

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 548.4

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ И ИХ СВОЙСТВА

Е. П. Харитоновна, В. И. Воронкова, О. В. Барышникова^{*)}, С. Ю. Стефанович^{*)}

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: harit@crysc24.phys.msu.ru

В настоящей работе исследовано поле кристаллизации перспективных нелинейных оптических соединений Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ в тройной системе CaO-V₂O₅-Bi₂O₃. Выращены монокристаллы состава Ca_{1.23}Bi_{0.18}VO₄ и исследованы их физические свойства в сравнении с характеристиками поликристаллических образцов. В кристаллах наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре 728 °С, их проводимость при 800 °С близка к 10⁻⁴ Ом⁻¹см⁻¹. Оптическая нелинейность соединений Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ имеет максимум при концентрации висмута $x = 0.14$.

Введение

Соединения Ca₉R(VO₄)₇ (R = La-Lu, Y, Bi) представляют интерес как новые перспективные материалы нелинейной оптики [1, 2], причем максимальная нелинейно-оптическая активность в этом ряду наблюдается у Ca₉Bi(VO₄)₇ [3, 4]. Согласно [5], последний состав следует рассматривать как крайний в системе твердых растворов Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ (0 ≤ x ≤ 0.14), образующихся на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика ортованадата кальция Ca₃(VO₄)₂ с точкой Кюри T_c = 1110 °С [6]. Полученные на поликристаллических образцах данные по генерации второй оптической гармоники [3, 4] указывают на сегнетоэлектрический фазовый переход с T_c ≈ 800 °С для отвечающей стехиометрии Ca₉Bi(VO₄)₇ композиции Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ с x = 0.14 (Ca_{1.28}Bi_{0.14}VO₄). В настоящей работе впервые поставлена задача исследования диэлектрических свойств Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ на монокристаллических образцах.

Предыдущие попытки выращивания кристаллов Ca_{1.28}Bi_{0.14}VO₄ в [2, 7, 8] были выполнены путем кристаллизации расплавов стехиометрического состава. При этом одновременно кристаллизовались соединения с меньшим содержанием висмута — Ca_{1.36}Bi_{0.08}VO₄ и Ca_{1.33}Bi_{0.09}VO₄. При исследовании их структуры обнаружилось возрастание плотности и размеров элементарной ячейки с повышением концентрации висмута. Параметры элементарной ячейки и плотность составили a = 10.848(1), c = 38.048(6) Å, d_{calc} = 3.326 г/см³ для Ca_{1.36}Bi_{0.08}VO₄ и a = 10.857(1), c = 38.063(6) Å, d_{calc} = 3.369 г/см³ для Ca_{1.33}Bi_{0.09}VO₄ в установке с пространственной группой R3c. При

использовании тиглей большого объема авторам удалось получить описанным выше методом крупные монокристаллы Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ размером до 4 × 3 × 3 см [8], содержание висмута в кристаллах и в этом случае оказалось меньше x = 0.14. С целью дальнейшего совершенствования методов выращивания монокристаллов нелинейно-оптических ванадатов в настоящей работе предусмотрено изучение поля кристаллизации твердых растворов Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ в тройной системе CaO-V₂O₅-Bi₂O₃.

Выращивание монокристаллов и методика исследований

С помощью высокотемпературной микроскопии изучалось поле кристаллизации соединения Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ в тройной системе CaO-V₂O₅-Bi₂O₃. Исследованные составы и границы поля приведены на рис. 1. Соединение Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ в указанной тройной системе имеет узкое поле кристаллизации, ограниченное полями кристаллизации соединений Ca₄BiV₃O₁₃, CaBiVO₅, Ca₉Bi₃V₁₁O₄₁, CaVO₃ и др. Температура плавления составов и температура кристаллизации падает по мере увеличения концентрации висмута и вандия.

Для выращивания монокристаллов Ca_{1.5-1.5x}Bi_xVO₄ методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве был выбран состав 56 мол.% CaO, 15 мол.% Bi₂O₃, 29 мол.% V₂O₅, характеризующийся избытком вандия и висмута по отношению к составу Ca_{1.29}Bi_{0.14}VO₄ и температурой плавления исходной смеси ниже 1200 °С.

Смесь реактивов CaCO₃, Bi₂O₃ и V₂O₅ особой чистоты перемешивали в агатовой шаровой мель-

^{*)} Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

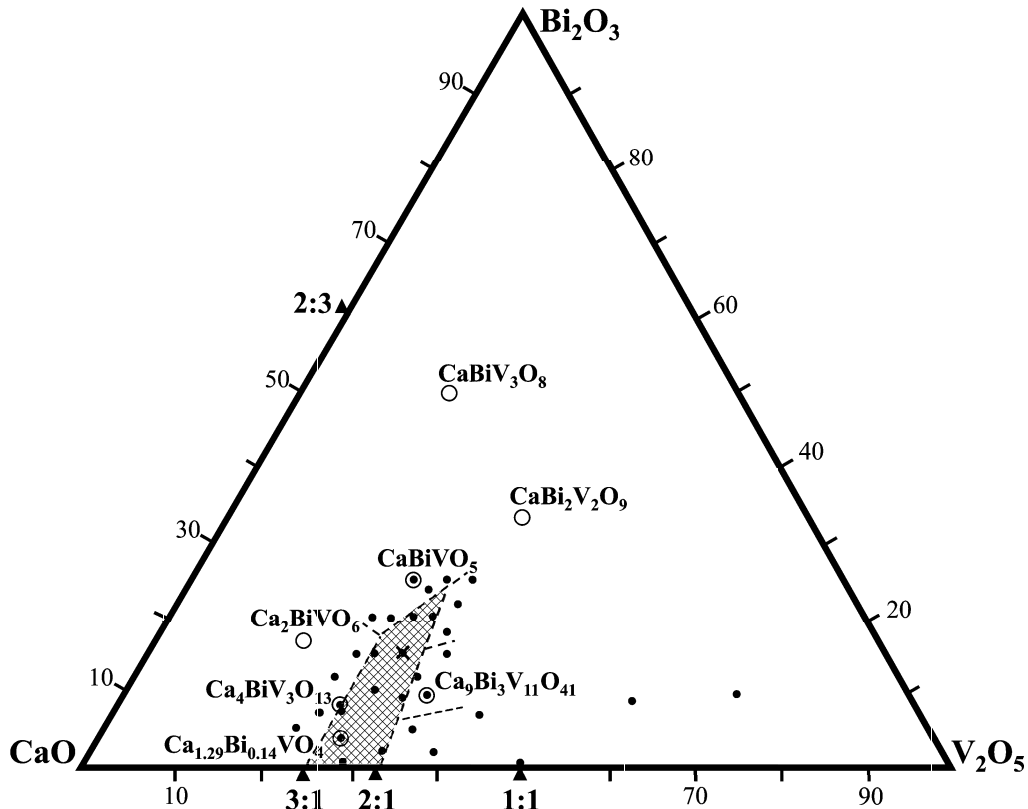


Рис. 1. Поле кристаллизации $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ в тройной системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$. Исследованные составы обозначены точками, кружок обозначает составы соединений, кристаллизующихся в данной системе. Состав, выделенный крестиком, выбран для выращивания монокристаллов.

нице и заправляли в платиновый тигель объемом 30 мл. Рост проходил в воздушной атмосфере. Тигель с расплавом выдерживали при температуре 1170°C в течение 12 ч и затем охлаждали до 1000°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$. После этого расплав сливали, а тигель с кристаллами охлаждали до комнатной температуры со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Идентификация фаз проводилась с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Плотность кристаллов определяли гидростатическим взвешиванием в толуоле, их морфологию исследовали на гониометре ZRG-3. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью калориметра ThermoPhlex. Для высокотемпературной микроскопии использовался микроскоп МБС-1, снабженный нагревательной приставкой.

Содержание висмута x в синтезированных монокристаллах $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ было определено путем сопоставления температур сегнетоэлектрического фазового перехода самих выращенных монокристаллов и полученных методом твердофазного синтеза в работе [9] керамических образцов.

Синтезированные в [9] однофазные порошки $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ составов $0 \leq x \leq 0.18$ были исследованы нами методом генерации второй оптической гармоники в зависимости от температуры аналогично [2, 3]. Для измерений использовались мелкодисперсные препараты с размером кристаллического

зерна 3–5 мкм. Сигнал второй гармоники регистрировался по схеме «на отражение», в качестве эталона применяли порошок кристаллического кварца той же дисперсности. Согласно [10], указанная методика позволяет по относительной интенсивности сигнала второй гармоники $Q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ полуколичественно определить усредненную по направлениям нелинейную оптическую восприимчивость материала $\langle d \rangle \approx d_{11}(\text{SiO}_2)\sqrt{Q}$, где $d_{11}(\text{SiO}_2) = 0.364$ пм/В [11]. Данные по температурам исчезновения эффекта ГВГ при нагревании образуют зависимость $T_c(x)$, которую можно использовать как калибровочную кривую, позволяющую по известной температуре фазового перехода достаточно точно определить величину x в ряду составов $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$.

Оптические свойства изучали на поляризационном микроскопе МИН-8, диэлектрические — с помощью мостов переменного тока на частотах 1–100 кГц (Р 5083) и на частоте 1 МГц (ВМ 431Е «Тесла»). Для диэлектрических измерений на монокристаллические образцы в виде пластин, ориентированных большой гранью вдоль и перпендикулярно оптической оси (ось c), наносили электроды путем вжигания содержащей серебро или платину пасты. Показатель преломления кристаллов был оценен по методу Дю-Шельна [12] под поляризационным микроскопом. Тест на пьезоэффект проводился статическим методом [13].

Результаты и обсуждение

В результате опытов по выращиванию были получены монокристаллы $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ размером до $15 \times 10 \times 10$ мм. В отличие от данных [7, 8] монокристаллы, растущие на поверхности и на дне тигля, были одинаково окрашены, при этом монокристаллы со дна тигля в большей части объема были мутными из-за обилия микротрещин, в то время как монокристаллы на поверхности расплава оказались более прозрачными. Участки кристаллов размерами до $5 \times 5 \times 5$ мм не содержали трещин и обладали хорошим оптическим качеством.

Кристаллы были огранены гранями ромбоэдра первого рода $\{20\bar{2}3\}$ и пинакоида $\{0001\}$ (рис. 2). На всех гранях монокристаллов наблюдались макроступени, ориентированные вдоль направлений осей \mathbf{a} в тригональной установке.

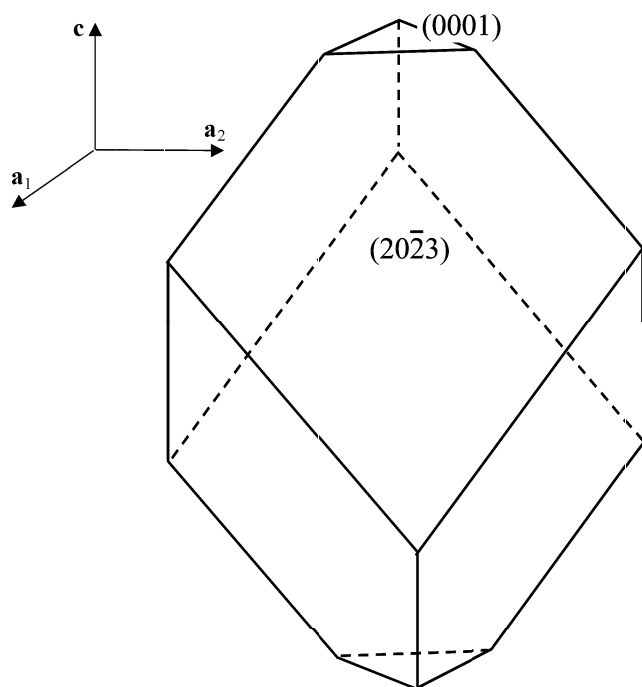


Рис. 2. Морфология кристаллов $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ в тригональной установке

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные кристаллы изоструктурны соединению $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ ($\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$). В принятой в литературе тригональной установке с пространственной группой $R\bar{3}c$ параметры элементарной ячейки составили $a = 10.92$, $c = 38.50$ Å, что несколько превышает значения, приведенные в работах [2, 7–9]. Кристаллы оказались одноосными, оптически отрицательными, тест на пьезоэффект подтвердил отсутствие у них центра симметрии. Оцененный по методу Дю-Шельна показатель преломления кристаллов составил 1.99 ± 0.09 , что даже с учетом невысокой точности наших измерений превосходит результат более точных измерений кристаллов $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ в работе [8]: $n_o = 1.8747$, $n_e = 1.8538$ (на длине волны 1.064 мкм) [14]. Температура плавления полученного соединения, по данным ДТА, оказалась на

50°C ниже приведенной в [8] для $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ и составила $1136 \pm 8^\circ\text{C}$, тогда как экспериментальная плотность полученных монокристаллов оказалась несколько выше определенной по литературным данным [2, 7] и составила 3.55 ± 0.01 г/см³. Учитывая все эти результаты, можно заключить, что в нашем случае образовались монокристаллы твердого раствора $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$, где $x > 0.14$.

Фазовый переход полярная–центросимметричная фаза проявляет себя как максимум диэлектрической проницаемости ϵ_{33} при измерении зависимостей $\epsilon(t)$ вдоль полярной оси \mathbf{c} монокристаллов (рис. 3). Повышенная диэлектрическая проницаемость полученных кристаллов при комнатной температуре в направлении полярной оси ($\epsilon_{33} = 70$), характерный максимум на низких частотах 1000 Гц и более, а также характерная форма максимума свидетельствуют о сегнетоэлектрической природе превращения. В направлении, перпендикулярном оси \mathbf{c} , диэлектрическая проницаемость ϵ_{11} при комнатной температуре не превышает 20, слабо растет с температурой и не испытывает заметных аномалий (рис. 3). Тем самым сегнетоэлектричество в кристаллах $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ следует классифицировать как одноосное.

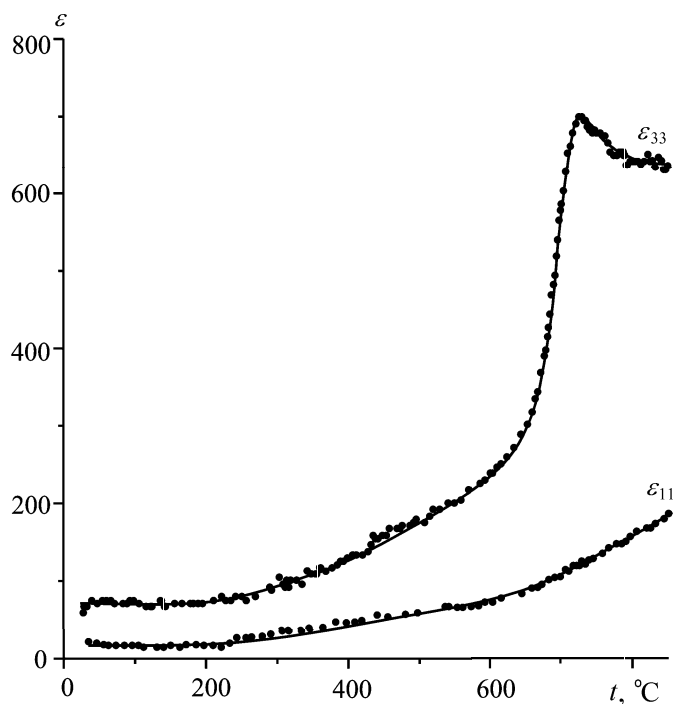


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$, измеренные на частоте 1 МГц

Из данных измерений интенсивности генерации второй оптической гармоники (рис. 4, кривая 1) следует, что оптическая нелинейность в ряду составов $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ сильно увеличивается с ростом x от 0 до 0.14, а затем спадает, вероятно, из-за нарастающей желтой окраски вещества и уменьшения его прозрачности на длине волны второй гармоники ($\lambda = 0.532$ мкм).

Температура Кюри $T_c = 728^\circ\text{C}$ выращенных в настоящей работе монокристаллов оказалась на 75°C меньше приведенной в работах [3, 9] для $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ (состав с $x = 0.14$ в ряду $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$), что является еще одним доводом в пользу того, что содержание висмута в кристаллах в нашем случае превышает $x = 0.14$. Использование кривой 2 на рис. 4 как калибровочной позволяет приписать полученным нами кристаллам состав $\text{Ca}_{1.23}\text{Bi}_{0.18}\text{VO}_4$. Положение максимума на температурной зависимости $\epsilon_{33}(t)$ кристаллов не меняется при измерениях в режимах нагрева и охлаждения, что отвечает фазовому переходу второго рода.

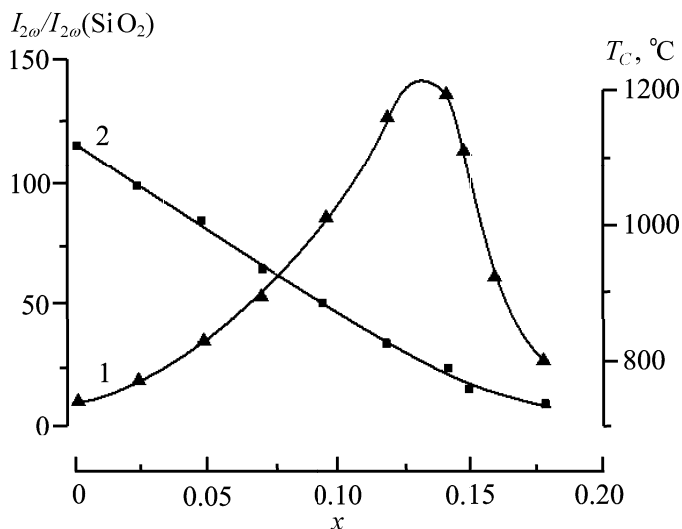


Рис. 4. Интенсивность сигнала второй оптической гармоники (1) и температура T_c перехода в centrosymmetric фазу (2) в порошкообразных образцах $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$

Температурные зависимости электропроводности монокристаллов $\text{Ca}_{1.23}\text{Bi}_{0.18}\text{VO}_4$, измеренные в частотном диапазоне 1 кГц–1 МГц вдоль и перпендикулярно полярной оси c , близки во всем исследованном температурном интервале 20–1000 $^\circ\text{C}$. Электро-

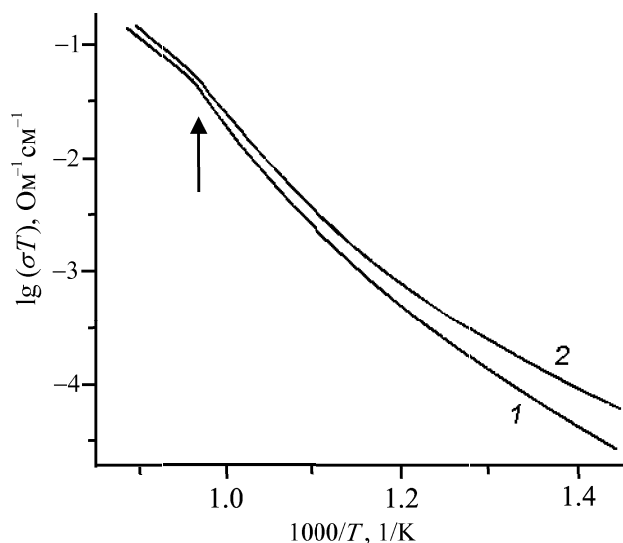


Рис. 5. Электропроводность монокристалла $\text{Ca}_{1.23}\text{Bi}_{0.18}\text{VO}_4$ вдоль (1) и перпендикулярно (2) полярной оси c на частоте 1 кГц (положение фазового перехода отмечено стрелкой)

проводность монокристаллов оказалась практически изотропной на всех частотах. В высокотемпературной области электропроводность на частоте 1 кГц подчиняется закону Аррениуса, причем величина электропереноса в направлении оси c несколько уступает значениям в перпендикулярном направлении (рис. 5). В точке сегнетоэлектрического фазового перехода проводимость испытывает излом, соответствующий понижению энергии активации проводимости выше T_c до 1.2 эВ. При 800 $^\circ\text{C}$ проводимость $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ с $x = 0.18$ составляет около $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ — сравнительно большую величину для проводников по двухвалентным ионам кальция, однако на порядок более низкую, чем для начинающего этот ряд твердых растворов состава с $x = 0$ ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [15].

Заключение

Проведенные исследования показали, что соединение $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ в системе $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3$ имеет узкое поле кристаллизации, ограниченное полями кристаллизации соединений $\text{Ca}_4\text{BiV}_3\text{O}_{13}$, CaBiVO_5 , $\text{Ca}_9\text{Bi}_3\text{V}_{11}\text{O}_{41}$, CaVO_3 и др. При спонтанной кристаллизации из раствор-расплава, содержащего 56 мол.% CaO , 15 мол.% Bi_2O_3 , 29 мол.% V_2O_5 были получены монокристаллы с содержанием висмута $x = 0.18$. Таким образом, область существования твердых растворов типа $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ оказалась шире, чем предполагалось в [5].

При температуре 728 $^\circ\text{C}$ у полученных монокристаллов наблюдался сегнетоэлектрический фазовый переход, что почти на 400 $^\circ\text{C}$ ниже температуры аналогичного перехода в кристаллах $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ с $x = 0$ [6]. Электропроводность монокристаллов $\text{Ca}_{1.23}\text{Bi}_{0.18}\text{VO}_4$ при температуре 800 $^\circ\text{C}$ близка к $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Оптическая нелинейность соединений $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$, изученная с использованием поликристаллических образцов, увеличивается с ростом содержания висмута до $x = 0.14$, при более высокой концентрации примеси наблюдается уменьшение интенсивности сигнала второй гармоники, что может объясняться понижением прозрачности соответствующих образцов на длине волны второй гармоники $\lambda = 0.532 \text{ мкм}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-03-32434) и программы «Университеты России» (УР.01.03.069).

Литература

1. Sleight A. W., Huang J. // US Patent N 5202891, 1993.
2. Evans J.S., Huang J., Sleight A. W. // J. Solid State Chem. 2001. **157**. P. 255.
3. Лазорьяк Б.И., Белик А.А., Стефанович С.Ю. и др. // ДАН. 2002. **384**, № 6. С. 780.
4. Lazoryak B.I., Baryshnikova O.V., Stefanovich S.Yu. et al. // Chemistry of Materials. 2003. **15**, N 15. P. 3003.

5. *Kim M.S., Park S.M., Kim H.K.* // J. of the Korean Chem. Soc. 1999. **43**, N 5. P. 547.
6. *Glass A.M., Abrahams S.C., Ballman A.A.* // Ferroelectrics. 1978. **17**, N 3/4. P. 579.
7. *Kim M.S., Lah M.S., Kim H.K.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. **23**, N 1. P. 98.
8. *Kim H.K., Kim M.S., Park S.M., Sleight A.W.* // J. Crystal Growth. 2000. **219**. P. 61.
9. *Лазорьяк Б.И., Барышникова О.В., Воронцова О.Л.* и др. // Сб. тр. Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ОДРО-2002). 5-7 сентября 2002 г. Сочи. Россия. С. 145.
10. *Stefanovich S.Yu.* // Abstr. Book of Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94). August 1994. Amsterdam. P. 249.
11. Справочник по лазерам: В 2 т. Под ред. А.М. Прохорова. М., 1978. Т. 2.
12. *Miller A.* // J. Opt. Soc. Amer. 1968. **58**. P. 428.
13. Физика твердого тела: Спецпрактикум. М., 1983.
14. *Kim M.S., Park S.M., Kim H.K.* // J. Indust. Engin. Chem. 2000. **6**, N 3. P. 144.
15. *Леонидов И.А., Белик А.А., Леонидова О.Н., Лазорьяк Б.И.* // Журн. неорг. хим. 2002. **47**, № 3. С. 357.

Поступила в редакцию
27.01.04