

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ

НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 22 XI 1949)

В 1944 г. Б. М. Вулом и И. М. Гольдман⁽¹⁻³⁾ был открыт сегнетоэлектрик нового класса — титанат бария. В настоящее время изучению свойств титаната бария и его изоморфных смесей посвящено большое число работ⁽⁴⁻¹³⁾. Титанат бария имеет структуру типа перовскита. Подобной структурой обладает ряд соединений ABO_3 , где под А подразумеваются такие двухвалентные металлы, как Sr, Ba, Cd и Pb, а под В — такие четырехвалентные металлы, как Ti, Zr, Sn, Hf, Th и Ce^(9,14).

Титанат бария несколько отличается от других соединений ABO_3 , имеющих структуру типа перовскита. Расстояние между ионами титан — кислород в решетке титаната бария больше, чем сумма их радиусов по Гольдшмиту. В результате этого у иона титана появляется возможность «перемещения» внутри кислородного октаэдра, в котором он находится. В 1945 г. Б. М. Вул впервые высказал идею о том, что спонтанная поляризация в титанате бария обусловлена смещением ионов титана. Последние рентгеновские исследования⁽¹⁵⁾ подтвердили эти соображения.

По современным представлениям, связь иона титана с кислородными ионами является частично гомеополярной. В связи с этим ион титана смещается к одному из 6 соседних кислородных ионов на $\sim 0,1 \text{ \AA}$ от центра октаэдра. Очевидно, что ион кислорода также перемещается навстречу иону титана.

Асимметричное расположение ионов титана и кислорода в элементарной ячейке титаната бария приводит к образованию дипольного момента, величина которого может быть определена следующим выражением:

$$\mu = e_1 l_1 + e_2 l_2, \quad (1)$$

где e_1 — заряд иона титана, l_1 — величина смещения иона титана относительно центра октаэдра, e_2 — заряд иона кислорода, l_2 — величина смещения иона кислорода.

В дальнейшем, полагая, что большой и более жестко закрепленный ион кислорода смещается навстречу иону титана на значительно меньшее расстояние, чем последний ($l_2 \ll l_1$), будем рассматривать только смещение четырехвалентного катиона.

Выше точки Кюри в результате воздействия теплового движения нахождение иона титана в любом из 6 положений равновесия, соответствующего локальному минимуму потенциальной энергии, равновероятно. При понижении температуры взаимодействие между диполями преодолевает хаотическое действие теплового движения. Ионы

титана в пределах домена выстраиваются вдоль одного из направлений.

При проведении исследований мы исходили из предположения, что, несмотря на особенности титаната бария (сумма радиусов ионов титана и кислорода меньше, чем расстояние между ними), смещение ионов титана возможно в ряде других титанатов. Ионные радиусы по Гольдшмиту не могут служить в нашем случае критерием. Четырехвалентный катион может асимметрично располагаться в кислородном октаэдре даже в том случае, если сумма радиусов по Гольдшмиту больше, чем расстояние между ними в решетке. Подтверждением этого может служить сам титанат бария, у которого «проникновение» электронных оболочек ионов за пределы гольдшмитовских радиусов происходит на 0,05 Å. Исходя из этих представлений, мы вправе были ожидать проявления сегнетоэлектрических свойств и у других титанатов.

Действительно, экспериментально было установлено, что все титанаты двухвалентных металлов, имеющих структуру типа перовскита, за исключением титаната кальция, являются сегнетоэлектриками. В табл. 1 приведены температуры Кюри этих титанатов.

Таблица 1

Вещество	Расстояние между ионами титан-кислород в Å	Т-ра Кюри в °К
Титанат кальция	1,91	—
» стронция	1,949	~10
» бария	1,992	} 390 (1)
	2,013	
» кадмия	1,90	~50
» свинца	1,948	} 800
	2,072	

Согласно Мэзону и Маттиасу⁽¹⁶⁾, температура Кюри определяется следующим выражением:

$$T_0 = \frac{\beta n \mu^2}{3k(1 - \beta n \alpha)}, \quad (2)$$

где β — коэффициент Лорентца, n — число ионов титана в 1 см³, k — постоянная Больцмана, α — квазиупругая поляризуемость молекулы ATiO₃.

На основании уравнения (2) можно заключить, что температура Кюри титанатов меняется, главным образом, за счет изменения величины их дипольного момента. Последний, в свою очередь, зависит от размеров кислородного октаэдра и степени гомеоплярного характера связи.

Температура Кюри щелочноземельных титанатов, как и следовало ожидать из теоретических предпосылок, резко снижается по мере уменьшения расстояния между ионами титан—кислород (табл. 1). Титанат кальция уже, повидимому, не «успевает» стать сегнетоэлектриком.

Титанат кадмия и титанат свинца имеют более высокие температуры Кюри, чем следовало ожидать, исходя из размеров их октаэдров. Очевидно, в титанатах кадмия и свинца двойственный характер связи

титан — кислород выражен в большей степени, чем в щелочноземельных титанатах, в результате чего ионы титана смещаются относительно центра элементарной ячейки на большие расстояния.

Наряду с титанатами были изучены электрические свойства цирконатов двухвалентных металлов, имеющих структуру типа перовскита. Можно было ожидать, что цирконаты если и являлись сегнетоэлектриками, то при более низких температурах по сравнению с соответствующими титанатами. Радиус иона циркония больше радиуса иона титана и гомеоплярный характер связи кислорода с цирконием, по всей вероятности, выражен в меньшей степени, чем у кислорода с титаном. Действительно, как нами было установлено, из цирконатов сегнетоэлектриком является только цирконат свинца с температурой Кюри 540°K .

Все эти сегнетоэлектрики, подобно титанату бария, имеют ниже точки Кюри тетрагональную структуру. В табл. 2 даны отношения осей c/a для некоторых из них по данным Мигуоу⁽⁹⁾.

Тщательные рентгеновские исследования⁽⁹⁾ показали, что в титанате бария при переходе в сегнетоэлектрическую область происходит увеличение одной оси и уменьшение двух других. Это хорошо согласуется с представлением о коллективном смещении в одном направлении ионов титана в пределах домена. Эти рассуждения целиком справедливы для титаната свинца. Тот факт, что отношение осей у титаната свинца больше, чем у титаната бария, полностью под-

Таблица 2

Вещество	Отношение осей c/a
Титанат бария	1,0100
» свинца	1,0635
Цирконат свинца	0,988

тверждает изложенные нами соображения. Очевидно, благодаря более сильно выраженному гомеоплярному характеру связи в титанате свинца ион титана смещается относительно центра октаэдра на большее расстояние, что приводит к увеличению тетрагональности решетки.

Цирконат свинца отличается от других сегнетоэлектриков ATiO_3 . У него отношение осей меньше единицы, т. е. при переходе в сегнетоэлектрическую область у цирконата свинца две оси увеличиваются, а одна уменьшается. Это можно понять, если предположить, что ион циркония смещается одновременно к двум ионам кислорода.

Таким образом, показано, что сегнетоэлектрические свойства присущи целому ряду титанатов двухвалентных металлов, а также цирконату свинца. В настоящее время все сегнетоэлектрики можно разделить на два класса. К первому классу относятся сегнетовая соль, ее изоморфные кристаллы, фосфорнокислый и мышьяковокислый калий. Сегнетоэлектрические свойства этих веществ обусловлены специфической водородной связи. Ко второму классу сегнетоэлектриков относятся рассматриваемые титанаты кадмия, стронция, бария и свинца и цирконат свинца, а также ряд их твердых растворов.

Поступило
29 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Вули и И. М. Гольдман, ДАН, 46, 154 (1945). ² Б. М. Вул и Г. М. Гольдман, ДАН, 49, 179 (1945). ³ Б. М. Вули и И. М. Гольдман, ДАН, 51, 21 (1946). ⁴ В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 15, 739 (1945). ⁵ Б. М. Вул, Электричество, 3, 12 (1946). ⁶ Б. М. Вул, Journ. of Phys., 1, 64 (1946). ⁷ Г. И. Сканава, Электричество, 8, 15 (1947). ⁸ Г. И. Сканава, ДАН, 59, 41 (1948). ⁹ Н. Д. Мегав, Trans. Farad. Soc., 42 A, 224 (1946). ¹⁰ Н. Д. Мегав, Proc. Roy. Soc., A.

189, 261 (1947). ¹¹ D. F. Rushman and M. A. Strivens, *Trans. Farad. Soc.*, **42 A**, 231 (1946). ¹² B. Matthias and A. von Hippel, *Phys. Rev.*, **73**, 1378 (1948). ¹³ H. Blattner, B. Matthias and W. Merz, *Helv. Phys. Acta*, **20**, 225 (1947). ¹⁴ A. Hoffmann, *Zs. phys. Chem., Abt. B*, **28**, 65 (1935) ¹⁵ G. C. Danielson and R. E. Rundle, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **10-11-12**, 13 (1949). ¹⁶ W. P. Mason and B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **74**, 1622 (1948).

Temperature	...
1.000
1.005
1.010