

В. М. ВУЛ, член-корреспондент АН СССР, и И. М. ГОЛЬДМАН

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТИТАНАТОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ

В связи с решением одной практической задачи в нашей лаборатории были проведены предварительные исследования диэлектрических свойств титанатов магния и кальция. При этом было показано, что диэлектрическая проницаемость у титаната магния равна 12—16, а у титаната кальция — примерно в 5 раз больше (1). Такая большая разница в величинах диэлектрической проницаемости могла быть объяснена как большей поляризуемостью иона кальция по сравнению с ионом магния, так и изменением типа решетки. Поляризуемость иона Mg^{++} равна $0,10 \cdot 10^{-24}$ см³, иона Ca^{++} — $0,47 \cdot 10^{-24}$ см³ (2).

Титанат магния образует решетку типа ильменит, титанат кальция — типа перовскит. Для того чтобы оценить роль изменения состава и роль изменения структуры, нами был получен титанат кадмия, обладающий, так же как и титанат магния, решеткой типа ильменит. Хотя поляризуемость у иона Cd^{++} в два с лишним раза больше, чем у иона кальция, измеренная нами диэлектрическая проницаемость титаната кадмия только немногим превышала 60.

Таким образом было установлено, что решетка типа перовскит благоприятствует получению больших величин диэлектрической проницаемости.

Для установления общей закономерности нами были получены и исследованы титанаты стронция и бария, образующие тоже кристаллические решетки типа перовскит, а также титанаты других металлов второй группы — бериллия и цинка.

Данные о величинах диэлектрической проницаемости полученных и измеренных нами титанатов сведены в табл. 1. Титанаты разделены на две группы по типу кристаллической решетки.

Таблица 1
Диэлектрическая проницаемость
титанатов

Группа	Металл, образующий титанат	Тип кристаллической решетки	Диэлектрическая проницаемость
I	Бериллий	—	70
	Кальций	Перовскит	115
	Стронций	»	155
	Барий	»	$1150 < \epsilon < 3200$
II	Магний	Ильменит	17
	Цинк	—	30
	Кадмий	Ильменит	62

Данные о кристаллической структуре титанатов взяты из справочника *Strukturbericht*. Для титаната бериллия и титаната цинка структура нами не выяснена. Исходя из величины диэлектрической проницаемости, мы включили титанат бериллия в первую, а титанат цинка — во вторую группу.

Величины диэлектрической проницаемости, приведенные в табл. 1, измерены при комнатной температуре при частотах от 50 до $4 \cdot 10^6$ герц.

Величины диэлектрической проницаемости у всех исследованных нами титанатов, кроме титанатов бария, при изменении частоты от 50 до $4 \cdot 10^6$ герц не зависят от частоты. У титаната бария при частоте 5000 герц уже наблюдается некоторое возрастание диэлектрической проницаемости, которое особенно заметно при 50 герц. Это повышение может быть объяснено добавочной поляризацией из-за электропроводности. Однако, в диапазоне частот от $74 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^6$ герц, в котором мы проводили измерения, диэлектрическая проницаемость титаната бария практически не зависит от частоты. Приведенное в табл. 1 меньшее значение ϵ относится к этому диапазону частот.

Величина диэлектрической проницаемости 1150 относится к образцам, в которых объем пор составлял около 15% всего объема образца. Чем выше плотность образца, тем больше его диэлектрическая проницаемость. Поэтому можно вполне обоснованно считать, что диэлектрическая проницаемость титаната бария больше 1150.

Как видно из приведенных данных, большими величинами диэлектрической проницаемости обладают титанаты, образующие кристаллическую решетку типа перовскит. Среди них выделяется титанат бария, обладающий исключительно большой диэлектрической проницаемостью. Среди всех диэлектриков, исключая сегнетодиэлектрики с их особым видом поляризации, первое место по величине диэлектрической проницаемости занимал рутил: параллельно направлению главной оси кристалла $\epsilon = 173$, в перпендикулярном направлении $\epsilon = 89$. Поликристаллический рутил имеет диэлектрическую проницаемость 114. Поликристаллический титанат бария обладает диэлектрической проницаемостью, превышающей 1150, т. е. в 10 раз больше, чем поликристаллический рутил.

Как видно из табл. 1, при переходе в каждой из групп кристаллов к ионам с большей поляризуемостью возрастает диэлектрическая проницаемость. В решетках типа перовскит особое значение приобретает наряду с этим возрастание атомарной или ионной поляризуемости кристалла из-за ослабления жесткости связи между ионами по мере перехода от титаната кальция к титанату бария.

Элементарная ячейка решетки типа перовскит (титанатов кальция, стронция и бария) представляет собою куб, в центре которого находится ион щелочно-земельного металла, в вершинах куба — ионы титана и посредине каждого ребра куба — ионы кислорода.

При увеличении радиуса иона щелочно-земельного металла возрастают расстояния между ионами титана и кислорода и ослабевает жесткость связи между ионами. В данной последовательности титанатов как меру жесткости связи можно взять отношение расстояния между ионами титан — кислород к сумме их радиусов, принимая в качестве фиксированных величин радиусы ионов по Гольдшмидту. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, только для титаната бария отношение расстояния между центрами ионов к сумме их радиусов больше 1. Из этого следует, что жесткость связи между ионами должна быть в титанате бария относительно меньше, чем в других кристаллах и, следовательно, ионная поляризуемость заметно больше.

Таблица 2

Наименование титаната	Величина ребра элемент. куба в Å	Расстояние между ионами кислорода-титан в Å	Сумма радиусов ионов кислорода и титана в Å
Титанат кальция	3,80	1,90	1,96
» стронция	3,89	1,95	1,96
» бария	3,97	1,99	1,96

В сочетании с большой электронной поляризуемостью ионов бария и кислорода это приводит к большой величине диэлектрической проницаемости.

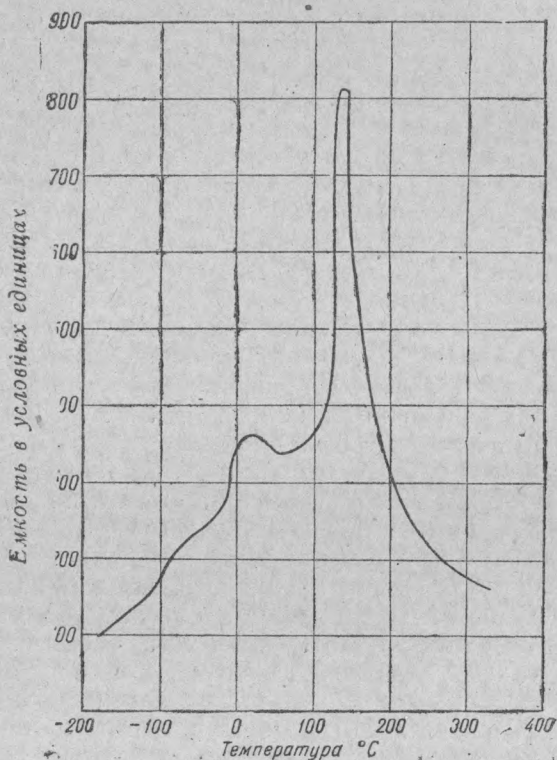


Рис. 1

В поляризуемости титаната бария несомненно преобладающее значение имеет ионная поляризуемость кристаллической решетки. Поэтому поляризуемость обладает рядом особенностей при изменении температуры. Зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от температуры приведена на рис. 1. Эти данные получены при частоте, равной $0,4 \cdot 10^6$ герц. В интервале температур от $+20$ до $+240^\circ\text{C}$ измерения бария проведены также при частоте, равной $1,5 \cdot 10^6$, и дали те же результаты, что при частоте $0,4 \cdot 10^6$ герц.

Так как изготовленные нами образцы титаната бария обладали пористостью, то при измерениях на повышенных напряжениях можно было наблюдать хорошо известное для пористых диэлектриков явле-

ние — повышение емкости при высоких напряжениях, связанное с ионизацией воздушных промежутков. Вследствие исключительно большой величины диэлектрической проницаемости титаната бария это возрастание емкости особенно резко выражено. Изменение емкости на одном из образцов при увеличении напряжения приведено на рис. 2.

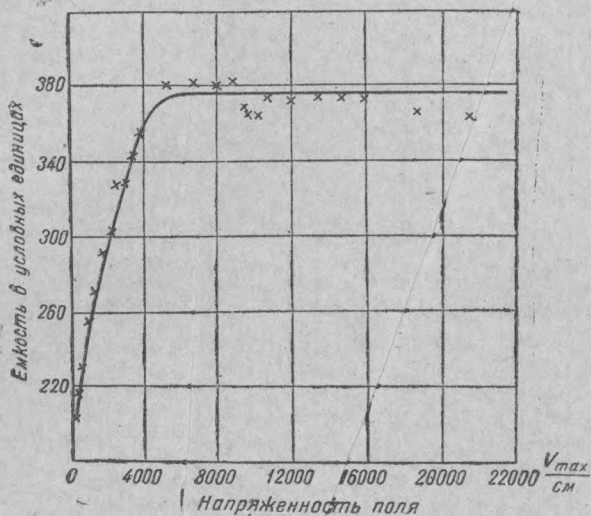


Рис. 2

Если рассчитать величину диэлектрической проницаемости по величине емкости при высоких напряжениях, когда пустоты в образце полностью ионизованы, и исходить из геометрических размеров образца, то $\epsilon = 3200$. Это значение больше величины диэлектрической проницаемости титаната бария, потому что эффективная толщина конденсатора меньше геометрической. Таким образом, можно считать, что при комнатной температуре диэлектрическая проницаемость титаната бария больше 1150 и меньше 3200.

Измерения диэлектрической проницаемости титаната бария на высокой частоте были проведены при напряженности около $2-3V_{\max}/\text{см}$. Изменение напряженности в 1,5 раза практически не сказывалось на величине емкости. С другой стороны, измерения при частоте 50 герц показали, что при изменении напряженности от 5000 до 21000 $V_{\max}/\text{см}$, после завершения ионизации воздушных пор, емкость также практически остается постоянной.

Эти факты, а также состав и структура титаната бария не позволяют включить его в группу сегнетодиэлектриков. Особенности титаната бария являются предметом дальнейшего исследования.

Измерения на высокой частоте на Q-метре произведены на заводе № 362 при участии Г. И. Сканави. Контрольные измерения на высокой частоте и измерения на акустических частотах выполнены в НИИСКА при участии инженера-капитана Х. А. Валева.

Экспериментальная работа проведена при участии мл. научн. сотрудника ФИАН Р. Я. Разбаш и лаборанта Н. Л. Строгановой.

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

Поступило
20 XII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Вул и Г. И. Сканави, Изв. АН СССР, сер. физич., **8**, 194 (1944).
- ² L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London, A, **114**, 181 (1927).
- ² ДАН СССР, т. XLVI, № 4