

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ и Н. В. КОЖЕВНИКОВА

К ВОПРОСУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 5 XII 1950)

В результате исследований последних лет было установлено, что некоторые кристаллы со структурой типа перовскита являются сегнетоэлектриками. Первый сегнетоэлектрик такого типа (BaTiO_3) был открыт Б. М. Вулом и И. М. Гольдман (¹⁻³). Одним из авторов настоящей статьи было высказано предположение о том, что сегнетоэлектрические свойства присущи и другим соединениям, имеющим структуру типа перовскита (⁴). Действительно, подробное исследование электрических свойств титанатов, станнатов и цирконатов двухвалентных металлов в 1948 г. привело к открытию новых сегнетоэлектриков: PbTiO_3 , CdTiO_3 , SrTiO_3 и PbZrO_3 (^{4, 5}).

В конце прошлого года было показано, что NaTaO_3 , KTaO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 , WO_3 , LiTaO_3 и LiNbO_3 также являются сегнетоэлектриками (⁶⁻⁸).

На основании имеющихся экспериментальных данных можно уже сейчас в известной мере предопределить возможность образования спонтанной поляризации в кристаллах. Как показывает опыт, сегнетоэлектриками являются кристаллы, кислородные октаэдры которых, расположенные определенным образом, полностью или частично заселены катионами, возникшими из атомов с незаполненной предпоследней оболочкой и имеющими электронное строение атома благородного газа, большой заряд и малый ионный радиус. В данном случае не рассматриваются сегнетоэлектрики, содержащие ионы водорода.

Спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках определяется дипольными моментами элементарных ячеек кристалла, которые образуются в результате смещения катионов, заключенных в данных структурах в октаэдрах, относительно их центров. Эти катионы в дальнейшем будем называть центральными катионами. Чем больше заряд и чем меньше ионный радиус центрального катиона, тем больше при прочих равных условиях дипольный момент элементарной ячейки.

В сегнетовой соли, KH_2PO_4 и KH_2AsO_4 спонтанная поляризация обусловлена смещением ионов водорода, имеющих благодаря своему малому размеру координационное число два. Ион водорода несколько отличается от остальных центральных ионов сегнетоэлектриков. Он вовсе не имеет электронной оболочки, но обладает также большим удельным зарядом q/v (q — заряд иона, v — его объем).

Существенным моментом является взаимное расположение кислородных октаэдров, определяющее величину внутреннего поля в сегнетоэлектриках. Известно, что октаэдры в кристаллах могут касаться друг друга вершинами, ребрами и гранями. Наиболее благоприятной структурой для образования сегнетоэлектричества является структура

типа перовскита, в которой октаэдры касаются друг друга вершинами. Как показал впервые Г. И. Сканави ⁽⁸⁾, расположение ионов в структуре перовскита приводит к образованию большого внутреннего поля. Если октаэдры имеют общие ребра и, тем более, общие грани, то коэффициент внутреннего поля уменьшается, причем тем больше, чем больше у октаэдров этих общих элементов.

Не следует забывать, что размеры кислородного октаэдра играют существенную роль. В структуре типа перовскита ионы с координационным числом 12 при достаточно больших радиусах могут раздвигать кислородные ионы и этим самым увеличивать октаэдр.

В табл. 1 собраны катионы с электронным строением атома благородного газа и ион водорода. Там же приводятся их радиусы для координационного числа шесть. В рамке расположены ионы, возникшие из атомов с незаполненными предпоследними оболочками.

Таблица 1

Период	Группа						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Валентность						
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
1	(H)						
2	Li 0,78	Be 0,31	B 0,20				
3	Na 0,98	Mg 0,76	Al 0,57	Si 0,39			
4	K 1,33	Ca 1,06	Sc 0,83	Ti 0,64	V 0,4	Cr 0,3÷0,4	Mn 0,46
5	Rb 1,49	Sr 1,27	Y 1,06	Zr 0,77	Nb 0,69	Mo 0,62	Te 0,56
6	Cs 1,65	Ba 1,43	La 1,22	Hf 0,84	Ta 0,68	W 0,62	Re
7	Fr	Ra 1,52	Ac	Th 1,20	Pa	U	

Лантаниды (+3)

Ce 1,18	Pr 1,16	Nd 1,15	Pm	Sm 1,13	Eu 1,13	Gd 1,11	Tb 1,10	Dy 1,05	Ho 1,05	Er 1,04	Tu 1,04	Yb 1,00	Cp 0,99
------------	------------	------------	----	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

В табл. 1 жирным шрифтом даны центральные ионы известных в настоящее время сегнетоэлектриков.

Как видно из табл. 1, ионы V^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , Mn^{7+} , Tc^{7+} и Re^{7+} имеют малые радиусы и большие заряды. Отсюда возможно сделать вывод, что если существуют кристаллы, в которых эти ионы находятся в кислородных октаэдрах, то такие кристаллы, возможно, обладают сегнетоэлектрическими свойствами. При этих выводах авторы не учитывали изменения степени гомеоплярного характера связи в кристал-

лах при переходе к ионам с меньшими радиусами, что может существенно изменить ожидаемый результат.

В табл. 2 приведены известные сегнетоэлектрики, а также соединения, в которых возможно ожидать появления при определенных температурах сегнетоэлектричества.

Таблица 2

Соединение	Тип структуры	Параметры решетки при $T = 20 \div 25^\circ\text{C}$ Å	Т-ра Кюри в $^\circ\text{K}$
SrTiO_3	Перовскит (кубическая решетка)	$a=3,397$	$10^{(4,5)}$
BaTiO_3	Перовскит (тетрагональная решетка; $c/a=1,0100$)	$a=3,9860$ $b=4,0259$	$393^{(1)}$
CdTiO_3	Перовскит (решетка с моноклинным смещением осей)	$a=c=3,784$ $b=3,800$ $\beta=91^\circ 10'$	$\sim 50^{(4,5)}$
HgTiO_3	Предполагаемый тип структуры — перовскит		
PbTiO_3	Перовскит (тетрагональная решетка; $c/a=1,0635$)	$a=3,896$ $c=4,144$	$\sim 780^{(4,5)}$
PbZrO_3	Перовскит (тетрагональная решетка; $c/a=0,988$)	$a=4,150$ $c=4,100$	$510^{(4,5)}$
NaTaO_3	Перовскит (слегка деформированная кубическая решетка)	$a=3,88^*$	$748^{(6)}?$
KTaO_3	Перовскит (кубическая решетка)	$a=3,99^*$	$548^{(6)}?$
RbTaO_3	Перовскит (тетрагональная решетка; $c/a=1,06$)	$a=3,92^{**}$ $c=4,51$	~ 520
CuTaO_3	Предполагаемый тип структуры — перовскит		
AgTaO_3			
AuTaO_3			
NaNbO_3			
KNbO_3	Перовскит (слегка деформированная кубическая решетка)	$a=3,90^*$	$698^{(6)}?$
RbNbO_3	Перовскит (кубическая решетка)	$a=4,015^*$	$598^{(6)}?$
CuNbO_3	Предполагаемый тип структуры — перовскит		
AgNbO_3			
AuNbO_3			
CrO_3			
	ReO_3 (деформированная решетка, $a:b:c=1,774:1:1,196$)	$a=8,46$ $b=4,77$ $c=5,70$	$^{(6)}$ не определялась
WO_3	ReO_3 (слегка деформированная решетка; $a:b:c=0,978:1:0,510$)	$a=7,28$ $b=7,48$ $c=3,82$	
MoO_3	Структура анатаза, у которой вдоль четверной оси кубической плот- нейшей упаковки не заселен каж- дый третий слой октаэдров. MoO_3 поэтому имеет слоистую структуру	$a=3,90$ $b=13,94$ $c=3,66$	
$\text{FeTa}_2\text{O}_6^{***}$	Рутил	$a=4,10$	не определялась $^{(7)}$ не определялась $^{(7)}$
$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{***}$	Рутил		
LiTaO_3	Ильменит		
LiNbO_3	Ильменит		
Li_2TiO_3	NaCl		

* По данным П. З. Тандура.

** По данным В. Г. Прохвятилова.

*** Возможно также образование аналогичных структур при замене иона Fe^{2+} другим двухвалентным ионом примерно такого же радиуса (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.).

Из указанных в табл. 2 соединений, принадлежность которых к сегнетоэлектрикам экспериментально еще не установлена, авторами были исследованы RbTaO_3 и MoO_3 .

Для выявления сегнетоэлектрических свойств и установления температуры Кюри определялась температурная зависимость коэффициента теплового расширения, структура и параметры решетки (табл. 2) исследуемых соединений. На основании опытных данных можно было сделать вывод, что RbTaO_3 и, возможно, MoO_3 являются сегнетоэлектриками*. Их температуры Кюри (весьма приближенно) указаны в табл. 2.

Температура Кюри KTaO_3 должна лежать в области более низких температур, чем температура Кюри RbTaO_3 , что находится в противоречии с данными Маттиаса (?). NaTaO_3 , по всей вероятности, не является сегнетоэлектриком. Танталаты меди, серебра и золота, если они кристаллизуются в структуре типа перовскита, должны, очевидно, обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

Аналогичные рассуждения можно провести для ниобатов одновалентных металлов.

Структуры WO_3 и CrO_3 представляют собой слегка деформированную структуру ReO_3 , которая является модификацией структуры перовскита ABO_3 при удалении из последней ионов А. MoO_3 кристаллизуется в структуре анатаза, у которой вдоль четверной оси кубической плотнейшей упаковки оставлен незаселенным каждый третий слой октаэдров, в результате чего образуется слоистая структура. В трехокиси молибдена октаэдры имеют два общих ребра и две общие вершины.

Тетрагональные модификации FeNb_2O_6 и FeTa_2O_6 кристаллизуются в структуре рутила, в которой октаэдры также имеют два общих ребра. Образование спонтанной поляризации в этих соединениях может быть затруднительно тем, что в октаэдрах, кроме ионов Nb^{5+} или Ta^{5+} , находятся также другие ионы (Fe^{2+}). Это еще в большей степени относится к Li_2TiO_3 .

В структуре ильменита кристаллизуются открытые Маттиасом сегнетоэлектрики LiNbO_3 и LiTaO_3 . В этом случае октаэдры имеют три общих ребра и одну общую грань.

В заключение следует указать, что сегнетоэлектрики следует искать не только среди окислов, в которых анионом служит кислород, но и среди соединений с другими анионами.

Поступило
5 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, **46**, 154 (1945); **49**, 179 (1945); **51**, 21 (1946).
² В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, **15**, 739 (1945). ³ Б. М. Вул, Электричество, **3**, 12 (1946). ⁴ Г. А. Смоленский, ЖТФ, **20**, 2, 137 (1950). ⁵ Г. А. Смоленский, ДАН, **70**, № 3 (1950). ⁶ В. Т. Matthias, Phys. Rev., **75**, 11, 1771 (1949); **76**, 3, 460 (1949); В. Т. Matthias, E. A. Wood and A. Hobbden, Bull. Am. Phys. Soc., **24**, 4, April 28 (1949). ⁷ В. Т. Matthias and J. P. Remick, Phys. Rev., **76**, 1886 (1949).
⁸ Г. И. Сканиави, Физика диэлектриков, 1949.

* Для окончательного заключения о сегнетоэлектрических свойствах MoO_3 следует провести исследование температурной зависимости параметров решетки.