

Н. А. РОИ

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ТИТАНАТА БАРИЯ ВБЛИЗИ 120° С

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 3 X 1951)

Значение диэлектрической проницаемости керамики титаната бария вблизи перехода при 120° считается, насколько нам известно по литературным данным, однозначно зависящим от температуры. Однако нами было обнаружено, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет различный вид в режиме нагревания и в режиме охлаждения, причем это различие оказалось настолько значительным, что было замечено при измерении диэлектрической проницаемости керамики на обычном измерителе емкостей НИЕ-1 со стрелочным отсчетом.

Для более детального изучения этого явления температурная зависимость диэлектрической проницаемости была нами исследована на прямом ходе (нагревание керамики) и обратном ходе (охлаждение) с помощью Q-метра (рабочая частота 130 кгц). Образцы размерами порядка $3,4 \times 3,6 \times 1$ мм измерялись в воздухе и в трансформаторном масле. Аппаратура позволяла измерять емкость с точностью до 0,5 pF при максимальной емкости образца порядка 400 pF.

Температура образца измерялась с помощью калиброванной термопары с диаметром проволоки 0,2 мм, которая прикреплялась к заземленному электроду керамического конденсатора; второй спай термостатировался, что позволяло регистрировать температуру с точностью около 0,1°. Измерения проводились через каждые 0,5°. Изменение температуры производилось достаточно медленно и время выдерживания при данной температуре было достаточно долгим, чтобы к моменту измерения температура образца и его диэлектрическая проницаемость приобретали установившиеся значения. Время измерения прямого и обратного хода в пределах от 100 до 140° равнялось 7—8 час.

Результаты измерений диэлектрической проницаемости ϵ для одного из образцов, изготовленных в лаборатории Б. М. Вула, приведены на рис. 1.

Петля, образованная прямым и обратным ходом, простирается от температуры на 4—5° выше максимума ϵ до температуры на $\sim 20^\circ$ ниже его. Вне этих пределов температурная зависимость ϵ обратима. Максимум при обратном ходе сдвинут на $\sim 1^\circ$ в сторону низких температур и имеет значение, большее максимума при прямом ходе.

Диэлектрическая проницаемость керамики обладает, таким образом, температурным гистерезисом. Величину его удобнее всего характеризовать разностью температур между одинаковыми значениями ϵ прямого и обратного хода в средней части кривых перед максимумами ϵ , где изменение ϵ почти линейное. Ширина петли температурного гистерезиса слегка меняется от образца к образцу. В приведенных измерениях она равна 1,2°.

На рис. 2 схематически изображены (без соблюдения масштаба) петли температурного гистерезиса, соответствующие различным максимальным температурам нагрева. На этом же рисунке пунктиром показан ход ϵ при повторном нагревании от температуры, соответствующей одной из точек обратного хода. Диэлектрическая проницаемость при этом возрастает по новой кривой, быстро приближающейся к кривой прямого хода.

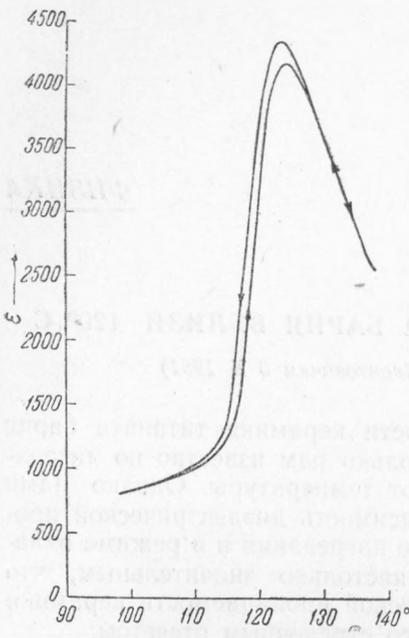


Рис. 1

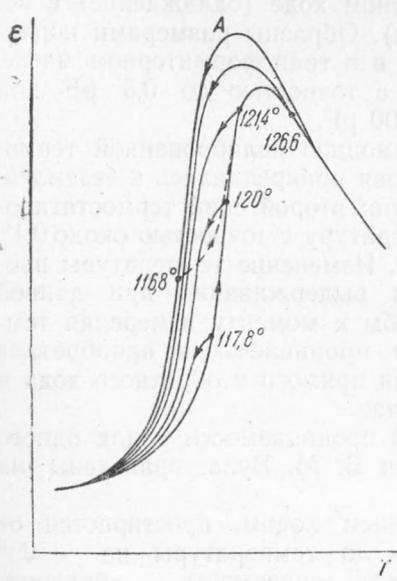


Рис. 2

Поведение диэлектрической проницаемости при прямом и обратном ходе в окрестности максимума ϵ было измерено и для образцов с различным процентным содержанием примеси SrTiO_3 , любезно предоставленных Г. А. Смоленским. Здесь также был обнаружен гистерезис ϵ , вполне аналогичный описанному выше. Процентное содержание SrTiO_3 , ширина петель гистерезиса H , температуры $\theta_{\text{пр}}$ максимумов ϵ и отношение максимальных значений при обратном и прямом ходе $\epsilon_{\text{обр}}/\epsilon_{\text{пр}}$ приведены в табл. 1. Из приведенных значений следует, что ширина петель температурного гистерезиса имеет тот же порядок, что и для образцов без примеси SrTiO_3 .

На одном из образцов с примесью SrTiO_3 было произведено измерение ϵ при постоянной температуре вблизи максимума, соответствующего обратному ходу, где температурное изменение ϵ сравнительно невелико (точка А на рис. 2). Температура держалась постоянной с точностью до $0,1^\circ$ в течение 3 час. Заметного падения ϵ при этом не произошло*. Отсюда видно, что температурный гистерезис ϵ никоим образом не связан с неустановившимся процессом.

Таким образом, исследованный в описанных опытах переход является переходом первого рода, поскольку при переходах второго рода явления переохлаждения не могут иметь места. Это аналогично явлениям переохлаждения монокристаллов титаната бария при фазовых переходах первого рода вблизи 0 и -90° (1).

Как известно, диэлектрическая проницаемость при этих переходах

* Интересно отметить, однако, что при быстром охлаждении этого образца значение диэлектрической проницаемости в течение первых десятков минут при условии поддержания достигнутой температуры несколько уменьшается, а затем держится постоянным, оставаясь равным величине ϵ , полученной в результате медленного охлаждения до соответствующей температуры. Возможно, что наблюдающееся уменьшение ϵ у свежееожженных образцов в течение нескольких суток с момента охлаждения имеет такой же характер неустановившегося процесса.

Таблица 1

SrTiO ₃ , в %	H в °	θ° пр	$\epsilon_{\text{обр}}/\epsilon_{\text{пр}}$
0	1,2	123,5	1,05
10	1,6	92,5	1,10
15	1,5	79	1,11
20	2,6—2,2*	60	1,12
25	1—1,2*	50	1,09
30	2	32,5	1,07

* Соответствует второму образцу с тем же процентом примеси.

обладает температурным гистерезисом, ширина петель которого равна, соответственно, 12 и 17°.

Однако, в то время как для монокристаллов при низкотемпературных переходах скачки ϵ резко выражены, здесь скачок сглажен, и можно говорить скорее об области, чем о точке перехода. Это, повидимому, можно объяснить наличием внутренних напряжений, делающих невозможным одновременный переход во всех микрокристалликах керамики.

Результаты описанных опытов естественно объясняются предположением, что значение диэлектрической проницаемости в температурной области перехода определяется в основном диэлектрической проницаемостью кубической фазы. В самом деле, при понижении температуры до тех пор, пока не начнутся фазовые переходы в отдельных микрокристаллах, пока, следовательно, мы имеем только кубическую фазу, ϵ непрерывно растет. При достижении достаточно большого переохлаждения, когда уже в значительной части микрокристалликов появляется тетрагональная фаза, ϵ резко падает.

О процентном распределении кубической и тетрагональной фаз в области перехода можно судить по ширине петель температурного гистерезиса при охлаждении от различных максимальных температур нагрева (см. рис. 2). Как видно из рисунка, ширина их уменьшается по мере понижения температуры, от которой начиналось охлаждение, и максимальна при охлаждении от температур, лежащих выше области перехода, где присутствует только кубическая фаза. Следовательно, при прохождении через область перехода со стороны высоких температур процентное содержание кубической фазы падает, обращаясь в нуль в точке замыкания петли. Для испытанного образца область перехода простирается от ~ 104 до $\sim 128^\circ$ (см. рис. 1).

Во время выполнения этой работы появились статьи, указывающие на скачкообразное изменение двойного лучепреломления ⁽²⁾ и на наличие температурного гистерезиса пика рентгеновского интегрального отражения, имеющего место в точке перехода монокристалла при 120° при различных порядках диффракционных спектров ⁽³⁾; это подтверждает, что фазовый переход в окрестности 120° является переходом первого рода.

Автор приносит искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР Н. Н. Андрееву, под руководством которого выполнялась эта работа, а также Л. М. Бреховских и М. А. Исаковичу за обсуждение результатов.

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

Поступило
3 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. J. Merz, Phys. Rev., 75, 687 (1949). ² H. F. Kay and P. Vousden, Phil. Mag., 40, 1019 (1949). ³ W. Kanzig, Helvetica physica acta, 24, 175 (1951).