

05;12

Кристаллизация и физические свойства монокристаллов SbTiTaO_6

© В.И. Пополитов

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступило в Редакцию 26 июня 2001 г.

Установлены физико-химические условия гидротермальной кристаллизации монокристаллов титанотанталата сурьмы в системе $\text{SbTiTaO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ при температуре 190–225°C и различных концентрациях кислот и пероксида водорода. Исследованы диэлектрические и пьезоэлектрические свойства монокристаллов SbTiTaO_6 .

В [1] была показана возможность гидротермального синтеза сегнетоэлектрических монокристаллов титанотанталата сурьмы (SbTiTaO_6). Недостатком известного синтеза является высокая температура процесса, малый выход и недостаточная чистота монокристаллов SbTiTaO_6 . В этой связи в данной работе впервые представлены результаты по гидротермальной кристаллизации порошкообразных образцов SbTiTaO_6 * в системе $\text{SbTiTaO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$. Процесс кристаллизации осуществляли при различных концентрациях кислот и пероксида водорода ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5\text{--}8 \text{ mas.}\%$, $C_{\text{HCl}} = 6\text{--}9 \text{ mas.}\%$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5\text{--}7 \text{ mas.}\%$) и их объемном соотношении 2:1:0.6 соответственно. Эксперименты проводили в оптическом кварцевом реакторе емкостью один литр при температуре 190–225°C, коэффициенты заполнения жидкой фазой 0.4–0.5 и температурном градиенте 0.5–0.8 grad/cm. Процесс перекристаллизации исходного порошка SbTiTaO_6 в кислых растворах в стационарном режиме протекал в следующей последовательности: конгруэнтное растворение исходного материала, его конвекционный массоперенос за счет температурного градиента в зону пересыщения с последующим образованием монокристаллов титанотанталата сурьмы. В ходе экспериментов установлено, что для кристаллизации титанотанталата сурьмы с выходом 70–80 mas.% от количества загруженного исходного порошка оптимальными технологическими параметрами

* Порошки SbTiTaO_6 получены методом осаждения компонентов из водно-метанольных растворов.

Рентгенограмма порошка монокристаллов SbTiTaO_6

| hkl | $d_1, \text{Å}$ | $d_2, \text{Å}$ | $J/J_1, \%$ | hkl | $d_1, \text{Å}$ | $d_2, \text{Å}$ | $J/J_1, \%$ |
|-------|-----------------|-----------------|-------------|-------|-----------------|-----------------|-------------|
| 011 | 4.59 | 4.49 | 6 | 206 | 1.61 | 1.59 | 19 |
| 201 | 3.51 | 3.48 | 21 | 125 | 1.59 | 1.44 | 24 |
| 210 | 2.98 | 2.90 | 100 | 026 | 1.41 | 1.36 | 16 |
| 113 | 2.71 | 2.68 | 31 | 316 | 1.39 | 1.31 | 9 |
| 014 | 2.39 | 2.31 | 14 | 325 | 1.36 | 1.28 | 14 |
| 302 | 2.30 | 2.24 | 11 | 028 | 1.18 | 1.11 | 6 |
| 400 | 1.89 | 1.78 | 9 | 417 | 1.12 | 1.04 | 8 |
| 320 | 1.78 | 1.7 | 26 | 605 | 1.06 | 0.98 | 5 |
| 412 | 1.69 | 1.58 | 19 | 232 | 1.47 | 1.4 | 13 |
| 130 | 1.61 | 1.56 | 8 | 143 | 1.16 | 1.10 | 6 |

Пр и м е ч а н и е. Индекс "1" относится к измеренным величинам, "2" — к рассчитанным.

являются: концентрация H_2SO_4 8 мас.%, HCl 9 мас.%, H_2O_2 8 мас.%, температура 225°C и температурный градиент 0.8 grad/cm . Диагностику состава полученных монокристаллов SbTiTaO_6 проводили методом рентгеноспектрального анализа (спектрометр "Камека"). Заданное процентное содержание сурьмы, титана и тантала хорошо согласуется с процентным содержанием этих элементов, рассчитанным из формульного состава SbTiTaO_6 . Полученные монокристаллы представляют собой комбинацию двух моноэдров (001), (00 $\bar{1}$), граней ромбической призмы (011) и ромбической пирамиды (111). Размеры монокристаллов SbTiTaO_6 порядка $4 \times 1, 4 \times 2.3 \text{ mm}$. Монокристаллы прозрачны, имеют желто-светлую окраску, которая определяется парциальным давлением кислорода ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$) и чистотой реактора и кристаллизационной среды. Методом Лауе установлено, что монокристаллы SbTiTaO_6 относятся к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.6 \pm 0.003$, $b = 5.11 \pm 0.003$, $c = 10.89 \pm 0.004 \text{ Å}$. Результаты индирования рентгенограммы — порошка (CuK_α — излучение) монокристаллов SbTiTaO_6 представлены в таблице.

Диэлектрические свойства монокристаллов титанотанталата сурьмы изучали на мосте Е 8–2 на частоте 1 kHz. Для этих измерений образцы изготовляли в виде отшлифованных моноэдрических пластин толщиной $300 \mu\text{m}$, вырезанных в направлении полярной оси [001]. На противоположные стороны пластин наносили электроды вжиганием серебряной пасты при температуре $550\text{--}600^\circ\text{C}$. Измерения проводили по

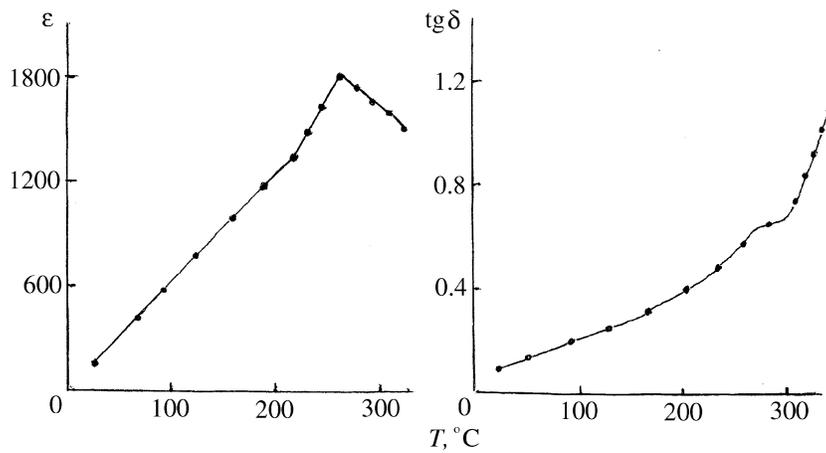


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для монокристаллов SbTiTaO_6 .

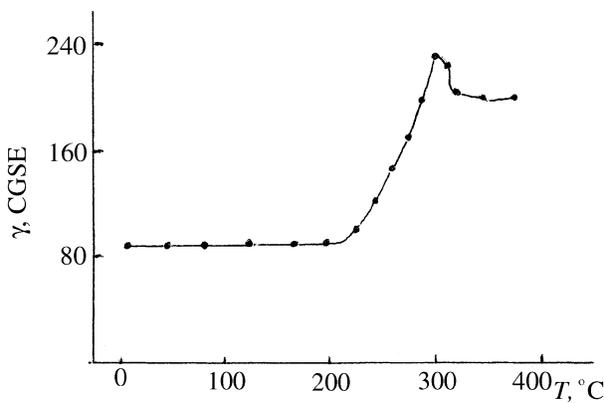


Рис. 2. Температурная зависимость пироккоэффициента γ для монокристаллов SbTiTaO_6 .

методике [2]. В направлении полярной оси монокристаллов SbTiTaO_6 на температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается четко выраженный максимум ϵ , $\text{tg } \delta$ при температуре $290 \pm 5^\circ\text{C}$, отвечающий переходу из сегнето-

в антисегнетоэлектрическую фазу (рис. 1). Спонтанная поляризация монокристаллов SbTiTaO_6 , оцененная по петлям диэлектрического гистерезиса при 20°C , составляет $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Дифференциально-термическое исследование монокристаллов титанотанталата сурьмы в интервале $25\text{--}750^\circ\text{C}$ зафиксировало эндотермический эффект, не сопровождающийся потерей веса ($270\text{--}290^\circ\text{C}$). Учитывая, что в области исследованных температур кристаллы SbTiTaO_6 не плавилась, можно заключить, что в районе температуры, соответствующей зафиксированному эндоэффекту, монокристаллы SbTiTaO_6 претерпевают фазовый переход, аналогичный обнаруженному при изучении $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$. На монокристаллах титанотанталата сурьмы изучена генерация второй гармоники лазерного излучения в функции температуры. Зависимость $J_2W(T)$ в монокристаллах SbTiTaO_6 также имеет четкий максимум в области 290°C . Резкое уменьшение сигнала J_2W в монокристаллах выше 290°C указывает на их переход в центросимметричную антисегнетоэлектрическую фазу. Перед изучением пьезоэлектрических свойств образцы поляризовали. Для этого образец в вакуумном термостате нагревали до температуры фазового перехода, определенного по максимуму аномалии $\varepsilon(T)$, затем прикладывали электрическое поле порядка $25\text{--}30 \text{ kV}/\text{cm}$ и выдерживали 3 часа при данной температуре и затем медленно охлаждали в указанном электрическом поле до комнатной температуры. Пироэффект измеряли динамическим методом с частотой модуляции теплового потока 1 kHz . Пьезоэлектрический эффект был обнаружен только в срезе, перпендикулярном оси (001). Как видно из рис. 2, максимум величины пирокоэффициента (γ) находится при 290°C . Образцы монокристаллов SbTiTaO_6 обладают высоким значением пирокоэффициента при 20°C ($\gamma = 85$ ед. СГСЕ), практически постоянным до 290°C .

Таким образом, невысокая диэлектрическая проницаемость (75 при 20°C), высокие значения пирокоэффициента при весьма малой его температурной зависимости делают монокристаллы титанотанталата сурьмы перспективными для использования в качестве рабочих элементов в пиродатчиках в интервале $20\text{--}290^\circ\text{C}$.

Список литературы

- [1] Пополитов В.И. // ЖПХ. 1992. Т. 65. В. 11. С. 2441–2444.
- [2] Пополитов В.И. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 1. С. 62–65.