

И. Н. БЕЛЯЕВ, Н. С. НОВОСИЛЬЦЕВ, А. Л. ХОДАКОВ и Е. Г. ФЕСЕНКО

НОВЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 4 IV 1951)

Опыты по выращиванию монокристаллов титаната бария из растворов титаната бария в расплавленной смеси карбонатов натрия и калия и из смеси $\text{BaCO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{TiO}_2$ в корундовых, графитовых и платиновых тиглях производились разными авторами (1-3). Было показано, что в платиновых тиглях кристаллы, получающиеся как из первой, так и из второй смеси, содержат значительные количества платины.

Так, по данным (1), в кристаллах, полученных из смеси $\text{BaCO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{TiO}_2$, до 25% ионов титана замещено платиной, а кристаллы, полученные из раствора титаната бария в карбонатах натрия и калия, оказались так далеки по свойствам от титаната бария, что от этой смеси совсем отказались при выращивании монокристаллов титаната бария с сегнетоэлектрическими свойствами.

По тем же данным, монокристаллы титаната бария с сегнетоэлектрическими свойствами рекомендуется получать из смеси $\text{BaCO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{TiO}_2$ в графитовых или корундовых тиглях.

В нашей лаборатории из растворов титаната бария в расплавленной смеси карбонатов натрия и калия в тиглях из материала, более устойчивого по отношению к расплавленным щелочам, чем платина, и из смесей $\text{BaCl}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ в корундовом тигле при различных температурных режимах в пределах 1200—750° и вариацией других условий получены три новых разновидности монокристаллов титаната бария, отличающиеся друг от друга диэлектрическими свойствами.

Из раствора титаната бария в карбонатах натрия и калия в зависимости от условий выращивания получены две разновидности кристаллов от янтарного до темнокоричневого цвета в виде кубиков и пластинок, резко отличавшихся друг от друга по диэлектрическим свойствам. Удельный вес кристаллов 5,8 г/см³; показатель преломления кубиков, определенный иммерсионным способом, равен 2,4. Химический анализ кубиков показал следующий состав: Ba 58,8%, Ti 20,0%, примеси 0,65%, остальное кислород.

Из смеси $\text{BaCl}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$, в зависимости от условий получения, также получают две модификации кристаллов титаната бария, совершенно одинаковых по внешнему виду, желтого цвета, в виде восьмигранников, призм и кубиков, но различных по диэлектрическим свойствам. Удельный вес кристаллов 5,8, показатель преломления 2,4. Химический анализ дает состав: Ba 58,8%, Ti 20,0%, примеси 0,1%.

Рентгенографические исследования методом заскограмм для всех кристаллов показывают уже при температуре 20° кубическую структуру, соответствующую структуре обычного поликристаллического титаната бария при температуре выше точки Кюри.

Для исследования диэлектрических свойств на две противоположные грани кристаллов наносились электроды из серебра обычным вжиганием при 800° и из золота катодным распылением при комнатной температуре. Различие в способах нанесения электродов не сказывается на диэлектрических свойствах кристаллов.

Диэлектрическая проницаемость всех кристаллов изучена в пределах от -180 до 500° на частоте 10^6 гц и для некоторых на промышленной 50 гц.

Температурный ход для кубиков из раствора титаната бария в карбонатах натрия и калия приведен на рис. 1, 1, 2; для кристаллов, полученных из смеси $\text{BaCl}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$, — на рис. 1, 3; для пластинок — на рис. 2.

Как видно из рисунков, температурный ход E для кристаллов, полученных при одинаковых условиях выращивания, но в различных тиглях и различных средах, имеет совершенно одинаковый характер, с максимумом при температуре -70° . При изменении условий выращивания как в первой, так и второй среде получают другие разновидности монокристаллов.

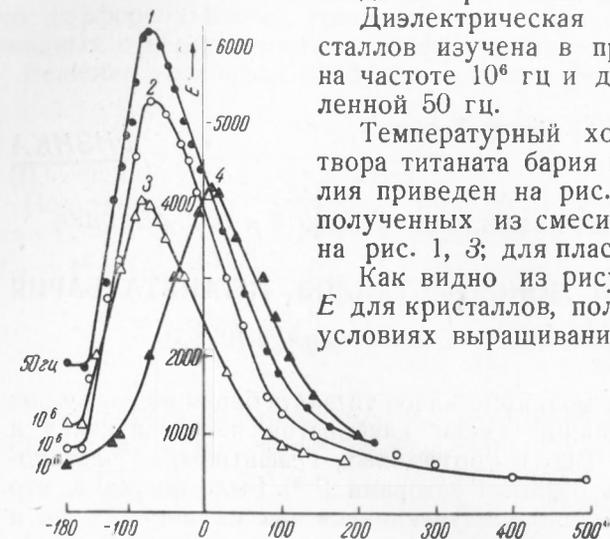


Рис. 1

Так, для восьмигранников, полученных из смеси $\text{BaCO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{TiO}_2$ при других условиях, максимум E лежит уже при $+10^\circ$ (рис. 1, 4), а пластинки, полученные из раствора титаната бария в смеси карбонатов калия и натрия, имеют очень низкое значение E , почти не изменяющееся при изменении температуры в пределах $-180, +200^\circ$ (рис. 2).

Последние кристаллы по диэлектрическим свойствам аналогичны сегнетоэлектрическому поликристаллическому титанату бария, полученному Б. М. Булом и И. М. Гольдман (4).

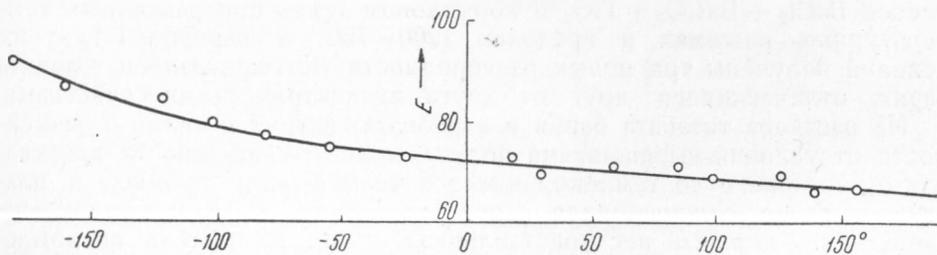


Рис. 2

Диэлектрическая проницаемость кристаллов, полученных из раствора титаната бария в карбонатах калия и натрия (кубики), измеренная на технической частоте (50 гц), имеет аналогичный низкочастотному температурный ход (рис. 1, 1).

Диэлектрическая проницаемость кристаллов, измеренная через 6 мес., имеет такое же значение, что и непосредственно после получения.

Тангенс угла потерь сегнетоэлектрических кристаллов при технической частоте и комнатной температуре $800-1100 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, изменением условий выращивания получено три

новых разновидности монокристаллов титаната бария: 1) с максимумом E при -70° и значением E в максимуме на высокой частоте 5000 и на низкой частоте 6000; 2) с максимумом при $+10^\circ$ и значением диэлектрической проницаемости в максимуме 4000 и 3) разновидность сегнетоэлектрических монокристаллов, E которых практически не зависит от температуры в пределах $-180 \div +200^\circ$.

Интересно, что максимумы E в зависимости от температуры полученных сегнетоэлектрических монокристаллов лежат при температурах известных фазовых превращений обычного поликристаллического титаната бария.

Авторы пользуются случаем выразить глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Б. М. Вулу за интерес к работе и обсуждение результатов.

Научно-исследовательский
физико-математический институт
Ростовского на Дону государственного университета
им. В. М. Молотова

Поступило
15 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Blattner, W. Känzig u. W. Merz, *Helv. Phys. Acta*, **22**, 35 (1949).
² H. F. Kay and R. G. Rodes, *Nature*, **160**, 126 (1947). ³ B. T. Matthias and A. von Hippel, *Phys. Rev.*, **73**, 268 (1948). ⁴ Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН, **60**, 41 (1948).