

Г. И. СКАНАВИ

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ ТИПА РУТИЛА
И ПЕРОВСКИТА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 18 IX 1947)

Высокая диэлектрическая проницаемость кристаллов рутила (TiO_2), установленная впервые Шмидтом (1), и перовскита (CaTiO_3), установленная впервые автором (2), является предметом изучения многих исследователей. В настоящее время известны многие кристаллы типа рутила и перовскита, диэлектрическая проницаемость которых имеет аномально высокое или повышенное значение (TiO_2 , SnO_2 , PbO_2 , BeTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 и др.). Среди этих кристаллов резко выделяется титанат бария (BaTiO_3), исключительно высокая диэлектрическая проницаемость и прочие интересные свойства которого были впервые установлены Б. М. Вулом и И. М. Гольдман (3). Механизм поляризации титаната бария имеет особый характер и в настоящее время усиленно изучается (4-7). Остальные кристаллы, за исключением изоморфных кристаллов стронциево-бариевых титанатов, имеют более простой механизм поляризации, складывающейся в основном из электронного и ионного смещения.

Выяснение причин высокой диэлектрической проницаемости их требует в первую очередь правильного учета внутреннего поля. Попытки вычисления диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента из формулы Борна (8-10), в которой вообще не учитывается разница между локальным полем и средним макроскопическим полем, неправомерны и приводят к неудовлетворительным результатам. Мало помогает делу и введение понятия о „полуполярности“ кристалла (8, 10), которое в настоящее время не может быть ни теоретически развито, ни подтверждено экспериментально. Манипуляции же с „эффективным“ зарядом иона и формулой Борна в применении к рутилу (8) вообще недопустимы. Применение уравнения Клаузиуса—Мосотти, основанного на выражении для внутреннего поля, выведенном Лорентцом для газов и неполярных жидкостей, к рутилу и перовскиту (11, 12) также совершенно незаконно и не дает удовлетворительных результатов.

Уравнение Клаузиуса—Мосотти может быть применено в первом приближении только к двухатомным кристаллам типа NaCl и CsCl , построенным из катионов и анионов с близкими по величине радиусами (13, 14). Для перовскита, имеющего кубическую структуру, но содержащего три различных по химической природе иона, из которых ионы кислорода имеют разное геометрическое расположение, а также для рутила, имеющего тетрагональную структуру, уравнение Клаузиуса—Мосотти не может быть применено даже в самом грубом приближении.

Первое, что нужно сделать, идя по пути выяснения высокой диэлектрической проницаемости кристаллов типа рутила и перовскита, это попытаться хотя бы приближенно учесть внутреннее поле в этих

кристаллах, исходя, например, из обычной „точечной“ модели кристалла Борна. Следующим шагом должно было бы быть уточнение и исправление полученных результатов путем применения квантово-механической теории к сложным кристаллам, если только это поможет выяснить и учесть степень гетерополярности связей между частицами в кристаллических решетках рутила и перовскита.

Для этих кристаллов (а также для других сложных кристаллов) поле, создаваемое поляризованными частицами (в первом приближении — поляризованными точечными ионами), находящимися внутри сферы Лорентца, не равно нулю и различно для ионов разной химической природы и разного геометрического расположения. Вычисление этого поля можно провести, основываясь на известном строении решетки (13, 15, 16).

Если кристалл содержит m разных по геометрическому расположению частиц (в первом приближении — ионов), то следует учесть m значений локального поля $E_1, E_2, \dots, E_m$. Принципиально несложный расчет (13, 15) приводит к следующей общей формуле для электронной поляризации:

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi n}{3} \frac{\sum_{j=1}^m \alpha_j n_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^m \alpha_j \alpha_k (n_k c_{kj} + n_j c_{jk} - n_k c_{jj} - n_j c_{kk}) + O(\alpha^3)}{1 - \sum_{j=1}^m \alpha_j c_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^m \alpha_j \alpha_k (c_{ji} c_{kk} - c_{jk} c_{kj}) + O(\alpha^3)}, \quad (1)$$

где ϵ_0 — квадрат показателя преломления, α_j — электронная поляризуемость j -го иона, c_{jk} — структурные коэффициенты окружения, определяющиеся геометрией решетки, n — число молекул в единице объема диэлектрика, n_j — число j -тых ионов в молекуле. Через $O(\alpha^3)$ обозначены члены третьего порядка малости. Для рутила общая формула (1) имеет следующий частный вид:

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi n}{3} \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 (c_{12} + 2c_{21} - c_{11} - 2c_{22})}{1 - \alpha_1 c_{11} - \alpha_2 c_{22} - \alpha_1 \alpha_2 (c_{11} c_{22} - c_{12} c_{21})}, \quad (1a)$$

где индекс 1 относится к ионам титана, а индекс 2 — к ионам кислорода. Вычисление структурных коэффициентов показывает, что эта формула дает хорошее согласие с опытом (13, 15). Если пренебречь малыми членами (для рутила, например, $\alpha_{11} c_{11} \ll \alpha_2 c_{22}$), то формула (1a) получает совсем простой вид:

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \approx \frac{4\pi n}{3} \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{1 - \alpha_2 c_{22}}. \quad (16)$$

При инфракрасных частотах и более низких следует учесть ионное смещение, которое не только вызывает дополнительную поляризацию, но и изменяет локальные поля. Соответствующий расчет (13, 15) приводит для рутила к следующей простой формуле, если пренебречь малыми членами:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \approx \frac{4\pi n}{3} \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_i}{1 - \alpha_2 c_{22} - \alpha_i c_{21}}, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, α_i — поляризуемость ионного смещения, отнесенная к иону титана.

Структурные коэффициенты, характеризующие окружение иона кислорода ионами кислорода (c_{22}) и окружение иона кислорода ионами титана (c_{21}), которые играют наибольшую роль, имеют, как показывает

вычисление, разные знаки: $c_{22} = -\frac{12,1}{a^3}$, $c_{21} = +\frac{18,1}{a^3}$ (a — сторона квадратного основания параллелепипеда элементарной ячейки рутила). Положительный знак структурного коэффициента „чужого“ окружения c_{21} (или $c_{12} = 2c_{21}$) показывает, что добавочное внутреннее поле „чужого“ окружения совпадает по направлению с внешним полем (в противоположность добавочному внутреннему полю „своего“ окружения, для которого $c_{22} < 0$). Поэтому даже малое ионное смещение в рутиле резко увеличивает величину $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ (ср. (2)). Если при этом сравнительно

велик квадрат показателя преломления ϵ_0 , то диэлектрическая проницаемость при переходе от световых частот к инфракрасным, т. е. при появлении ионного смещения, резко возрастает (от 7,3 до 173).

Вычисление α_i из формулы типа (2), но с учетом малых членов, показывает, что высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 173$) получается при малой ионной поляризуемости ($\alpha_i \cong 1 \cdot 10^{-24}$ см³). Таким образом, даже приближенный учет внутреннего поля дает возможность разъяснить причины высокой диэлектрической проницаемости рутила, которая обусловлена: а) большой электронной поляризуемостью ионов кислорода, б) большой плотностью кристалла и в) большим добавочным внутренним полем „чужого“ окружения, совпадающим по направлению с внешним приложенным полем (первые два фактора обуславливают высокий показатель преломления). Высокая диэлектрическая проницаемость перовскита обусловлена теми же факторами. Аналогичные формулы для перовскита имеют несколько более сложный вид (^{13, 15, 16}).

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов типа рутила и перовскита может быть анализирована с помощью вышеприведенных формул.

Если воспользоваться приближенной формулой для рутила (2), то этот анализ весьма прост. В правой части этой формулы с изменением температуры изменяются n , c_{21} , c_{22} и α_i^+ . Нетрудно видеть, что

$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = -3\beta$, $\frac{1}{c_{21}} \frac{dc_{21}}{dT} = \frac{1}{c_{22}} \frac{dc_{22}}{dT} = -3\beta$ (если считать, что симметрия решетки не изменяется с температурой), где β — коэффициент линейного расширения кристалла. Дифференцирование обеих частей формулы (2) по температуре дает:

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{(\epsilon + 2)^2 \left[-3\beta \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} + \frac{d\alpha_i^+}{dT} \left(\epsilon_{12} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} + \frac{4\pi n}{3} \right) \right]}{3\epsilon(1 - \alpha_2 c_{22} - \alpha_i^+ c_{12})}. \quad (3)$$

При $\epsilon \gg 1$ имеем

$$\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \cong \frac{\epsilon \left[-3\beta + \frac{d\alpha_i^+}{dT} \left(c_{12} + \frac{4\pi n}{3} \right) \right]}{3(1 - \alpha_2 c_{22} - \alpha_i^+ c_{12})}, \quad (3a)$$

т. е. величина температурного коэффициента $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$, вообще говоря, зависит от температуры. Диэлектрическая проницаемость достигает минимума при условии, что

$$\frac{d\alpha_i^+}{dT} = \frac{3\beta}{c_{12} + \frac{4\pi n}{3}} = A\beta a^3, \quad (4)$$

так как при этом, как показывает дальнейший анализ, $d^2\epsilon/dT^2 > 0$ (a — попрежнему параметр решетки рутила, A — постоянная, определяемая геометрией решетки).

Согласно измерениям Эйкена и Бюхнера⁽⁸⁾, также Хиппеля с сотрудниками⁽¹⁰⁾, диэлектрическая проницаемость рутила действительно имеет температурный минимум. Температура, соответствующая этому минимуму, зависит, повидимому, от примесей, содержащихся в рутиле. Так, у Эйкена и Бюхнера эта температура лежит около 0°С, а у Хиппеля имеет более высокие значения. Для керамических масс, богатых рутилом, но содержащих специально введенные добавки (глина, окислы щелочноземельных металлов), диэлектрическая проницаемость уменьшается с температурой вплоть до высоких температур (~200—300°С); наклон кривой $\epsilon = f(T)$ вначале (до 100°С) приблизительно постоянен, а при более высоких температурах уменьшается. Можно думать, что здесь минимум ϵ сдвинут в область высоких температур и завуалирован дополнительными процессами. Физическая природа температурной зависимости диэлектрической проницаемости рутила, переходящей через минимум, заключается в том, что при низких температурах уменьшение плотности с повышением температуры превалирует над ростом ионной поляризуемости, а при высоких температурах имеет место обратное соотношение.

Если введение в рутил инородных окислов, например, увеличивает термическое расширение, то условие (4) выполняется при более высоких температурах, и температурный минимум диэлектрической проницаемости не имеет места вплоть до высоких температур; диэлектрическая проницаемость падает с температурой и $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} < 0$.

Кубические кристаллы типа NaCl и CsCl, имеющие сравнительно малый показатель преломления, т. е. малую электронную поляризацию, обладают положительным температурным коэффициентом $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} > 0$ в широком интервале температур, который может быть теоретически вычислен на основе уравнения Клаузиуса—Мосотти^(13,14). В этих кристаллах температурное увеличение ионной поляризации преобладает над уменьшением электронной.

Влияние частоты на температурную зависимость ϵ и диэлектрические потери в веществах с высокой ϵ требуют специального рассмотрения.

В свете всего изложенного несостоятельность попыток элементарных вычислений величины $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$ для рутила и перовскита на основе неприменимых к рутилу и перовскиту формулы Борна или формулы Клаузиуса—Мосотти, произведенных в предположении, что $da_i/dT=0$, Хиппелем⁽¹⁰⁾ и Зантеном и Ионкером⁽¹²⁾, выявляется, как нам кажется, достаточно отчетливо.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии Наук СССР

Поступило
18 IX 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Schmidt, Ann. Phys., 9, 919 (1902); 11, 114 (1903). ² Г. И. Сканава, Вестн. электропром., 6 (1945). ³ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 46, № 4 (1945). ⁴ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 49, № 3 (1945). ⁵ Б. И. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 51, № 1 (1946). ⁶ Б. М. Вул, Электричество, 3 (1946). ⁷ Б. М. Вул, ЖЭТФ, 15, 12 (1945). ⁸ A. Eucken u. A. Büchner, Z. f. phys. Chem., B, 27, 321 (1934). ⁹ E. Bretscher, Trans. Farad. Soc., 30, 684 (1934). ¹⁰ A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley and Laszlo Tisza, Ind. and Eng. Chemistry, 38, 11 (1946). ¹¹ L. J. Berberich and M. E. Bell, J. of Appl. Phys., 11, 10 (1940). ¹² J. H. von Santen and G. H. Jonker, Nature, 159, 4036 (1947). ¹³ Г. И. Сканава, Диссертация, Физический институт АН СССР, 1945. ¹⁴ Г. И. Сканава, ЖЭТФ, 17, 5, 399 (1947). ¹⁵ Г. И. Сканава, там же, 17, 5, 408 (1947). ¹⁶ Г. И. Сканава, Электричество, 8 (1947).