

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ, М. А. КАРАМЫШЕВ и К. И. РОЗГАЧЕВ

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 7 V 1951)

Знак объемной электрострикции (λ_v) сегнетоэлектрика может быть определен по температурной зависимости его коэффициента линейного расширения: если кривая, представляющая зависимость коэффициента линейного расширения сегнетоэлектрика от температуры, имеет в точке Кюри минимум, то электрострикция положительная, если максимум,

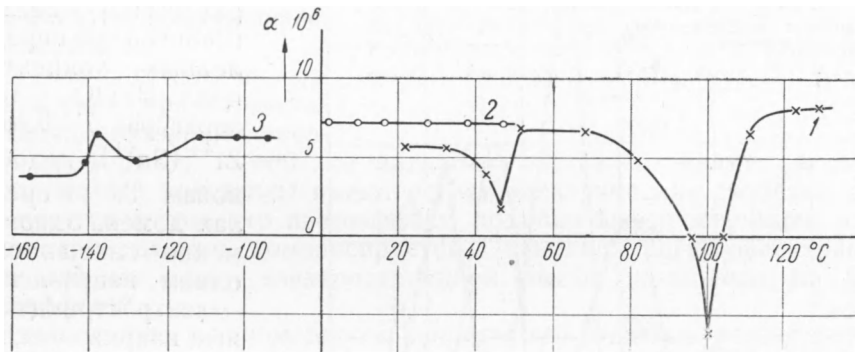


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения некоторых твердых растворов $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$. 1 — $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3 = 95/5$, 2 — $80/20$, 3 — $60/40$ (в мол. %)

то отрицательная. Примером сегнетоэлектрика с положительной объемной электрострикцией может служить PbTiO_3 , а с отрицательной PbZrO_3 (что было установлено Г. А. Смоленским в 1949 г.). Следует отметить, что у первого отношение осей c/a больше единицы, а у второго — меньше единицы.

Исследование коэффициента линейного расширения в зависимости от температуры твердых растворов $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ и $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ показало, что объемная электрострикция по мере увеличения концентрации BaZrO_3 и BaSnO_3 вначале уменьшается, затем проходит через нуль и становится отрицательной (см. рис. 1). Из этих данных следует, что в сегнетоэлектрической области отношение осей c/a для исследуемых твердых растворов при малых концентрациях BaZrO_3 (BaSnO_3) должно быть больше единицы. При дальнейшем увеличении BaZrO_3 (BaSnO_3) отношение осей должно стать равным единице, а затем меньше единицы.

Одновременно с исследованием температурного хода коэффициента расширения были изучены и другие свойства этих твердых растворов. Некоторые результаты этих измерений приводятся в табл. 1 и на рис. 2 и 3.

Состав в мол. процентах		Знак объемной электрострикции	Спонтанная поляризация $P_c \times 10^6$ в кул/см ²	Индуктив. поляризац. в точке Кюри при $E = 17$ кв/см $P_{ин} \times 10^6$ в кул/см ²	Кожеритивная сила при $T/\theta = 0,8$ в кв/см
BaTiO ₃	BaZrO ₃				
100	0	> 0	12,7	6,5	3,56
85	15	> 0	~6,9	7,0	1,64
80	20	~ 0	~8,3	9,4	2,00 (?)
75	25	< 0	~5,8	7,2	2,34

Исследования производились на поликристаллических образцах с открытой пористостью не более 0,5%, по обычной керамической технологии.

Рассмотрение результатов данных исследований позволило сделать следующие выводы. Цирконат бария и станнат бария сами по себе не являются сегнетоэлектриками. Однако в твердых растворах BaTiO₃ — BaZrO₃ (BaSnO₃) при определенных концентрациях BaTiO₃ и температурах $T < \theta$ ионы Zr⁴⁺ (Sn⁴⁺), подобно ионам Ti⁴⁺, в пределах домена одновременно смещаются в одном направлении.

Электрострикционные напряжения, вызываемые этим смещением ионов Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺ (Sn⁴⁺), имеют взаимно противоположные знаки. Таким образом, при достаточной концентрации ионов Zr⁴⁺ или Sn⁴⁺ электрострикционные напряжения и, следовательно, деформации равны нулю. Кристалл и в сегнетоэлектрической области остается кубическим.

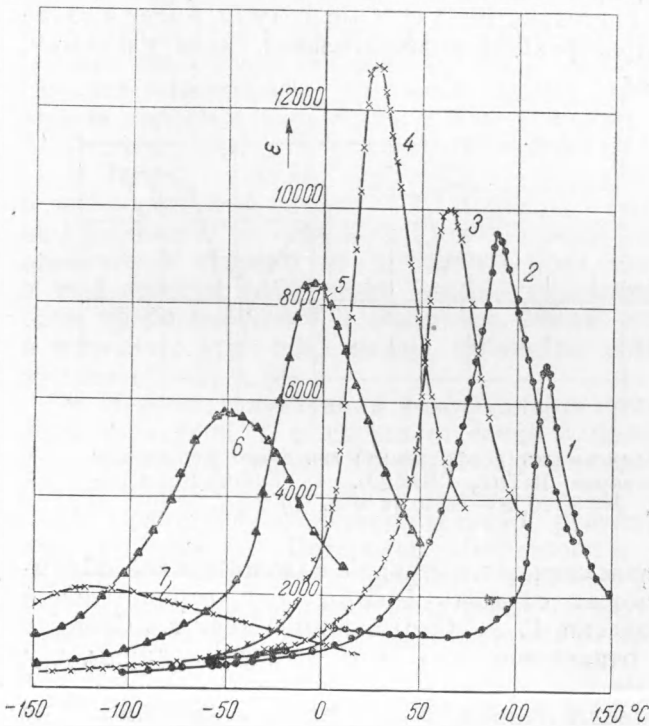


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов BaTiO₃ — BaZrO₃ в слабых полях ($E \approx 1$ в/мм) при частоте 1000 гц. 1 — BaTiO₃/BaZrO₃ = 100/0, 2 — 90/10, 3 — 85/15, 4 — 80/20, 5 — 75/25, 6 — 70,30, 7 — 60/40 (в мол. %)

Опыт показывает, что при дальнейшем увеличении содержания ионов Zr⁴⁺ или Sn⁴⁺ стрикция меняет знак и кристалл становится тетрагональным с отношением осей $c/a < 1$.

Упругие напряжения в кристалле, в том числе электрострикционные, затрудняют перемещение четырехвалентных ионов из одного положения равновесия, асимметрично расположенного относительно центра ячейки, в другое. Следовательно, при отсутствии электрострикцион-

ных напряжений диэлектрическая проницаемость и индуцированная поляризация сегнетоэлектрика должны достигать максимального значения. Следует иметь в виду, что в этом случае равны нулю все стрикционные напряжения, которые могли бы быть вызваны как образованием спонтанной поляризации, так и приложением внешнего поля. Эти сегнетоэлектрики должны иметь весьма узкую гистерезисную петлю, т.е. малую коэрцитивную силу. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от напряженности поля должна проходить через максимум при малых напряженностях, достигая при этом больших значений. Такие твердые растворы являются „сегнетомягкими“ материалами. Сегнетоэлектрики с нулевой электрострикцией являются в известной мере электрическими аналогами пермаллоя.

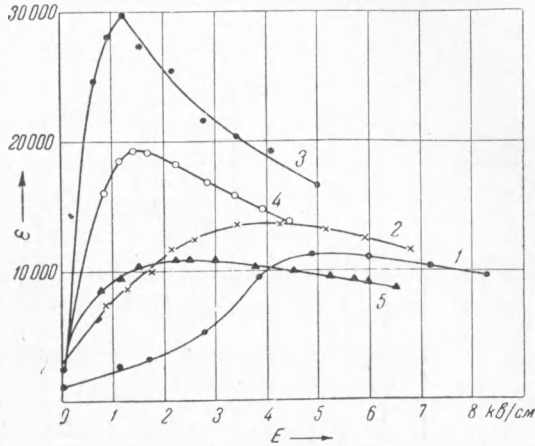


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности поля твердых растворов $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ при приведенной температуре $T/\theta = 0,87$ и частоте 50 гц. 1 — $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3 = 100/0$, 2 — 95/5, 3 — 90/10, 4 — 85/15, 5 — 75/25 (в мол. %)

Весьма интересно отметить, что предварительно заполяризованные твердые растворы с $\lambda_v = 0$ не являются пьезоэлектриками, несмотря на то, что эти кристаллы имеют сегнетоэлектрические свойства. Дело заключается в том, что пьезоэффект, подобно электрострикции, в этих кристаллах взаимно компенсируется. Очевидно, сегнетоэлектрики с различной по знаку электрострикцией имеют различный по знаку пьезоэффект*.

Аналогичные закономерности должны наблюдаться в твердых растворах, компонентами которых являются сегнетоэлектрики с различными по знаку электрострикциями, как, например,



и некоторые другие.

Таблица 2

Состав в мол. процентах		Спонтанная поляризация насыщения при $\theta_1 < T < \theta_2$ в кул/см ² **	Спонтанная поляризация $T < \theta_1$ в кул/см ²	Коэрцитивная сила при $T/\theta = 0,95$ в кв/см	Величина скачка коэфф. лин. расширения в точке Кюри $\alpha \cdot 10^6$
BaTiO_3	SrTiO_3				
100	0	~10,0	12,7	2,0	26
90	10	8,0	~12,0	1,1	—
80	20	6,3	10,0	1,05	10
70	30	5,0	7,5	1,0	14
60	40	5,0	~7,0	1,0	10
50	50	8,0	—	0,7	9,5
40	60	9,0	—	0,4	9
30	70	> 6,0	—	0,5	—
20	80	—	—	0,4	—
10	90	—	—	—	—

* В данном случае не рассматривается явление сдвига.

** θ_1 — точка I низкотемпературного фазового перехода.

Другой группой исследованных твердых растворов были смешанные титанаты бария и стронция (1-6).

На рис. 4 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов (Ba, Sr) TiO₃. В табл. 2 сведены основные результаты измерений.

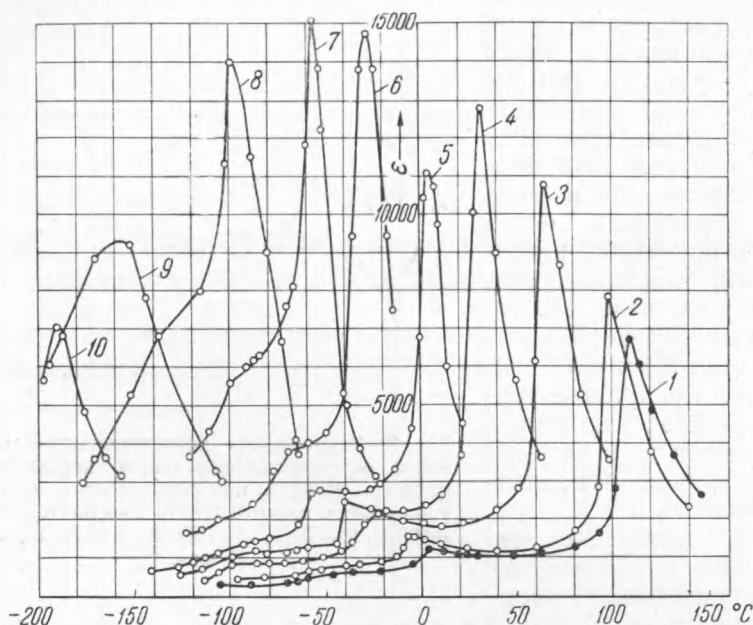


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов (Ba, Sr) TiO₃ от температуры при $E \cong 10$ в/см и $f = 1000$ гц. 1 — BaTiO₃/SrTiO₃ = 100/0, 2 — 90/10, 3 — 80/20, 4 — 70/30, 5 — 60/40, 6 — 50/50, 7 — 40/60, 8 — 30/70, 9 — 20/80, 10 — 10/90 (в мол. %)

Диэлектрическая проницаемость в пике исследованных твердых растворов больше, чем у титаната бария, что, повидимому, объясняется, в основном, уменьшением электрострикции. Спонтанная поляризация смешанных титанатов с увеличением концентрации SrTiO₃ убывает немонотонно: в области состава (Ba_{0,6}, Sr_{0,4}) TiO₃ имеется относительный минимум. При охлаждении твердых растворов в точке I низкотемпературного фазового перехода (θ_1) наблюдается увеличение спонтанной поляризации и уменьшение коэрцитивной силы.

В точках низкотемпературных фазовых переходов (θ_1 , θ_2) кривая, представляющая зависимость коэффициента линейного расширения твердых растворов от температуры, так же как и в точке Кюри, имеет минимумы. Точки фазовых переходов твердых растворов сдвигаются в область низких температур медленнее при увеличении содержания SrTiO₃, чем точка Кюри.

Авторы выражают глубокую признательность проф. П. П. Кобеко за помощь и постоянный интерес к работе.

Поступило
5 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Ржанов, УФН, **38**, 4, 451 (1949). ² Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, 1949. ³ Б. М. Вул, И. М. Гольдман и Р. Я. Разбаш, ЖЭТФ, **5**, 465 (1950). ⁴ W. Jackson and W. Reddish, Nature, **156**, 717 (1945). ⁵ G. Shelton, A. Creamer and E. Bunting, Journ. Research NBS, **38**, 337 (1947). ⁶ A. Hippel, Rev. Mod. Phys., **22**, 3, 221 (1950).