

Н. Д. ГАВРИЛОВА, Н. Ф. КАРЯКИНА, В. А. КОПЧИК, В. К. НОВИК

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛА СТИБИОТАНТАЛИТА

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 21 IV 1970)

Нами обнаружены сегнетоэлектрические и высокие электрооптические свойства у природного стибитанталита $\text{Sb}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$ в области температур ниже 400°C .

Естественный стибитанталит встречается в виде полисинтетических двойников, имеющих плоскость спайности, перпендикулярную оси второго порядка (^{1, 2}). Рентгеновскими исследованиями минералов из месторождений Австралии и Калифорнии (²) были определены пространственная группа $\text{Pna}2_1$, параметры ячейки: $a = 4,916 \text{ \AA}$, $b = 5,542 \text{ \AA}$, $c = 11,78 \text{ \AA}$ (рис. 1) и координаты атомов. Исследования (^{6, 7}) чистых синтезированных соединений SbTaO_4 и SbNbO_4 подтвердили эти данные.

Сообщения о физических свойствах природных кристаллов стибитанталита посвящены в основном измерениям дисперсии показателей преломления и угла оптических осей, их связи с плотностью образцов (¹), качественному обнаружению пьезо- и пироактивности (^{1, 3, 10}). В частности указывалось, что относительное содержание Ta и Nb в образцах сильно влияет на их физические свойства (плотность, окраску, коэффициенты преломления и др.).

Методика и результаты исследований

В нашем распоряжении имелись три образца природного стибитанталита из месторождения Alto Rigondo (Мозамбик). Все образцы были выколоты по плоскости спайности. Ориентирование образцов по рентгенограммам подтвердило перпендикулярность плоскости спайности оси второго порядка.

Удельный вес образцов, измеренный взвешиванием в жидкости известной плотности, равнялся $7,28 \pm 0,17 \text{ г/см}^3$. У одного из образцов (удельный вес $7,14 \text{ г/см}^3$) рентгеноспектральным анализом было определено процентное содержание тантала, ниобия, висмута, железа и цинка. Тантал определялся по L_α -линии, ниобий — по K_α -линии кристалла LiF в первом порядке отражения. Образец содержал 34,6% тантала, 3,38% ниобия, 0,5% железа и цинка, 7% висмута. Такое значительное количество висмута характерно для естественных образцов (^{1, 2}).

Для исследования электрических свойств образцов на их полярные срезы вжигались серебряные электроды. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, спонтанной поляризации $P_s(T)$,

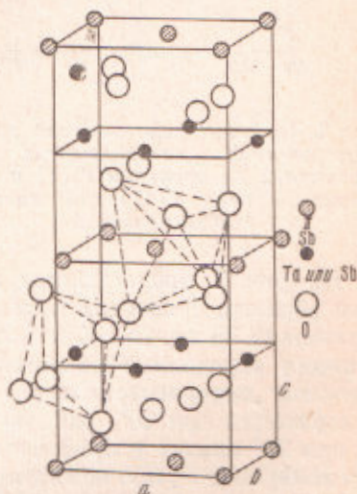


Рис. 1. Структура минерала стибитанталита SbTaO_4

коэрцитивного поля $E_k(T)$ и пьезоэлектрического коэффициента измерялись в условиях автоматической стабилизации температуры образцов с точностью не хуже $0,02^\circ$. Величина диэлектрической проницаемости определялась в поле менее 1 в/см на частоте 1 кГц. Значения спонтанной поляризации и коэрцитивного поля рассчитывались по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 1 кГц и амплитуде приложенного поля $5,4$ кВ/см. Измерение пьезоэлектрического коэффициента производилось статическим компенсационным методом ⁽¹¹⁾.

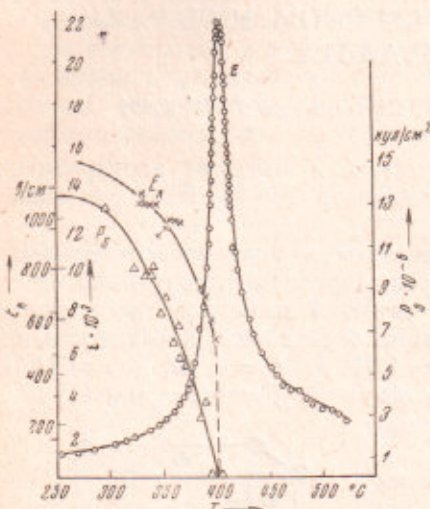


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, спонтанной поляризации $P_s(T)$ и коэрцитивного поля $E_k(T)$ для минерала стибьотанталита.

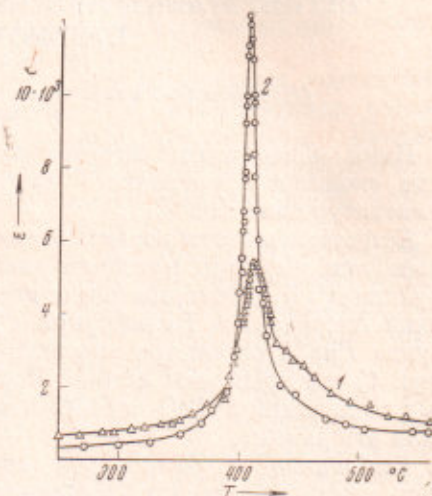


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры для второго и третьего образцов стибьотанталита толщиной $3,2$ мм (1) и 1 мм (2).

На рис. 2 представлены зависимости $\epsilon(T)$, $P_s(T)$ и $E_k(T)$ для первого образца. Величина пьезоэлектрического коэффициента этого образца составляла 50 ед. CGSE и была постоянна в интервале $40 \div 100^\circ$. Экстраполяция значения P_s , измеренного при 250° , к комнатной температуре с учетом пьезоэлектрического коэффициента дает величину спонтанной поляризации при 20° , равную $16,8$ мккул/см² ($5 \cdot 10^4$ ед. CGSE). Величина E_k при 20° близка к пробойному значению, что затрудняет непосредственное измерение P_s при комнатной температуре.

На рис. 3 изображены зависимости $\epsilon(T)$ для второго и третьего образцов. Третий образец имел толщину 1 мм и был выколот из второго толщиной $3,2$ мм. Для тонкого образца одновременно со смещением точки Кюри на 5° в область низких температур наблюдается возрастание пика диэлектрической проницаемости, что, по-видимому, связано с улучшением однородности состава образца. Об этом же свидетельствовало отсутствие униполярности петель диэлектрического гистерезиса и, соответственно ⁽¹²⁾, малый (в интервале $40\text{--}250^\circ$ около 6 ед. CGSE) пьезоэлектрический коэффициент.

Величина пьезоэлектрического модуля первого образца при гидростатическом сжатии равна $3,54 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE/дин.

Наблюдение поперечного электрооптического эффекта производилось интерференционным методом. Для отношения $l/d = 1,8$ и значения показателя преломления $2,4$ ⁽¹⁾ электрооптические коэффициенты на длине волны $0,63$ м равны

$$r_{33} \simeq 78 \cdot 10^{-8} \text{ ед. CGSE},$$

$$r_1 = a_1 r_{13} + a_2 r_{23} \simeq 40,5 \cdot 10^{-8} \text{ ед. CGSE}.$$

Полуволновые напряжения имеют значения 1 и 1,9 кв соответственно. Сравнение со значениями электрооптических коэффициентов других материалов: $30 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE для KH_2PO_4 (КДР) ⁽¹⁴⁾, $90 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE для LiNbO_3 ⁽¹⁵⁾ — позволяет сделать вывод о перспективности применения стибитанталита в электрооптике.

Обсуждение результатов

Исследованные минералы стибитанталита по химическому составу можно отнести к твердому раствору стибитанталита и висмутотанталита $\text{Sb}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4 \cdot \text{Bi}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$. Естественные кристаллы стибитанталита и висмутотанталита являются изоморфными ^(2, 4).

На всех исследованных образцах наблюдались такие характерные для сегнетоэлектриков свойства как аномальный характер зависимости $\epsilon(T)$, петли диэлектрического гистерезиса, повышенная пьезоэлектрическая активность. Совпадение температур максимума диэлектрической проницаемости и исчезновения спонтанной поляризации свидетельствует о фазовом переходе в области 400° .

Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon(T)$, подчиняется закону Кюри — Вейсса с константой $C = (2,49 \pm 0,67) \cdot 10^5$ град. Закон «двойки» ($2 \pm 0,2$) выдерживается с хорошей точностью (рис. 4).

Анализ, проведенный в рамках теории Гинзбурга — Девошира по данным рис. 2 и 4 в предположении, что фазовый переход в стибитанталите является фазовым переходом второго рода, дает в разложении $\Phi = \Phi_0 + A(T - T_0)P^2 + BP^4$ следующие значения коэффициентов: $A = 3,98 \cdot 10^3$ град⁻¹, $B = 2,88 \cdot 10^{-12}$ см⁴ · (ед. CGSE)⁻².

Количественное различие параметров отдельных образцов можно объяснить в первую очередь различиями в химическом составе образцов. Удельный вес исследованных образцов варьируется в пределах $\pm 2,5\%$ (при погрешности определения плотности не более $\pm 0,2\%$). Поскольку чистые составы SbTaO_4 и SbNbO_4 отличаются по плотности только на 14%, то имеющаяся разность свидетельствует о вариациях процентного содержания Ta, Nb и Bi в соединениях и о возможной их нестехиометрии.

Стибитанталит является сегнетоэлектриком кислороднооктаэдрического типа с химической формулой $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$. По аналогии с известными соединениями можно предположить, что фазовый переход в стибитанталите относится к переходам типа смещения. Ионы А и В в структуре стибитанталита находятся в центрах несколько искаженных кислородных октаэдров (рис. 1).

В соответствии с критерием Смоленского — Маттиаса ⁽¹²⁾ существования спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках кислороднооктаэдрического типа, появление спонтанной поляризации в стибитанталите, вероятно, обусловлено смещением иона В в кислородном октаэдре, так как катион А после отдачи валентных электронов не будет иметь электронного строения благородного газа. Больших величин спонтанной поляризации следует ожидать от изоструктурных соединений, содержащих ниобий.

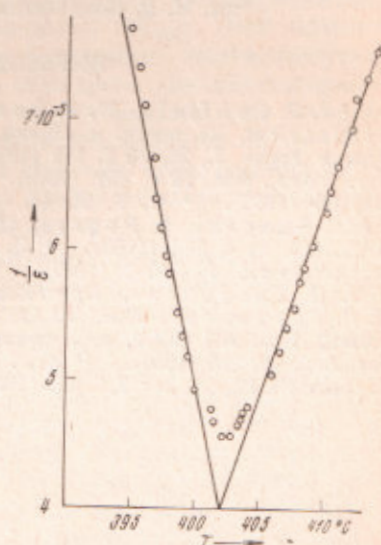


Рис. 4. График зависимости $1/\epsilon(T)$ по данным рис. 2

Ряд таких структур типа $A^{III}B^VO_4$ включает соединения Sb_2O_4 ($Sb^{III}Sb^VO_4$), $SbNbO_4$, $SbTaO_4$, $BiNbO_4$, $BiTaO_4$ (^{2, 4, 7}) и их твердые растворы. При синтезе соединений $BiNbO_4$ и $BiTaO_4$ было установлено, что только низкотемпературная фаза (до 1020°) изоструктурна со стибиотанталитом (^{5, 6, 7}).

В работах (^{5, 8, 9}) сообщалось о получении целого ряда соединений типа $A^{III}B^VO_4$, где А — иттрий, лантаноиды, индий, скандий, железо, В — тантал, ниобий, ванадий, но ни одно из полученных соединений не имело структуры стибиотанталита. В (⁵) отмечалось, что синтез $As(Ta, Nb)O_4$ весьма затруднен. Несмотря на отмеченные трудности, исследование соединений, принадлежащих к названному изоструктурному ряду, весьма перспективно.

Авторы выражают благодарность М. А. Смирновой за предоставление образцов, И. С. Резу, И. Д. Шивалеевскому, И. С. Сильвестровой, Е. Н. Волковой и Б. Г. Бочкову за полезные дискуссии и помощь в измерениях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Z. Penfield, W. F. Ford, *Zs. Kristallogr.*, **42**, 334 (1906). ² Von Klas Dählström, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **239**, 57 (1938). ³ W. Z. Bond, *The Bell System Techn. J.*, **22**, № 2, 145 (1943). ⁴ R. S. Roth, J. Z. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **66A**, № 6, 451 (1962). ⁵ Von C. Keller, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **318**, 89 (1962). ⁶ R. S. Roth, J. Z. Waring, *Am. Mineral.*, **48**, 1348 (1963). ⁷ A. C. Skapski, D. Rogers, *Chem. Commun.*, **23**, 611 (1965). ⁸ А. И. Комков, ДАН, **126**, № 4, 853 (1959). ⁹ Л. М. Беляев, Ф. И. Дмитриева и др., *Кристаллография*, **14**, № 2 (1969). ¹⁰ И. С. Рез, *Кристаллография*, **5**, № 1 (1960). ¹¹ Н. Д. Гаврилова, *Кристаллография*, **10**, № 3 (1965). ¹² В. А. Копчик, Н. Д. Гаврилова, *Изв. АН СССР, сер. физич.*, № 11 (1965). ¹³ Г. А. Смоленский, *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **20**, № 2 (1956). ¹⁴ R. Carpenter, *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 225 (1950). ¹⁵ K. F. Hulme, P. H. Davies, V. M. Cound, *J. Phys. C, (Solid St. Phys.)*, Ser. 2, **2**, 855 (1969).