

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 5 — 1974

УДК 537.226 + 537.311.33:535

А. Ф. ВОЛКОВ, Н. Ф. КАРЯКИНА, В. А. КОПЦИК, В. К. НОВИК,
А. А. РАТНИКОВ

ВНУТРЕННИЕ ПОЛЯ В СТИБИОТАНТАЛИТЕ

В работе содержатся результаты расчета внутренних полей и спонтанной поляризации в структуре стибьотанталита $SbTaO_4$, выполненного по статической модели точечных зарядов и точечных дипольных моментов. На основании полученных данных делаются выводы о сегнетоактивности подрешетки типа B в стибьотанталите.

Связь микроскопических характеристик сегнетоэлектрика кислороднооктаэдрического типа с его сегнетоэлектрическими свойствами может быть установлена с помощью расчета внутренних полей.

Достаточная сложность структуры стибьотанталита и известные экспериментальные данные по его сегнетоэлектрическим свойствам вполне оправдывают выбор модели точечных зарядов и диполей для расчета внутренних полей по методу, описанному в работе [1].

Расчетная часть и результаты

Пространственная группа симметрии стибьотанталита при комнатной температуре (сегнетофаза) $Pna2_1$. Координаты неэквивалентных атомов приведены в табл. 1 в долях соответствующего ребра элементарной ячейки ($a=2,91 \text{ \AA}$, $b=5,542 \text{ \AA}$, $c=11,78 \text{ \AA}$).

Таблица 1

Координаты
неэквивалентных атомов в
структуре $SbTaO_4$

Атомы	x	y	z
Sb	—0,04	0,00	0,00
Ta	0,00	0,375	0,25
O ₁	0,16	0,33	0,09
O ₂	0,75	0,12	0,17
O ₃	0,25	0,12	0,33
O ₄	0,84	0,33	0,41

Таблица 2

Внутренние поля и вклады ионов в спонтанную поляризацию P_s в модельном кристалле $SbTaO_4$

Ионы	$\alpha \text{ \AA}^3$	$E_x \cdot 10^{-8}$ в/см	E_y	E_z	$ E $	$\rho \%$
Sb	4,0	0,0	0,1	—0,2	—0,2	—0,3
Ta	0,4	—1,9	1,4	8,8	9,1	1,4
O ₁	2,4	—6,7	3,0	4,9	8,8	4,9
O ₂	2,4	—46,2	7,3	26,2	52,8	24,8
O ₃	2,4	17,3	16,7	0,1	23,7	0,3
O ₄	2,4	174,5	2,5	61,2	182,5	68,9

Для модельного кристалла $ABO_4(SbTaO_4)$ значения поляризуемостей ионов первоначально были взяты из работы [2]. Коэффициент зарядности γ равен 0,5. Это значение учитывает ионно-ковалентность

связей и сглаженность применяемой модели. В табл. 2 приведены результаты расчета для модельного кристалла, где $|E| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2 + E_z^2}$, $P_s\%$ означает относительный вклад в P_s каждого отдельного иона.

Из табл. 2 видно, что по порядку величины внутренние поля E на ионах и их соотношения ($E_0 > E_B > E_A$) такие же, как и в перовскитах [3]. Анионы кислорода, главным образом анионы O_2 и O_4 , дают основной вклад в P_s^T . Вклад катионов типа B в P_s заметно больше соответствующего вклада катиона типа A .

Полученная в результате расчета величина спонтанной поляризации P_s^T равна 304 мккул/см².

Приблизженный характер модели не может оправдать расхождение $P_s^T = 304$ мккул/см² и экспериментально полученной величины $P_s = 30$ мккул/см² [4].

Очевидно, отличие P_s^T от P_s вызвано достаточно произвольным выбором параметров модели поляризуемости ионов и возможной ошибкой определения координат ионов кислорода ($\sim 2\%$).

Дальнейшие расчеты показали, что подвижки ионов кислорода в пределах ошибки определения координат изменяют P_s^T не более чем на 30% .

В табл. 3 приведены сравнительные расчетные данные E и P_s^T для нескольких модельных кристаллов ABO_4 с варьированными значениями поляризуемостей ионов. Надо отметить, что ионная часть P_s^T меняется лишь при изменении взаимного расположения ионов и не зависит от их поляризуемостей, при этом $P_s^{\text{ион}} = 6 \div 8$ мккул/см².

Из табл. 3 видно, что E и P_s^T почти не зависят от поляризуемостей катионов типа A и B . Спонтанная поляризация и внутренние поля сильно зависят от поляризуемости ионов кислорода α_0 .

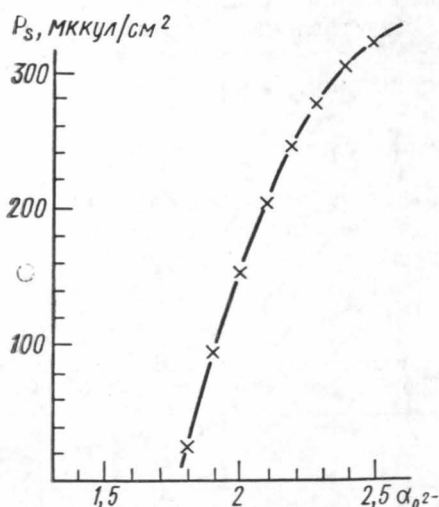


Рис. 1. Зависимость расчетной величины спонтанной поляризации P_s^T $RbTaO_4$ от поляризуемости ионов кислорода α_0^2 .

Для дальнейших расчетов были выбраны $\alpha_A = 4\text{Å}^3$ и $\alpha_B = 0,4\text{Å}^3$. Величину P_s в кислороднооктаэдрических сегнетоэлектриках можно оценить по ее ионной части $P_s^{\text{ион}}$, которая обычно составляет $(10 \div 30)\%$ от общей величины P_s , т. е. должна находиться в пределах $25 \div 75$ мккул/см². Расчетная величина спонтанной поляризации P_s^T достигает этих значений при $\alpha_0 = 1,8 \div 1,9 \text{Å}^3$ (рис. 1). Рефрактометрические данные не противоречат сделанному выбору значений $\alpha_0 = 1,9 \text{Å}^3$ [5].

Таблица 3

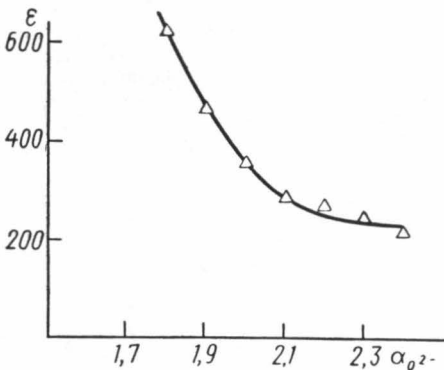
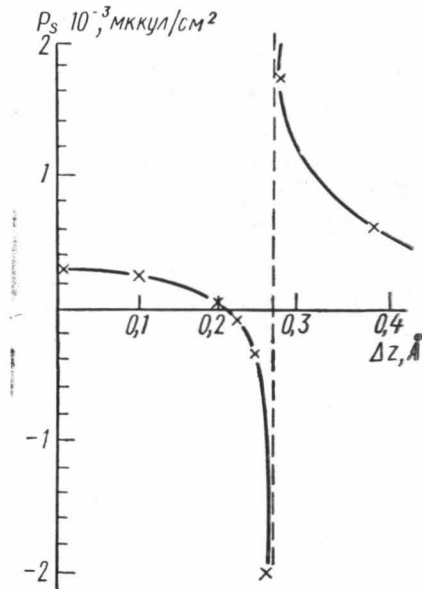
Сравнительные расчетные данные для нескольких модельных кристаллов ABO_4

$\alpha_A, \text{Å}^3$	$\alpha_B, \text{Å}^3$	$\alpha_O, \text{Å}^3$
4	0,4	2,4
4	0,4	1,9
1,5	0,4	2,4
1,5	0,8	2,4

 $E \cdot 10^8 \text{ в/см}$

Ионы	$P_s^T=304,$ мккул/см ²	$P_s^T=95,$ мккул/см ²	$P_s^T=324,$ мккул/см ²	$P_s^T=448,$ мккул/см ²
Sb	0,2	4,6	0,3	1,1
Ta	9,1	12,4	8,7	9,7
O ₁	8,8	21,8	7,2	9,6
O ₂	52,8	162,9	44,6	67,2
O ₃	23,7	26,5	23,2	27,0
O ₄	182,5	302,5	140,9	176,8

Был еще проведен расчет диэлектрической проницаемости ϵ_0 со следующими значениями: $\alpha_A=1 \text{ Å}^3$, $\alpha_B=1,9 \text{ Å}^3$ и $\alpha_O=0,4 \text{ Å}^3$. Известно, что $\epsilon=dP/dE$, поэтому было рассчитано изменение P_s^T при наложении некоторого добавочного поля $E_{\text{доб}}$. Линейность модели позволяет сделать произ-

Рис. 2. Рассчитанная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ стибитантала от поляризуемости иона кислорода α_{O_2} .Рис. 3. Зависимость P_s^T от антипараллельных смещений по оси z ионов кислорода O_2 и O_3 .

вольный выбор $E_{\text{доб}}$. На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость диэлектрической проницаемости от поляризуемости ионов кислорода.

Диэлектрическая проницаемость стибитанталита при комнатной температуре лежит в пределах (300÷450) [4]. Из графика рис. 2 видно, что эти значения реализуются при $\alpha = 1,9 \div 2,1 \text{ \AA}^3$.

Дальнейшие расчеты показали, что P_s^T в SbTaO_4 наиболее чувствительна к смещениям ионов по оси z (что естественно, так как ось z полярная). Причем больше всего влияют подвижки ионов кислорода; смещение катиона типа B изменяет P_s сильнее, чем смещение катиона типа A .

Роль VO_6 октаэдров в возникновении P_s в кислороднооктаэдрических сегнетоэлектриках подчеркивалась неоднократно. На рис. 3 представлена зависимость P_s от антипараллельных смещений по оси z кислородов O_2 и O_3 , образующих экваториальную плоскость TaO_6 октаэдра. Даже небольшие смещения этих кислородов могут привести к значительным изменениям P_s вплоть до потери устойчивости.

Таким образом, распределение внутренних полей на ионах, относительные вклады ионов в спонтанную поляризацию, сравнение влияний на P_s^T поляризуемостей и подвижек катионов A и B , повышенная чувствительность величины P_s^T к изменению локального окружения катиона B — все это позволяет предположить, что в стибитанталите SbTaO_4 [6] за сегнетоэлектрические искажения ответственна подрешетка катионов типа B .

Описание программы расчета, выполненного на БЭСМ-4, и дополнительных данных приведены в [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев С. В., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С. «Кристаллография», 5, 718, 1960.
2. Томашпольский Ю. Я., Веневцев Ю. Н. «Кристаллография», 12, 24, 1967. Волков А. Ф. Реферат канд. диссертации. Физико-химический ин-т, 1969.
3. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. В., Зубов Ю. А. «Кристаллография», 3, 473, 1958.
4. Карякина Н. Ф. Реферат канд. диссертации. МГУ, 1972.
5. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., 1959.
6. Гаврилова Н. Д., Карякина Н. Ф., Копчик В. А., Новик В. К. ДАН СССР, 195, 823, 1970.

Поступила в редакцию
28.8 1972 г.

Кафедра
физики кристаллов