

05;12

## Синтез и сегнетоэлектрические свойства монокристаллов $K_2SbTa_5O_{15}$

© В.И. Пополитов

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступило в Редакцию 26 июня 2001 г.

Изучены условия гидротермального синтеза монокристаллов сегнетоэлектрических монокристаллов в системе  $Sb_2O_3-Ta_2O_5-KF-H_2O_2-H_2O$ . Изучены структурные, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства монокристаллов  $K_2SbTa_5O_{15}$  и показана перспективность их использования в новой технике.

Открытие сегнетоэлектрических свойств у монокристаллов стибониобата калия ( $K_2SbNb_5O_{15}$ ) [1] послужило стимулом для кристаллизации аналогичного изоструктурного соединения, а именно  $K_2SbTa_5O_{15}$ . Гидротермальный синтез проводили в системе  $Sb_2O_3-Ta_2O_5-KF-H_2O_2-H_2O$ , где в качестве кристаллизационной среды использовали смешанные водные растворы фтористого калия (KF) и пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) концентрацией 56–62 и 4–6 мас.% соответственно. Условия синтеза  $K_2SbTa_5O_{15}$  монокристаллов исследовали в реакторах периодического действия [2] при 427°C, давлении жидкой фазы  $10^9$  Па и температурном градиенте 0.3–0.7 grad./cm. Процесс кристаллизации протекал по физико-химической схеме: растворение исходных оксидов  $Sb_2O_3$  и  $Ta_2O_5$  в водных растворах KF и  $H_2O_2$ , массоперенос растворенных компонентов в зону роста и последующий синтез монокристаллов  $K_2SbTa_5O_{15}$ . Полученные монокристаллы по данным химического и спектрального анализа отвечают составу  $K_2SbTa_5O_{15}$ . Установлено, что выход монокристаллов  $K_2SbTa_5O_{15}$  (g/day) и их размеры определяются рядом параметров: концентрацией водных растворов KF и  $H_2O_2$ , их объемным соотношением и температурным градиентом. Оптимальный выход монокристаллов наблюдается при температуре 427°C, температурном градиенте 0.7 K/cm, концентрации KF — 56 и  $H_2O_2$  — 6 мас.% и их объемном соотношении 4:1. Методом Лауэ, Вейссенберга и порошка ( $Cu K_\alpha$ -излучение) установлено, что монокристаллы относятся к дитригонально-пирамидальному классу с параметра-

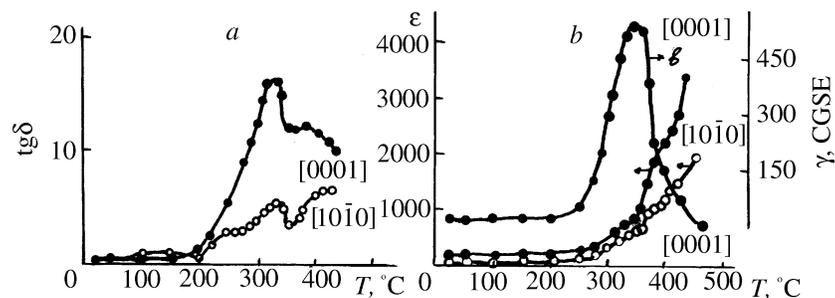
Рентгенометрические данные  $K_2SbTa_5O_{15}$ 

| $hKil$         | $d_1, \text{Å}$ | $d_2, \text{Å}$ | $J/J_{01}$ | $hKil$         | $d_1, \text{Å}$ | $d_2, \text{Å}$ | $J/J_{01}$ |
|----------------|-----------------|-----------------|------------|----------------|-----------------|-----------------|------------|
| 10 $\bar{1}$ 1 | 7.2             | 7.185           | 4          | 04 $\bar{4}$ 2 | 2.12            | 2.1             | 3          |
| 11 $\bar{2}$ 0 | 5.3             | 5.25            | 5          | 20 $\bar{2}$ 5 | 2.1             | 2.08            | 3          |
| 01 $\bar{1}$ 2 | 4.935           | 4.924           | 7          | 32 $\bar{3}$ 1 | 2.07            | 2.04            | 3          |
| 02 $\bar{2}$ 1 | 4.23            | 4.21            | 6          | 41 $\bar{5}$ 0 | 2.03            | 2.0             | 2          |
| 0003           | 3.92            | 3.87            | 100        | 0006           | 1.934           | 1.931           | 50         |
| 11 $\bar{2}$ 3 | 3.12            | 3.11            | 31         | 11 $\bar{2}$ 6 | 1.812           | 1.81            | 9          |
| 3030           | 3.02            | 2.98            | 32         | 41 $\bar{5}$ 3 | 1.81            | 1.8             | 11         |
| 10 $\bar{1}$ 4 | 2.7             | 2.67            | 4          | 33 $\bar{6}$ 0 | 1.76            | 1.75            | 12         |
| 3142           | 2.4             | 2.36            | 4          | 3036           | 1.64            | 1.635           | 19         |
| 30 $\bar{3}$ 3 | 2.36            | 2.3             | 4          | 04 $\bar{4}$ 5 | 1.62            | 1.59            | 7          |
| 22 $\bar{4}$ 3 | 2.14            | 2.1             | 9          | 60 $\bar{6}$ 0 | 1.52            | 1.51            | 5          |

Пр и м е ч а н и е. Величины с индексом "1" — измеренные, с индексом "2" — расчетные.

ми элементарной ячейки  $a = 10.653 \pm 0.04$ ,  $c = 11.597 \pm 0.005 \text{ Å}$  (в гексагональной установке). Изучение систематики погасаний рефлексов на вейсенбергограммах, симметрии лауэграмм с учетом изучения пироэффекта позволили выбрать для монокристаллов  $K_2SbTa_5O_{15}$  полярную пространственную группу  $R3m$ . Синтезированные монокристаллы ограничены простыми формами:  $\{0001\}$ ,  $\{000\bar{1}\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ . Размеры монокристаллов порядка 3–4 мм<sup>3</sup>. В таблице приведены индифицированные данные рентгенограммы порошка  $K_2SbTa_5O_{15}$ .

Диэлектрические свойства изучали с использованием моста Е 8–2 на частоте 1 кГц. Пироэффект измеряли динамическим методом с частотой модуляции теплового потока 1 кГц. Для этих измерений монокристаллические образцы изготавливали в виде отшлифованных пластин толщиной 300 мкм, вырезанных в направлениях  $[0001]$ ,  $[10\bar{1}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$ . На поверхности пластин наносили электроды вжиганием серебряной пасты при 500–600°C. Синтезированные монокристаллы  $K_2SbTa_5O_{15}$  были монокристаллическими и не требовали дополнительной поляризации. Пироэлектрический эффект был обнаружен только в срезе, перпендикулярном оси  $[0001]$  (см. рисунок). Как видно из рисунка, максимум величины пирокоэффициента ( $\gamma$ ) находится при 340°C. На этом же рисунке представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ ,



Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (b), тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (a) и пироккоэффициента (b) у монокристаллов  $\text{K}_2\text{SbTa}_5\text{O}_{15}$ .

измеренные в двух направлениях. В районе  $340^\circ\text{C}$  наблюдается четко выраженный фазовый переход. Из совокупности диэлектрических и пирозлектрических измерений следует, что синтезированные монокристаллы являются новым сегнетоэлектриком с точкой Кюри  $340^\circ\text{C}$ . Разработанный метод эффективен, так как позволяет получать монокристаллы  $\text{K}_2\text{SbTa}_5\text{O}_{15}$  с высоким выходом и хорошего качества, что важно при использовании последних в качестве рабочих элементов в пьезодатчиках и пирозлектрических преобразователях различного назначения.

**Выводы.** Получены гидротермальным методом новые монокристаллы сегнетоэлектрические монокристаллы  $\text{K}_2\text{SbTa}_5\text{O}_{15}$  в системе  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--KF--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ . Изучены их структурные, диэлектрические и пирозлектрические свойства и показана перспективность их использования в новой технике.

## Список литературы

- [1] Пополитов В.И., Лобачев А.Н., Иванова Л.И. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. В. 4. С. 783.
- [2] Пополитов В.И., Литвин Б.Н. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. С. 31.