

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ

СЕГНОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 16 VI 1952)

Подробные исследования свойств цирконатов, станнатов и некоторых титанатов двухвалентных металлов привели, как уже сообщалось, к открытию сегнетоэлектрических свойств PbTiO_3 , CdTiO_3 , SrTiO_3 и PbZrO_3 (^{1, 2}). Точки Кюри этих сегнетоэлектриков, определенные по температурной зависимости ϵ , были указаны (¹).

Титанат стронция и титанат кадмия исследовались при температурах до 2°K^* . Образцы помещались в дюар, в который последовательно заливался жидкий азот, водород и гелий. Результаты измерений приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, 1 и 2, диэлектрическая проницаемость SrTiO_3 и CdTiO_3 в зависимости от температуры проходит через максимум.

При этих исследованиях точно определить точки Кюри не удалось. Измерения производились только при температурах нормального кипения и температурах тройных точек азота и водорода, а также при температуре кипения гелия при нормальном и пониженном давлениях.

Кроме определения диэлектрической проницаемости при помощи осциллографа, в области низких температур для образцов SrTiO_3 и CdTiO_3 наблюдались петли гистерезиса, характерные для сегнетоэлектриков.

В наших исследованиях вначале применялись образцы CdTiO_3 , имеющие открытую пористость и полученные в результате длительного обжига (10—25 час.) при сравнительно низких температурах (1050 — 1180°). Эти образцы имели хорошо оформленную структуру типа перовскита. При обжиге на более высокие температуры решетка CdTiO_3 нарушается, так как происходит термическая диссоциация титаната кадмия.

Позднее были приготовлены образцы титаната кадмия следующим образом. Вначале из смеси CdCO_3 и TiO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, были отпрессованы цилиндрики и обожжены при 1000°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Из полученного таким образом титаната кадмия после тщательного измельчения прессовались диски и обжигались при 1200 — 1250°C в закрытых крышкой корундовых тиглях с выдержкой 1 час. Образцы имели малую открытую пористость.

Потеря окиси кадмия в образцах (по данным химического анализа) не превышала 5—7 вес.%. Зависимость диэлектрической проницаемости такого образца CdTiO_3 показана на рис. 1, 3.

Точки Кюри PbZrO_3 и PbTiO_3 лежат в области высоких температур. Измерения производились на образцах, обожженных при

* Исследования SrTiO_3 и CdTiO_3 при весьма низких температурах были выполнены в 1949 г. в Институте физических проблем Академии наук СССР.

1100° С (PbTiO_3) и 1000° С (PbZrO_3) с выдержкой при максимальной температуре 24 часа. Увеличение выдержки и низкие температуры обжига PbTiO_3 и PbZrO_3 были вызваны тем, что эти соединения при более высокой температуре подвергаются термической диссоциации.

В связи с этим не удалось вначале получить полностью спеченных образцов PbTiO_3 и PbZrO_3 . Рентгенографические исследования показали, что при этих условиях обжига процесс образования данных соединений полностью заканчивался. Для получения более качественных образцов в шихту вводились минерализаторы (1,5—2%) и применялся 2—3-кратный обжиг с последующим измельчением после каждого обжига. На рис. 2 приводятся результаты измерений $\epsilon = f(t)$ при $f = 10^6$ гц таким образом приготовленного образца PbTiO_3 с добавкой 2% минерализатора.

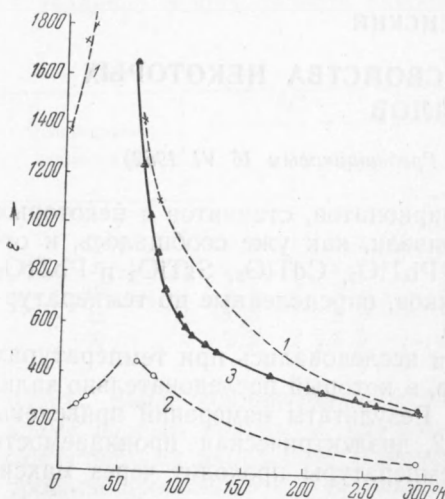


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости SrTiO_3 (1) и CdTiO_3 (2 и 3) от температуры

Исследование пьезоэлектрических свойств поляризованных высоким напряжением поликристаллических образцов твердых растворов $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ в статическом режиме показало, что пьезомодуль твердых растворов с увеличением содержания BaZrO_3 вначале уменьшается, достигая минимума для образцов с минимальной объемной электрострикцией, после чего увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации BaZrO_3 пьезомодуль твердых растворов снова уменьшается.

Пьезополяризация у всех твердых растворов $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$, а также PbZrO_3 направлена таким же образом, как и в титанате бария. Следует отметить, что при комнатных температурах пьезомодуль PbZrO_3 много меньше, чем у BaTiO_3 . Эти образцы цирконата свинца обжигались при 1300°С в атмосфере окиси свинца (3) и практически не имели открытой пористости. Потеря окиси свинца в образцах не превышала 2—3%.

Таким образом, эксперимент не подтвердил изменения знака пьезополяризации в PbZrO_3 , ожидаемого согласно проделанным термодинамическим расчетам (4). Это свидетельствует о том, что PbZrO_3 при исследуемых температурах ($\sim 20^\circ$) не имеет тетрагональной структуры, как это было определено Мигоу (5). Действительно, оставаясь в рамках тетрагональной структуры и принимая во внимание, что, по данным Мигоу, $c/a < 1$, не может быть предложено другого решения, чем приведенное в (4).

Отсюда следует, что цирконат свинца при комнатной температуре имеет структуру, отличную от тетрагональной. В частности, если исходить из представлений, развитых нами раньше (1) и от которых мы были вынуждены отказаться, учитывая данные рентгенографических исследований Мигоу и последующие работы П. З. Тандура, утверждавшие тетрагональность PbZrO_3 , следует считать структуру PbZrO_3 орторомбической. Незначительное изменение структуры кристалла в сегнетоэлектрической области делает задачу определения характера искажения структуры весьма сложной.

Внимательное ознакомление с имеющимися рентгенографическими исследованиями структуры PbZrO_3 показывает, что в этом вопросе нет единого мнения. В связи с этим возникает необходимость проведения

тщательных рентгенографических и оптических исследований цирконата свинца.

По аналогичным соображениям, указанным выше для цирконата свинца, следует считать, что твердые растворы $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ (BaSnO_3) с содержанием BaZrO_3 (BaSnO_3) больше 20 (12) мол. % ⁽⁶⁾ должны иметь сразу же ниже точки Кюри структуру, отличную от тетрагональной. Знак продольной электрострикции и пьезомодуля в направлении поляризации при переходе от твердых растворов с тетрагональной структурой к твердым растворам с нететрагональной (орторомбической или ромбоэдрической) структурой не изменяются.

В процессе этих исследований было обнаружено, что пьезоколебания у твердых растворов существуют в некотором интервале выше точки Кюри, определенной по максимуму диэлектрической проницаемости. Это свидетельствует о наличии в данных твердых растворах области Кюри, а не точки Кюри, что обусловлено, очевидно, внутренними напряжениями.

Автор выражает искреннюю благодарность чл.-корр. АН СССР А. П. Александрову и чл.-корр. АН СССР А. И. Шальникову за помощь и консультацию при проведении измерений в области низких температур.

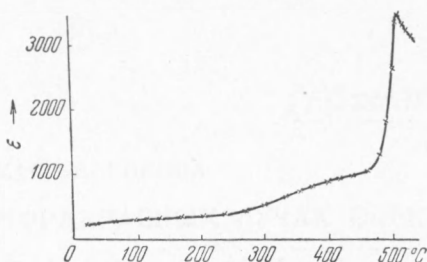


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости PbTiO_3 от температуры

Поступило
9 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Смоленский, ДАН, 70, № 3, 405 (1950); ЖТФ, 20, 2, 137 (1950).
² Г. А. Смоленский и Н. В. Кожевникова, ДАН, 76, № 4, 519 (1951).
³ S. Roberts, J. Am. Ceram. Soc., 33, 2, 63 (1950). ⁴ Г. А. Смоленский и Р. Е. Пасынков, ДАН, 79, № 3, 431 (1951). ⁵ H. Megaw, Proc. Phys. Soc., 58, 133 (1946). ⁶ Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев и К. И. Разгачев, ДАН, 79, № 1, 53 (1951).