

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ и А. И. АГРАНОВСКАЯ

ВОЗНИКНОВЕНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СТАННАТЕ СВИНЦА И ТАНТАЛАТЕ СВИНЦА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 22 III 1954)

1. Результаты исследования некоторых электрических свойств станнатов двухвалентных металлов были приведены в (1). Тогда было показано, что диэлектрическая проницаемость станната свинца не превышает 20. Образцы станната свинца с добавками ZrO_2 и TiO_2 (2—3%) обжигались при сравнительно низких температурах. Рентгенографические исследования П. З. Тандура показали, что дебаеграммы таким образом приготовленного станната свинца наряду с другими линиями имели линии типа перовскита. При обжиге без добавок станнат свинца имеет некубическую структуру и при температуре 954° разлагается (2).

В дальнейшем были получены образцы станната свинца, кристаллизующегося частично, в структуре типа перовскита. Это удалось достигнуть добавлением 5—10 мол. % станната бария. В качестве исходных материалов использовались тонкодисперсные двуокись олова марки ч. и окись свинца марки ч.д.а. Образцы обжигались при температуре 900° (3 часа), 930° (3 часа) и 1100° (1 час) с промежуточными измельчениями после обжигов. Все обжиги производились в атмосфере паров окиси свинца. Образцы имели открытую пористость $\sim 0,5\%$ *.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь приготовленного таким образом образца станната свинца показаны на рис. 1. Эти зависимости характерны для кристаллов, в которых возникает спонтанная поляризация. Однако в настоящее время еще нельзя утверждать, что станнат свинца со структурой типа перовскита является сегнетоэлектриком или антисегнетоэлектриком.

Ион олова Sn^{4+} , в отличие от ионов Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} и других центральных ионов сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков, октаэдрически окруженных ионами кислорода, не имеет электронного строения атомов благородного газа и не образуется из атома с незаполненной предпоследней оболочкой (3). Повидимому, это исключение из правила объясняется влиянием ионов свинца. На этом же основании уже объяснялся тот факт, что титанат свинца имеет более высокую температуру Кюри, чем титанат бария, несмотря на меньший радиус иона свинца по сравнению с ионом бария (4).

Таким образом, возможно ожидать возникновения спонтанной поляризации в других кристаллах, содержащих ионы свинца, в которых центральные ионы не имеют электронного строения благородного газа и не возникают из атомов с незаполненной предпоследней оболочкой, как, например, Ce^{4+} , Al^{3+} и т. д.

2. Ранее было показано, что в соединениях ANb_2O_6 и ATa_2O_6 возможно ожидать возникновения при определенной температуре спонтан-

* В скобках указывается время выдержки при максимальной температуре обжига.

ной поляризации (3). Недавно было обнаружено, что PbNb_2O_6 является сегнетоэлектриком с точкой перехода 570° . Естественно было ожидать появления сегнетоэлектрических свойств и у танталата свинца.

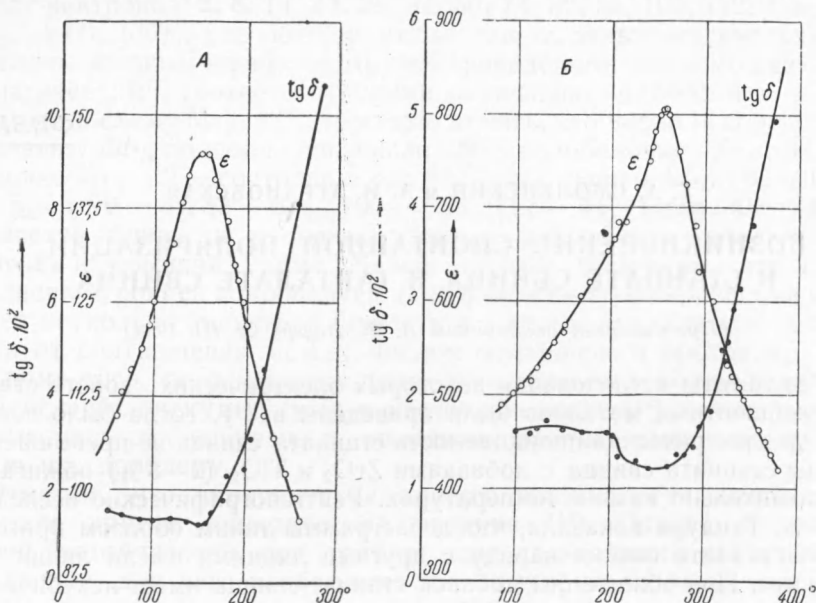


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов станната свинца (А) и танталата свинца (Б), измеренных в слабых полях при частоте $f = 10^6$ гц

Для приготовления образцов использовались пятиокись тантала марки ч. и окись свинца или серноокислый свинец марки ч.д.а. Образцы обжигались вначале при температуре 1250° (1 час) в атмосфере окиси свинца, а затем после тщательного измельчения в обычной атмосфере при температуре 1460° (1 час). Открытая пористость образцов не превышала 2,5%.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
15 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Смоленский, ЖТФ, 22, 3 (1952). ² W. Coffeen, J. Am. Cer. Soc., 36, 207 (1953). ³ Г. А. Смоленский, Н. В. Кожевникова, ДАН, 76, 519 (1951). ⁴ G. Goodman, J. Am. Cer. Soc., 36, 368 (1953).