соответственно, V<sub>KHF<sub>2</sub></sub>:V<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.5:1 (V — объем раствора в мл), мольном

отношении  $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 2.0 : 1.0 : 0.3$ , температуре 723 К, температурном градиенте 0.5 К/см и объемном соотношении жидкой и твердой фаз 1.2 : 0.3–0.4. В процессе варьирования гидротермальными параметрами были синтезированы твердые растворы на основе ортотанталата сурьмы с количеством оксида висмута в решетке от 0 до 0.2 мол. доли. Мольные доли оксида висмута в кристаллической решетке  $\text{SbTaO}_4$  определяли методами рентгено-спектрального (спектрометр “Камека”) и количественного спектрального анализов. Кристаллы твердых растворов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  размером  $4.5 \times 1.6 \times 2.3$  мм представляют собой прозрачные желтые шестиугольные пластинки, уплощенные перпендикулярно полярной оси  $c$ , направленной по нормали к наиболее развитой грани моноэдра. Габитус монокристаллов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  состоит из комбинации двух моноэдрических плоскостей (001) и (00 $\bar{1}$ ) граней ромбической призмы (011), ромбической пирамиды (111). Рентгено-фазный анализ подтвердил принадлежность монокристаллов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  к структурному типу  $\text{SbTaO}_4$ . Порошковые образцы снимали на дифрактометре ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). В результате сопоставительного анализа эталонных порошковых образцов  $\text{SbTaO}_4$  и порошковых образцов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  оказалось, что последние представляют собой твердые растворы замещения. Методами Лауэ и Вайсенберга установлено, что монокристаллы  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  относятся, как и монокристаллы ортотанталата сурьмы к ромбической симметрии с полярной Пр. гр.  $Pna2_1$ . Образование твердого раствора замещения  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  подтверждается отсутствием заметной зависимости параметров решетки вращенных кристаллов  $\text{SbTaO}_4$  от количества изовалентного висмута, а также тем обстоятельством, что структурное совершенство смешанных кристаллов выше, а их электропроводность ниже, чем у образцов ортотанталата сурьмы. Гетеровалентное замещение или образование твердых растворов типа внедрения должны были бы привести к обратным результатам.

Прозрачность синтезированных монокристаллов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  позволила применить для их изучения метод генерации второй оптической гармоники. Исследование проводили на измельченных монокристаллах порошковым методом. Сигнал на частоте второй гармоники, превышающий по интенсивности в 4–5 раз сигнал от кварцевого эталона, был зарегистрирован для всех образцов с  $0 \leq x \leq 0.2$ . Наличие сигнала такой интенсивности свидетельствует о полярности монокристаллов твердых растворов и находится в согласии с ранними данными для  $\text{SbTaO}_4$

[4]. Температуры перехода в centrosymmetric состояние  $T_{\text{ф.п.}}$  определены по исчезновению сигнала второй гармоники и оказались зависящими от  $x$ . Температуры перехода закономерно снижаются от 670 К для  $x = 0$  до 500 К для образцов с  $x = 0.2$ .

Диэлектрические измерения образцов твердых растворов проводили на частоте 1 кГц с помощью моста Е8-2. Электроды наносили вжиганием серебряной пасты на моноэлектрические грани, перпендикулярные полярному направлению [001]. Измерения проводили как в режиме нагревания, так и в режиме медленного охлаждения образцов.

В направлении полярной оси монокристаллов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  на температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь наблюдаются ярко выраженные максимумы и аномалии. Отвечающие им температуры фазовых переходов и диэлектрические характеристики монокристаллов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  приведены в таблице.

| $x$                                       | 0     | 0.1   | 0.2  |
|---|-------|-------|------|
| $T_{\text{ф.п.}}, \text{K}$               | 670   | 570   | 500  |
| $\varepsilon_{300\text{K}}/\varepsilon_0$ | 190   | 150   | 140  |
| $\varepsilon_{\text{max}}/\varepsilon_0$  | 2650  | 2540  | 2100 |
| $\text{tg}\delta(300 \text{ K})$          | 0.025 | 0.012 | 0.09 |

Как видно, увеличение содержания оксида висмута в монокристаллах твердых растворов от  $x = 0$  до  $x = 0.2$  приводит к снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода к электропроводности. Указанная тенденция изменения диэлектрических характеристик в зависимости от состава твердых растворов  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$  представляет определенный практический интерес для использования монокристаллических элементов в современной технике.

Таким образом, синтезированы новые монокристаллы  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TaO}_4$ , обладающие структурой сегнетоэлектрика ортотанталата сурьмы, которые следует рассматривать как твердые растворы замещения. Обнаружена зависимость диэлектрических характеристик кристаллов от содержания оксида висмута и показана перспективность их использования в новой технике в интервале 670–500 К.

### Список литературы

- [1] *Иванова Л.А., Пополитов В.И., Стефанович С.Ю., Лобачев А.Н., Веневцев Ю.Н.* // Кристаллография. 1974. Т. 19. В. 1. С. 573-575.
- [2] *Пополитов В.И., Стефанович С.Ю.* // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 6. С. 360-363.
- [3] *Пополитов В.И., Литвин Б.Н.* Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. С. 15-23.
- [4] *Пополитов В.И.* // Письма в ЖТФ. Т. 20. В. 1. С. 62-65.

Поступило в Редакцию  
13 декабря 1995 г.

---