

В. П. КОНСТАНТИНОВА и Т. Х. ЧОРМОНОВ

О ВЛИЯНИИ ОЧИСТКИ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

• (Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 IX 1950)

Изучению сегнетоэлектрических свойств сегнетовой соли посвящено большое количество работ; правильное понятие этих свойств впервые дано в фундаментальных работах И. В. Курчатова⁽¹⁾ и его сотрудников. Эти работы послужили основой для ряда других исследований в данной области. Свойства кристалла сегнетовой соли сильно зависят от ряда факторов: температуры, напряженности электрического поля, частоты, природы электродов и способов крепления образцов при измерениях. Диэлектрическая проницаемость кристалла косвенно (состояние поверхности, влажность)⁽²⁾ зависит и от толщины исследуемого образца.

Влияние примеси впервые изучалось М. А. Еремеевым, П. П. Кобеко, Б. В. и И. В. Курчатовыми⁽³⁾. Ими исследованы кристаллы сегнетовой соли с примесью $\text{NaRb} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaTi} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Все эти вещества кристаллизуются в той же системе и в том же классе симметрии, что и сегнетова соль.

Прибавление этих компонентов к сегнетовой соли приводит для каждой температуры кристалла к уменьшению его диэлектрической проницаемости. В последнее время в литературе появились новые данные, которые подтверждают роль примесей в явлениях сегнетоэлектричества. Так например, титанат бария, полученный из химически чистых материалов (BaCO_3 и TiO_2), не обладает сегнетоэлектрическими свойствами^(4, 5). Следует отметить, что в случае титаната бария мы имеем дело с другой модификацией и что поэтому роль примесей здесь совсем иная. Однако в настоящее время ни одна из теорий не дает возможности учесть влияние примеси в этих явлениях. При исследовании виннокаменной кислоты одним из авторов данной работы было установлено, что относительно чистый кристалл виннокаменной кислоты не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, в то время как виннокаменная кислота с примесью обладает сегнетоэлектрическими свойствами⁽⁶⁾. Сегнетова соль по своей структуре близка к виннокаменной кислоте.

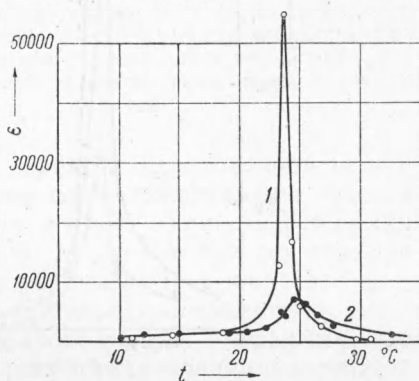


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ : 1 — для кристалла обыкновенной сегнетовой соли, выращенной блочным методом; 2 — для того же кристалла после пропускания через него постоянного тока

Целью настоящей работы является исследование влияния многократной перекристаллизации и очистки сегнетовой соли электрическим током на ее диэлектрическую проницаемость и пьезоэлектрический модуль.

Для исследования сегнетоэлектрических свойств мы брали пластинки, вырезанные перпендикулярно оси a из обычных заводских кристаллов сегнетовой соли и из кристаллов, выращенных после тщательной четырехкратной перекристаллизации в дистиллированной воде. В качестве электродов использовались коллоидный графит и сусальные серебро и алюминий.

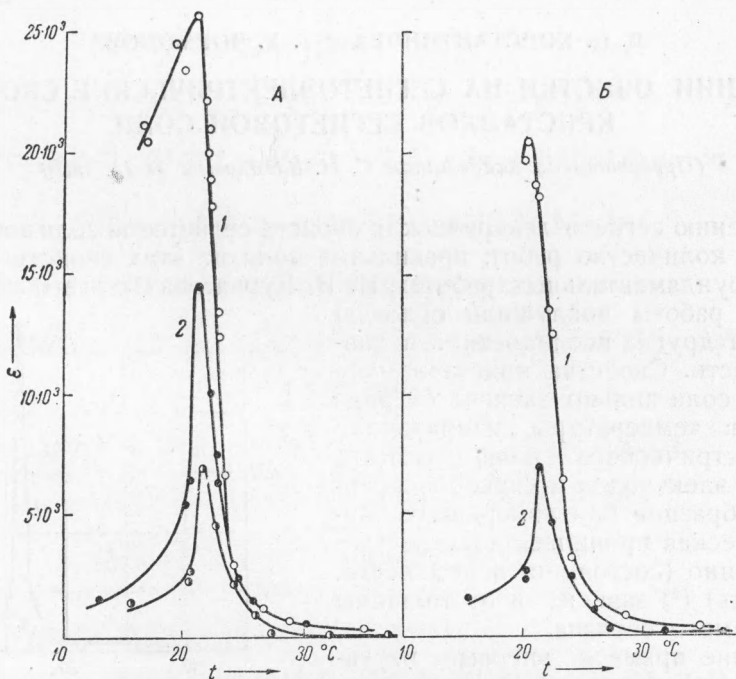


Рис. 2. А — температурная зависимость ϵ для кристалла, выращенного динамическим методом на заводе: 1 — исходный кристалл, 2 — ток пропускался в течение 15 час., 3 — ток пропускался 42 часа. Б — температурная зависимость ϵ : 1 — обыкновенной сегнетовой соли после пропускания через кристалл электрического тока в течение 42 час., 2 — тот же образец после отдыха

Испытуемый образец монтировался в кристаллодержателе, укрепленном в резиновой или плексигласовой пробке, герметически закрывающей сосуд с твердым осушителем. В ряде опытов образцы перед измерением подвергались длительной очистке постоянным электрическим током с напряженностью поля порядка 100—200 в/см. Измерения диэлектрической проницаемости кристаллов сегнетовой соли производились в статическом режиме электрометром или баллистическим гальванометром, в динамическом — мостом НИЕ-1. Пьезомодуль измерялся в статическом режиме с помощью электрометра.

Изменение сегнетоэлектрических свойств монокристалла сегнетовой соли при «очистке» его пропусканием через него постоянного тока в сильной степени зависит от начальных свойств исходного монокристалла.

Значения ϵ для образцов заводских монокристаллов, выращенных различными методами, сильно отличаются друг от друга. Чем выше значения ϵ , тем сильнее меняют эти значения пропускаемый через кристалл ток. Так, для монокристаллов, выращенных блочным способом

(в эбонитовых сосудах между параллельными пластинками), пик ϵ в верхней точке Кюри после пропуска тока снижается примерно в 10 раз (см. рис. 1). Влияние времени пропуска электрического тока видно на рис. 2, А. Следует заметить, что „очищенный“ током фабричный кристалл имеет тенденцию восстанавливать свои свойства (см. рис. 2, Б).

Кристаллы, выращенные из четырехкратно перекристаллизованной сегнетовой соли, дают сильно сниженные значения ϵ (см. рис. 3); при последующей очистке четырехкратно перекристаллизованной сегнетовой соли электрическим током в течение 10—27 суток диэлектрическая проницаемость заметно уменьшается по сравнению с диэлектрической проницаемостью до очистки.

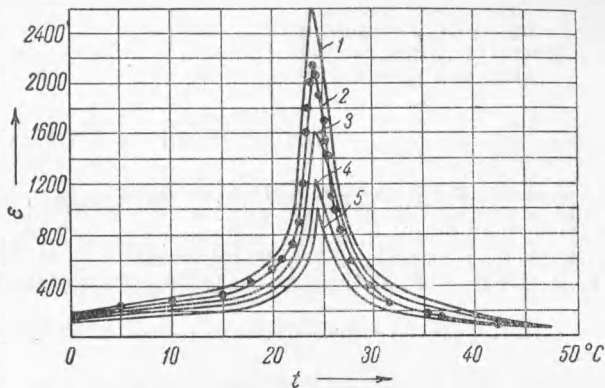


Рис. 3. ϵ четырехкратно перекристаллизованной сегнетовой соли: 1 — измеренная при постоянном электрическом поле, 2 — то же после дополнительной очистки электрическим током в течение 10 суток, 3 — измеренная при частоте 5000 герц, 4 — то же после дополнительной очистки электрическим током в течение 30 час., 5 — то же после очистки электрическим током в течение 10 суток

Зависимость пьезоэлектрического модуля четырехкратно перекристаллизованной и очищенной электрическим током сегнетовой соли показана на рис. 4. Пьезоэлектрический модуль той же соли в точке Кюри ($24,5^\circ$) принимает значение $d_{14} = 40 \cdot 10^{-6}$ эл. стат. ед., в то время как до перекристаллизации и очистки в точке Кюри он равен $260 \cdot 10^{-6}$ эл. стат. ед.

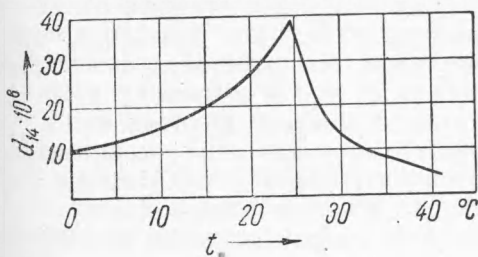


Рис. 4. Температурная зависимость пьезомодуля d_{14} четырехкратно перекристаллизованной сегнетовой соли

пьезоэлектрического модуля сегнетовой соли мы пришли к выводу, что при четырехкратной перекристаллизации с последующей очисткой сегнетовой соли электрическим током последняя очищается от примесей, вследствие чего ее диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрический модуль, а также удельная электропроводность значительно уменьшаются по сравнению со значениями этих величин до перекристаллизации и очистки.

При четырехкратной перекристаллизации и очистке сегнетовой соли электрическим током точка Кюри смещается в сторону высоких температур на $1 - 1,5^\circ$.

Вопрос о влиянии примесей на сегнетоэлектрические свойства несомненно заслуживает большого внимания.

Авторы выражают глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Н. Н. Андрееву и А. В. Шубникову за участие в обсуждении рассматриваемых вопросов и за ценные указания при выполнении настоящей работы.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева и
Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
5 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. В. Курчатов, Сегнетоэлектрики, М.—Л., 1933. ² М. А. Еремеев, П. П. Кобеко, Б. В. Курчатов и И. В. Курчатов, ЖЭТФ, 2, 102 (1932). ³ М. А. Еремеев и Б. В. Курчатов, ЖЭТФ, 2, 319 (1932). ⁴ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 46, 154 (1945). ⁵ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, 60, 41 (1948). ⁶ Т. Х. Чормонов, Диссертация, М., 1949.