

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ и В. А. ИСУПОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ, ОБЛАДАЮЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 15 II 1954)

Фазовые переходы в титанате бария хорошо изучены рядом авторов. При растворении в титанате бария других кристаллов со структурой типа перовскита происходит изменение температур фазовых переходов. Эти температуры для ряда твердых растворов были определены из зависимости диэлектрической проницаемости, резонансной частоты и относительного изменения длины образцов от температуры (¹). На рис. 1 показана зависимость температур фазовых переходов твердых растворов станната бария в титанате бария. Температура Кюри твердых растворов с увеличением содержания станната бария уменьшается. Низкотемпературные фазовые переходы сдвигаются в область более высоких температур. Линии точек θ_1 и θ_2 сближаются и соединяются с линией точек Кюри. Возможно, что до линии точек Кюри доходит только одна из них. Для более точного определения хода этих кривых в месте их соединения необходимо исследовать большее количество твердых растворов в этой области составов. Однако на основании правила фаз Гиббса можно утверждать, что линии точек θ_1 и θ_2 не должны соединяться с линией точек Кюри в одной точке. Рис. 1 представляет собой не что иное, как часть диаграммы состояния твердых растворов станната бария в титанате бария. Линии точек θ , θ_1 и θ_2 делят растворимую часть диаграммы состояния на четыре поля. В I поле твердые растворы имеют кубическую структуру, во II тетрагональную, в III орторомбическую и в IV ромбоэдрическую. В твердых растворах, содержащих более 12 мол. % станната бария наблюдается только один фазовый переход. При охлаждении кристалла ниже температуры Кюри его структура из кубической становится сразу же ромбоэдрической. Ранее ошибочно предполагалось, что кристаллическая структура этих твердых растворов остается тетрагональной с отношением длин ребер элементарной ячейки $c/a < 1$. Температуры фазовых переходов, показанные на рис. 1, получены при нагревании образцов.

При увеличении содержания в твердых растворах станната бария среднее смещение центральных ионов уменьшается, что приводит к уменьшению среднего на ячейку электрического момента. В связи с этим тепловое движение разрушает спонтанную поляризацию, обусловленную дипольным взаимодействием, при более низких температурах и температура Кюри твердых растворов уменьшается.

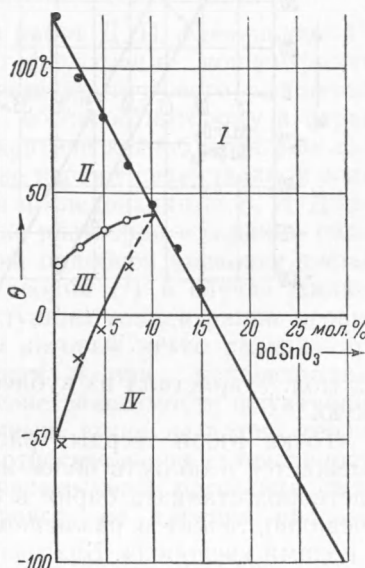


Рис. 1

Перемещение низкотемпературных фазовых переходов можно объяснить, если предположить, что в твердых растворах при определенных концентрациях титаната бария и температурах меньше температуры Кюри θ ионы олова, подобно ионам титана, в пределах домена одновременно смещаются в одном направлении, причем они наиболее легко выстраиваются в направлении диагонали куба [111], более трудно в направлении диагонали грани [011] и наиболее трудно в направлении ребра куба [001]. Увеличение концентрации станната бария увеличивает склонность твердых растворов кристаллизоваться при $T < \theta$ в орторомбической и, тем более, ромбоэдрической структуре. Это приводит к тому, что низкотемпературные фазовые переходы перемещаются в область более высоких температур и при содержании станната бария более

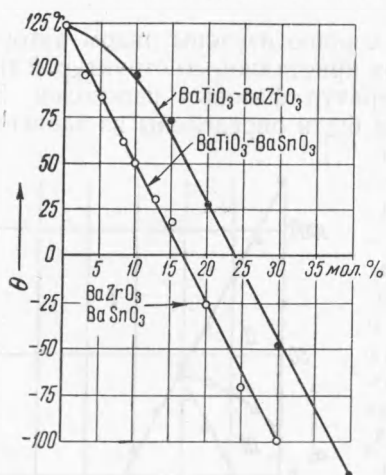


Рис. 2

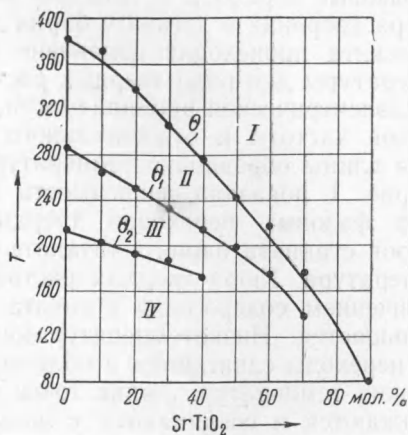


Рис. 3

12 мол. % кристалл из кубической фазы сразу переходит в ромбоэдрическую.

Точка Кюри твердых растворов цирконата бария в титанате бария смещается в область более низких температур медленнее, чем в твердых растворах станната бария в титанате бария (см. рис. 2). Причина этого, очевидно, лежит в различном характере связи ионов циркония и олова с ионами кислорода. Благодаря этому ион олова смещается относительно центра элементарных ячеек в твердых растворах на меньшее расстояние, чем ионы циркония, несмотря на то, что последние по размерам больше. Рассуждения ведутся для одинаковых молярных концентраций станната бария и цирконата бария в твердых растворах.

Низкотемпературные фазовые переходы в твердых растворах цирконата бария в титанате бария по мере увеличения содержания цирконата бария также перемещаются в область высоких температур. Твердые растворы с концентрацией цирконата бария более 18% имеют только ромбоэдрическую структуру в сегнетоэлектрической области.

В системе твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ по мере увеличения содержания титаната стронция точки низкотемпературных фазовых переходов перемещаются в область более низких температур медленнее, чем точка Кюри. На рис. 3 имеется четыре поля, разделенные линиями точек фазовых переходов. В I поле твердые растворы обладают кубической структурой, во II — тетрагональной, в III — орторомбической и в IV — ромбоэдрической.

Поступило
9 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев, К. И. Розгачев, ДАН, 79, № 1, 53 (1951).