

УДК 537.226 + 548.736

СТИЛВЕЛЛИТОПОДОБНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$)

© 1998 г. С. Ю. Стефанович**, В. Н. Сигаев*, Д. А. Способ*, А. В. Мосунов**

* Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

** Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 17.12.96 г.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$) со структурой стилвеллита при $0 \leq x \leq 1$. Определены их диэлектрические и нелинейно-оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В группе боросиликатов и борогерманатов редкоземельных элементов LnBXO_5 со структурой типа стилвеллита наличие сегнетоэлектрического состояния надежно установлено для соединений с РЗЭ начала ряда [1–3]. При этом наиболее подробные исследования структурных, диэлектрических, нелинейно-оптических и некоторых других свойств выполнены на выращенных по Чохральскому крупных кристаллах конгруэнтно плавящихся LaBGeO_5 и PrBGeO_5 и на полученных раствор-расплавным методом более мелких кристаллах LaBSiO_5 , характеризующихся инконгруэнтным плавлением [2, 4]. Определенные для них сегнетоэлектрические точки Кюри составили соответственно 530, 740 и 140°C. Сведения о сегнетоэлектрических точках Кюри для боросиликатов CeBSiO_5 и PrBSiO_5 (510 и 680°C) получены на порошкообразных образцах при температурных измерениях генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в [3, 4]. Из приведенных данных видно, что при уменьшении размера РЗ-катиона температуры Кюри (T_C) закономерно возрастают как в ряду боросиликатных, так и борогерманатных стилвеллитов. Следует отметить, что в силу значительной структурной анизотропии, а также высоких температур плавления соединений с РЗЭ начала ряда спекание высококачественной стилвеллитной керамики затруднено, в связи с чем в последнее время предпринимаются попытки синтеза поллярных диэлектриков на основе стилвеллитов по стеклокристаллической технологии [5, 6]. Все это заставляет при решении вопроса о диэлектрических свойствах SmBSiO_5 опираться на закономерности изменения T_C поликристаллических образцов в рядах твердых растворов на основе известных сегнетоэлектриков LaBSiO_5 и PrBSiO_5 .

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердофазный синтез образцов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$) проводили с интервалом 10 ат. % в пе-

чах электросопротивления. В качестве шихты использовали гомогенизированную стехиометрическую смесь реактивов SiO_2 , La_2O_3 - $3\text{H}_2\text{O}$, Pr_2CO_3 , $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ("х. ч." или "ч. д. а."), помещенную в алундовые тигли. Термообработку осуществляли выше 700°C с постепенным повышением температуры с шагом 50°C и промежуточным перетиранем продуктов взаимодействия. Согласно данным РФА (ДРОН-3.0, CuK_α -излучение, скорость сканирования 1 град/мин), образование стилвеллитоподобного SmBSiO_5 наблюдается при 1050°C, однако полностью однофазного состояния достичь не удается даже в результате длительного отжига (100 ч и более). Попытки получить стилвеллитоподобные боросиликаты в случае $\text{Ln} - \text{Tu-Du}$ не дали положительного результата.

Согласно РФА, промежуточным продуктом синтеза индивидуальных боросиликатов РЗЭ являются соединения LnBO_3 . Их взаимодействие с оксидом кремния с образованием LnBSiO_5 является лимитирующей стадией процесса, значительное ускорение которой достигается в результате замены кристаллического SiO_2 на аэросил – аморфный кремнезем с более высокой реакционной способностью.

Образование твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$) зафиксировано при температурах выше 1000°C. Промежуточными продуктами синтеза здесь являются твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, дальнейшее силикатообразование происходит более интенсивно по сравнению с образованием соединения SmBSiO_5 . Общее время термообработки для достижения однофазного состояния твердых растворов не превышало 65 ч.

Температуру конечного спекания керамики выбирали на основании термографических данных на двадцать градусов ниже температуры плавления (дериватограф Q-1500 MOM, Венгрия, скорость нагревания 10°C/мин, эталон сравнения – корунд). Для диэлектрических измерений

использовали керамические спеки в виде дисков диаметром 10 и толщиной 0.5 мм с нанесенными на них электродами путем вжигания золотосодержащей пасты. Температурные исследования ГВГ проводили аналогично [1–4] по схеме “на отражение” от мелкодисперсных порошков, полученных измельчением поликристаллических спеков до дисперсности 3–5 мкм, или от керамических образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные термографического исследования, а также РФА свидетельствуют об образовании непрерывного ряда твердых растворов в системах $\text{LaBSiO}_5\text{--SmBSiO}_5$ (I) и $\text{PrBSiO}_5\text{--SmBSiO}_5$ (II). Температуры плавления твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ в системах I и II линейно уменьшаются с ростом x от 1380 (I) и 1200°C (II) до 1080°C. Заметное смещение рентгеновских рефлексов на порошкограммах образцов указывает на постепенное уменьшение размеров элементарной ячейки по мере роста x в I и II, однако реальная точность рентгеновского эксперимента не позволяет количественно обсудить соответствующие зависимости. Параметры тригональной ячейки SmBSiO_5 (пр. гр. $P3_1$ или $P3_121$) в гексагональной установке оказались близкими к сообщенным в [7]: $a = 6.753$, $c = 6.584$ Å; параметры элементарных ячеек LaBSiO_5 и PrBSiO_5 составили $a = 6.871$ и 6.81 Å, $c = 6.741$ и 6.69 Å соответственно.

Температурные зависимости ГВГ закономерно изменяются от x в обеих системах. На рис. 1 представлены характерные температурные зависимости интенсивности второй гармоники ($I_{2\omega}$), позволяющие проследить эволюцию системы I. Отвечающая LaBSiO_5 кривая 1 позволяет наблюдать сегнетоэлектрическое превращение I рода вблизи 150°C, сопровождающееся значительным температурным гистерезисом. Сегнетоэлектрическое превращение в случае $x = 0.3$ (кривая 2) размыто по температуре. Область на фазовой диаграмме вблизи $x = 0.3$ можно рассматривать как переходную между превращениями I и II рода, так как на кривой 3 для образца с $x = 0.7$ уже в полной мере реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход II рода. Сегнетоэлектрическое превращение II рода отчетливо проявляется на кривой 3 как линейный в широком интервале температур (более 100°C) спад $I_{2\omega}(T)$, сменяющийся типичным для параэлектрической фазы отсутствием зависимости оптической нелинейности от температуры. Согласно [1, 3], точке излома отвечает температура собственного сегнетоэлектрического превращения II рода ($t_c = 830^\circ\text{C}$). Отсутствие аномалий на температурной зависимости ГВГ для SmBSiO_5 (кривая 4), как и для образцов с $0.7 < x < 1$, обусловлено отсутствием фазовых

превращений в интервале 20–1000°C. Данные ГВГ для системы II в интервале $0 < x < 0.3$ показывают постепенное повышение температуры излома на зависимостях $I_{2\omega}(T)$, подобного приведенному на рис. 1 (кривая 3) и его исчезновение при $x > 0.3$.

Диэлектрические измерения на керамических образцах систем I и II были проведены в интервале частот 0.1–1 МГц с целью исключить влияние релаксационных процессов, часто проявляющихся в диэлектриках при повышенных температурах на низких частотах измерительного поля. Невысокое качество керамики в стилвеллитных системах привело к существенному, более чем на порядок, снижению величины диэлектрической

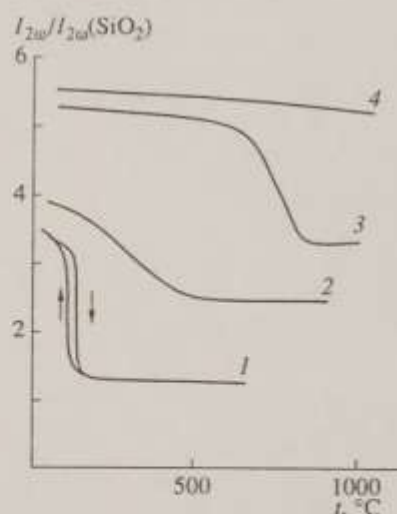


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности второй гармоники для порошков твердых растворов $(1-x)\text{LaBSiO}_5 \cdot x\text{SmBSiO}_5$, где $x = 0$ (1), 0.3 (2), 0.7 (3), 1.0 (4).

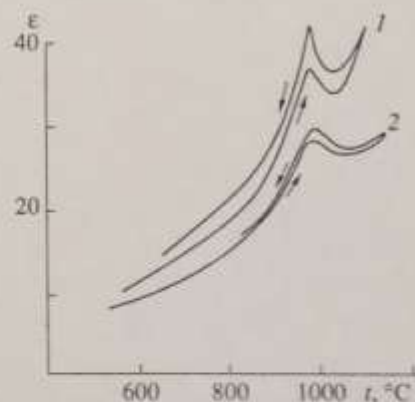


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость керамики $\text{Sm}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{BSiO}_5$ на частотах 0.1 (1), 1 МГц (2) в цикле нагревание–охлаждение (указано стрелками).

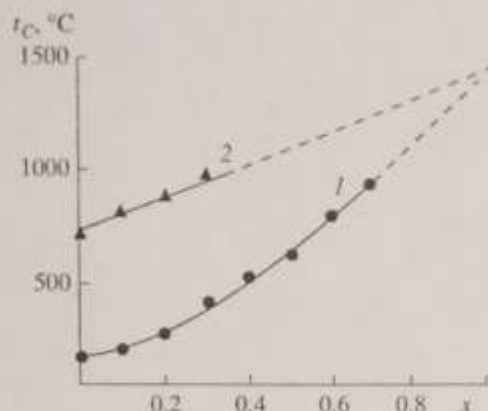


Рис. 3. Зависимости температуры Кюри от состава твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ (1), $\text{Pr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ (2).

постоянной (ϵ) по сравнению с монокристаллическими образцами LaBSiO_5 , особенно в области сегнетоэлектрического перехода. Тем не менее сегнетоэлектрические превращения отчетливо проявляются на кривых $\epsilon(T)$ в виде характерного максимума, величина которого уменьшается с ростом частоты измерительного поля: температурное положение максимума от частоты не зависит (рис. 2). Температуры максимумов диэлектрической проницаемости в методически доступном интервале до 1000°C удовлетворительно согласуются с сегнетоэлектрическими точками Кюри, найденными методом ГВГ. Полученные обоими методами экспериментальные результаты по величинам t_C в системах I и II (рис. 3) показывают монотонное возрастание t_C с ростом x в обеих системах.

Проведенная с учетом непрерывности твердых растворов экстраполяция представленных на рис. 3 зависимостей до $x = 1$ (пунктир) приводит в системах I и II к одному и тому же оценочному значению точки сегнетоэлектрического превращения SmBSiO_5 ($t_C \sim 1500^\circ\text{C}$). Поскольку температура плавления SmBSiO_5 не превышает 1100°C , полученное значение лишено реального физико-химического содержания, но может быть использовано при классификации боросиликата самария в соответствии с его структурными и диэлектрическими характеристиками. Таким образом, SmBSiO_5 является полярным кристаллическим соединением, не испытывающим фазовых превращений вплоть до температуры плавления и с этой точки зрения должен быть отнесен к пироэлектрикам. Вместе с тем отсутствие какой-либо фазовой границы в системе II позволяет приписать ему все те же свойства, что и собственному

сегнетоэлектрику PrBSiO_5 . Окончательным доводом в пользу классификации SmBSiO_5 как сегнетоэлектрика будет получение для него петли диэлектрического гистерезиса, что, однако, возможно лишь на монокристаллических или совершенных керамических образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$) со структурой стилвеллита при $0 \leq x \leq 1$. Определены их диэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Получение однофазного стилвеллитоподобного SmBSiO_5 существенно затруднено; это соединение в ряду боросиликатов РЗЭ лежит на границе устойчивости структурного типа стилвеллита. В синтезированных твердых растворах обнаружены сегнетоэлектрические фазовые переходы II рода при температурах, закономерно повышающихся с ростом содержания самария.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 95-03-08291 и 95-03-08988).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефанович С.Ю., Милль Б.В., Бутахин А.В. Сегнетоэлектричество и фазовые переходы в стилвеллите LaB-GeO_5 // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 965–970.
2. Стефанович С.Ю., Сигаев В.Н., Дечев А.В. и др. Сегнетоэлектрические свойства боросиликатов LnBSiO_5 ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$) в структурном семействе стилвеллита // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 812–822.
3. Стефанович С.Ю., Мосунов А.В., Милль Б.В., Сигаев В.Н. Сегнетоэлектричество в кристаллах семейства стилвеллита // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 10. С. 78–84.
4. Стефанович С.Ю., Сигаев В.Н., Дечев А.В., Мосунов А.В. Субсолидные фазовые состояния боросиликатов, борогерманатов и борофосфатов со структурой стилвеллита // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 10. С. 1729–1733.
5. Sigaev V.N., Stefanovich S.Yu., Sarkisov P.D., Lopatina E.V. Stilwellite Glass-Ceramics with Ferroelectric Properties // Mater. Sci. Eng. B. V. 32. P. 17–23.
6. Sigaev V.N., Lopatina E.V., Sarkisov P.D. и др. Сегнето-пироэлектрическая текстура на основе стеклокристаллических материалов, содержащих стилвеллитоподобную фазу LaBGeO_5 // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 2. С. 153–163.
7. Некрасов И.Я., Некрасова Р.А. Условия образования синтетических аналогов стилвеллита – $\text{LnBO}(\text{SiO}_4)$ // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 5. С. 1202–1205.