

Член-корреспондент АН СССР Б. М. ВУЛ и И. М. ГОЛЬДМАН

О НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ

Титанат бария, как известно, обладает совокупностью свойств, характерных для сегнетоэлектриков. Мы обнаружили это, проводя исследование диэлектрических свойств титанатов металлов второй группы таблицы Менделеева (1,2).

Так как в то время трудно было получить химически чистые вещества, титанаты были изготовлены нами из технически чистых материалов. В частности, использованный нами для получения титаната бария углекислый барий содержал BaCO_3 98,25% и примеси CaCO_3 0,46% и др.

За три прошедших года титанат бария подвергался разным исследованиям, подтвердившим и расширившим результаты наших измерений, и стал находить практическое применение как материал с сверхвысокой диэлектрической проницаемостью; были сделаны также попытки практически использовать нелинейную зависимость поляризации от напряженности электрического поля (3-8).

Однако, после того как нам удалось изготовить титанат бария из химически чистых BaCO_3 и TiO_2 , оказалось, что титанат бария, полученный из химически чистых материалов, представляет обычный диэлектрик, не обладающий совокупностью свойств, характерных для сегнетоэлектриков. Диэлектрическая проницаемость такого титаната бария равна примерно 50 и мало зависит от температуры.

Для выяснения этой новой особенности титаната бария были проведены рентгенографические исследования образцов титаната бария, изготовленных из химически чистых и технически чистых материалов. Измерения, выполненные А. Н. Ляминой, показали, что эти образцы имеют различную кристаллическую структуру. Титанат бария, изготовленный из технических материалов, обладает при комнатной температуре тетрагональной кристаллической решеткой со следующими параметрами: $a=3,98 \text{ \AA}$, $c=4,04 \text{ \AA}$.

Титанат бария, изготовленный из химически чистых материалов, содержал небольшое количество свободного рутила и обладал структурой, приближающейся к ромбоэдрической решетке, у которой $a=b=c=4,04 \text{ \AA}$ с углом, близким к 90° . Расшифровка рентгенограммы этой разновидности титаната бария была сделана В. П. Бутузовым.

Проведенное В. П. Бутузовым рентгенографическое исследование двух образцов BaTiO_3 — одного из химически чистых исходных продуктов и второго с добавкой SrCO_3 в количестве 1% по молекулярному весу — показало также, что первый образец обладает деформированной кубической решеткой, а второй — решеткой, свойственной обычному титанату бария. Диэлектрическая проницаемость материала первого образца была равна 65, а второго 1035. В обоих образцах было обнаружено незначительное количество рутила.

Очевидно, что резкое различие диэлектрических свойств двух видов титаната бария при их почти одинаковом химическом составе определяется различием в кристаллической структуре. Незначительное количество рутила в титанате бария, как показал Г. И. Сканави, не может дать столь резкого снижения диэлектрической проницаемости⁽⁹⁾.

По данным рентгенографических измерений Мегао⁽¹⁰⁾, титанат бария при обычной температуре, кроме решетки типа перовскит, обладает при некоторых условиях изготовления ромбоэдрической структурой с параметрами: $a=b=c=4,035 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $\alpha=90^\circ 19' \pm 3'$.

Большую величину диэлектрической проницаемости титаната бария связывают со свободой перемещения ионов титана внутри октаэдров из ионов кислорода, так как в кристаллической решетке BaTiO_3 расстояние между узлами, занятыми ионами титан — кислород, больше, чем сумма их радиусов. Если это справедливо, то отсюда следует, что в ромбоэдрической решетке BaTiO_3 ионы титана должны быть лишены этой свободы перемещения. Обе кристаллические структуры BaTiO_3 очень близки друг к другу, и наличие небольшого количества „чужих“ ионов отдает преимущество более симметричной форме.

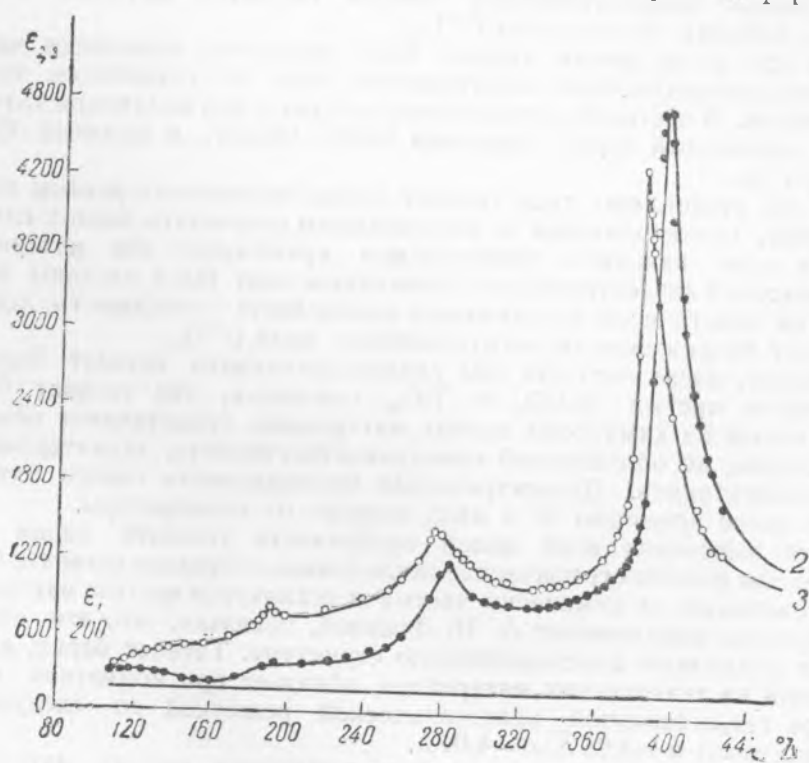


Рис. 1

Известно, что трудно получить химически чистые препараты и что очень легко их загрязнить. Поэтому не представляет никакого труда получить титанат бария, обладающий сегнетоэлектрическими свойствами, также из химически чистых продуктов. Для этого достаточно прибавить к ним небольшую примесь. В частности, добавление Al_2O_3 в количестве около 2% по весу дает титанат бария с сегнетоэлектрическими свойствами.

Рентгенографические измерения А. Н. Ляминой показали, что титанат бария такого состава обладает тетрагональной решеткой с параметрами: $a=3,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c=4,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Примерно такое же влияние на изменение диэлектрических свойств титаната бария, как примесь Al_2O_3 , оказывают добавки $SrCO_3$, BeO . На рис. 1 приведена зависимость диэлектрической постоянной титаната бария от температуры. Кривая 1 соответствует материалу, полученному из химически чистых реактивов, кривые 2 и 3, соответственно, при добавке к исходным продуктам $Al(OH)_3$ в количестве 2% и $SrCO_3$ в количестве 1% по молекулярному весу.

Таким образом, можно считать установленным, что наряду с разновидностью титаната бария, обладающей точкой Кюри, существует разновидность титаната бария с обычными диэлектрическими свойствами. Для ее получения необходимо применить химически чистые вещества. Естественные примеси, содержащиеся в технически чистых исходных веществах, достаточны для получения сегнетоэлектрической разновидности титаната бария.

Большая заслуга в выполнении этой работы принадлежит кандидату минералогических наук покойной Анне Николаевне Ляминой. Авторы выражают благодарность ст. научному сотруднику В. П. Бутузову за выполненные им рентгенографические исследования.

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

Поступило
31 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 46, 154 (1945); 49, 179 (1945); 51, 21 (1946). ² Б. М. Вул, Электричество, № 3, 12 (1946). ³ В. П. Вологдин, Электричество, № 8, 28 (1946). ⁴ Д. И. Маш, ЖЭТФ, 17, 537 (1947). ⁵ Н. Новосильцев и А. Ходаков, ЖТФ, 17, 651 (1947). ⁶ O. Rushman and M. Strivens, Trans. Farad. Soc., 42 A, 231 (1946). ⁷ Shepard Roberts, Phys. Rev., 71, 890 (1947). ⁸ H. L. Donley, RCA Rev., 8, 539 (1947). ⁹ Г. И. Скнави, Электричество, № 8, 15 (1947). ¹⁰ H. Megaw, Proc. Phys. Soc., 58, 133 (1946).