

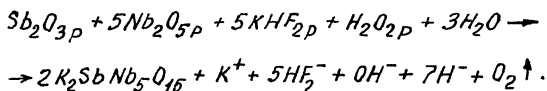
05.2; 12

© 1992

СТИБИОТАНТАЛИТ КАЛИЯ – НОВЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

В.И. Пополитов

Открытие сегнетоэлектрических свойств у монокристаллов группы ABO_4 (А – Sb, Bi ; В – Nb, Ta, Sb^{5+}), полученных из высокотемпературных водных растворов [1–4] послужило стимулом для дальнейшего физико-химического изучения фазовых взаимоотношений в системах $ABO_4 - KHF_2 - H_2O_2 - H_2O$. Учитывая опыт предыдущих работ, эксперименты проводили в стандартных автоклавах периодического действия при температуре 450–530 °С, температурном градиенте 0.5–0.9 град/см, используя в качестве исходных компонентов оксиды Sb_2O_3 и Nb_2O_5 , взятые в различных мольных соотношениях. В качестве химической среды для кристаллизации стибииотанталита калия были использованы водные растворы бифторида калия (KHF_2) и пероксида водорода H_2O_2 концентрацией 35–45 и 3–5 мас.% соответственно. Процесс кристаллизации протекал по схеме: растворение исходных оксидов Sb_2O_3 и Nb_2O_5 , в водных растворах KHF_2 и H_2O_2 , масоперенос растворенных компонентов за счет конвекции, вызванной температурным градиентом, в зону роста, синтез монокристаллов стибиионобата калия. Полученные монокристаллы по данным химического и рентгено-спектрального анализа отвечают составу $K_2SbNb_5O_{15}$. Реакция образования стибииотанталита калия может быть представлена по схеме



Было установлено, что выход монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$ определяется температурой, температурным градиентом, концентрацией KHF_2 и H_2O_2 и их объемным соотношением. Как правило, выход и скорость роста кристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$ увеличиваются с возрастанием физико-химических параметров. Выход монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$ со 100% выходом от исходной шихты наблюдается при следующих параметрах: температура – 530 °С, температурный градиент – 0.9 град/см, концентрация водного раствора KHF_2 – 45 и H_2O_2 – 5 мас. % и отношение $Sb_2O_3/Nb_2O_5 = 2:1$. Методом Лауэ, Вейссенберга и порошка ($CuK\alpha$ -излучение) установлено, что монокристаллы относятся к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.53 \pm 0.004$, $c = 11.667 \pm 0.005$ Å (в гексагональной установке). Изучение систематики погасаний рефлексов на вейссенбергограммах, симметрии лауэграмм,

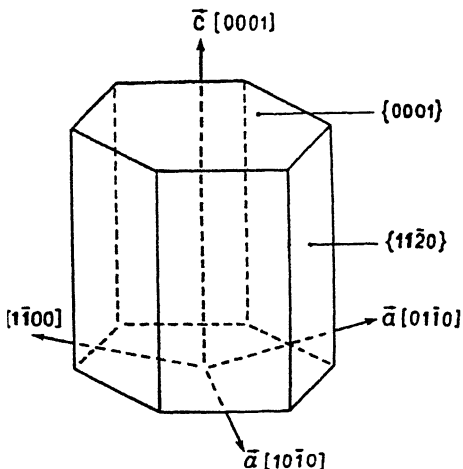


Рис. 1. Формы монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$.

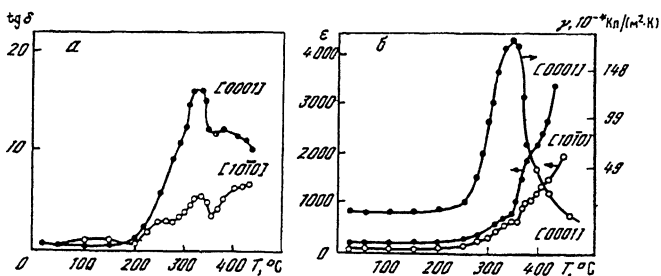


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ ($T^{\circ}C$), тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta$ ($T^{\circ}C$) и пирoeffекта γ у монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$.

а также данные по изучению пирoeffекта позволили однозначно выбрать для монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$ полярную пространственную группу $R\bar{3}m$. Полученные монокристаллы ограничены простыми формами $\{0001\}$ и $\{112.0\}$ (рис. 1). Размеры монокристаллов порядка 2–5 мм³. На основании найденных параметров элементарной ячейки индиферированы рентенограммы порошка монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$ (см. таблицу).

Диэлектрические свойства изучали на мосте Е 8–2 на частоте 1 кГц. Пирoeffект измеряли динамическим методом [5] с частотой модуляции теплового потока, равной 1 кГц. Для этих измерений образцы изготовляли в виде отшлифованных пластин толщиной 300 мкм,

hkl	$d_{изм},$ Å	$d_{расч},$ Å	$J/J_0,$ изм	hkl	$d_{изм},$ Å	$d_{расч},$ Å	$J/J_0,$ изм
10 $\bar{1}$ 1	7.23	7.219	5	04 $\bar{4}$ 2	2.135	2.133	2
11 $\bar{2}$ 0	5.296	5.293	4	20 $\bar{2}$ 5	2.072	2.080	3p
01 $\bar{1}$ 2	4.928	4.928	6	32 $\bar{5}$ 1	2.072	2.069	3p
02 $\bar{2}$ 1	4.270	4.266	5	41 $\bar{5}$ 0	2.000	2.000	2
0003	3.887	3.890	100	0006	1.945	1.945	50
21 $\bar{3}$ 1	3.322	3.322	2	11 $\bar{2}$ 6	1.823	1.825	9
11 $\bar{2}$ 3	3.135	3.134	33	41 $\bar{5}$ 3	1.778	1.778	10
30 $\bar{3}$ 0	3.054	3.056	33	33 $\bar{6}$ 0	1.764	1.764	12
12 $\bar{3}$ 2	2.980	2.978	1	24 $\bar{6}$ 1	1.716	1.713	2p
10 $\bar{1}$ 4	2.778	2.778	3	32 $\bar{5}$ 4	1.703	1.706	1p
13 $\bar{4}$ 1	2.488	2.484	2	30 $\bar{3}$ 6	1.639	1.641	18
31 $\bar{4}$ 2	2.406	2.410	4p	04 $\bar{4}$ 5	1.636	1.635	7
30 $\bar{3}$ 3	2.406	2.403	4p	33 $\bar{6}$ 3	1.607	1.606	2
40 $\bar{4}$ 1	2.250	2.249	4p	22 $\bar{4}$ 6	1.567	1.567	2
22 $\bar{4}$ 3	2.190	2.188	10	23 $\bar{5}$ 5	1.563	1.562	2
01 $\bar{1}$ 5	2.135	1.136	2	60 $\bar{6}$ 0	1.527	1.527	5p

Примечание. Излучение $Cu K_{\alpha}$, p - разные линии.

вырезанных в направлениях $[0001]$, $[10\bar{1}0]$, $[01\bar{1}0]$. На противоположные стороны пластин наносили электроды вжиганием серебряной пасты при температуре (500–600 °C). Выращенные монокристаллы были монокристаллическими и не требовали дополнительной поляризации.

Пироэффект был обнаружен только в срезе, перпендикулярном оси (0001) (рис. 2). Как видно из рис. 2, максимум величины пирокоэффициента находится при температуре 350 °C. На этом же рисунке представлены зависимости $\varepsilon(T)$, $tg\delta$ (T °C), измеренные в двух направлениях на кривых $\varepsilon(T)$. Четких пиков не наблюдается из-за повышенной проводимости образцов.

Таким образом, при изучении гидротермальных систем $Sb_2O_3 - Nb_2O_5 - R - H_2O$ (где $R \rightarrow KHF_2, H_2O_2$) получен новый монокристалл состава $K_2SbNb_5O_{15}$, который является сегнетоэлектриком с точкой Кюри $T_K = 350$ °C.

В ы в о д ы

Изучен процесс гидротермального синтеза монокристаллов $K_2SbNb_5O_{15}$ в зависимости от концентрации растворителей KHF_2 и H_2O_2 , температурного градиента, температуры и мольного отношения исходных оксидов Sb_2O_3 и Nb_2O_5 . Исследованы диэлектрические и пьезоэлектрические свойства полученных монокристаллов и показана перспективность их использования в новой технике.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [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 монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. 123 с.
- [4] Пополитов В.И. // Кристаллография. 1985. Т. 30. В. 1. С. 171-176.
- [5] Пополитов В.И., Пескин В.Ф., Лобачев А.Н. и др. // Кристаллография. 1978. Т. 24. № 4. С. 798.

Поступило в Редакцию
13 ноября 1991 г.