

М. А. БЛОХИН

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
НА РЕНТГЕНОВСКИЙ К-СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА
В ТИТАНАТАХ БАРИЯ И СВИНЦА**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 27 I 1954)

Настоящее исследование выполнено при экспериментальных условиях, описанных в предыдущей работе автора (¹). Для нагревания образцов был изготовлен нагреватель, состоящий из медной пластины с прямоугольным окошком для прохода лучей. Окошко закрывалось поглотителем, представлявшим собою коллодиевую пленку с домешанным в нее порошком исследуемого вещества. Пленка изготовлялась на тонкой алюминиевой фольге и прижималась к нагревателю специальной рамкой, имеющей прорезь по размеру окошка. С двух сторон от окошка на медную пластину надеты нихромовые нагреватели со слюдяной изоляцией. Все устройство изолировалось от спектрографа слюдяной пластиной и помещалось между рентгеновской трубкой и кристаллодержателем. Питание нагревателя стабилизировалось барретором. Алюминиевая фольга обеспечивала подведение тепла к поглотителю. Медно-константановая термопара приклеивалась коллодиевой каплей к центру образца и позволяла во все время экспозиции следить за постоянством температуры. Это устройство позволяло проводить съемки спектров поглощения до температуры 250°, при которой коллодиевая пленка разрывалась.

На рис. 1 представлены зависимости от температуры энергии фотонов максимума поглощения $Ti^{4+}4s, p$ в титанате бария и минимума α кривой поглощения титаната свинца (см. рис. 1 в работе (¹)). При этом следует отметить, что с повышением температуры первый двойной максимум поглощения (3d) не изменял своего положения у обоих титанатов, тогда как весь сложный главный край поглощения сдвигался в сторону меньших энергий, почти не меняя своей формы. При измерении этих смещений для титаната свинца был выбран минимум α лишь потому, что он представлял собою наиболее резко выраженную точку спектра поглощения.

Как видно из рис. 1, кривые обоих исследованных титанатов резко различны. Кривая для титаната бария могла быть изучена в области точки Кюри (для исследованной керамики 128—129°) и обнаруживает с возрастанием температуры уменьшение энергии фотонов вблизи этой точки примерно на 0,6 эв. Как известно, титанат бария при температурах ниже точки Кюри имеет тетрагональную решетку, а выше точки Кюри — кубическую. Ниже точки Кюри в решетке этого титаната устанавливается доменная структура и имеет место ионная поляризация, обусловленная смещением ионов титана в направлении оси c ; в результате этого смещения ион титана приближается к одному из октаэдрически окружающих его ионов кислорода, и электронная оболочка его также поляризуется. В точке Кюри поляризация исчезает.

Влияние поляризации ионов на длину волны главного края поглощения исследовано в работе Э. Е. Вайнштейна (²), показавшего, что при уменьшении поляризации электронной оболочки край поглощения сдви-

гаются в длинноволновую сторону. Это объясняет и ход кривой, представленной на рис. 1 для титаната бария. Особенно убедительно в этом отношении сопоставление этой кривой с рис. 2, на котором представлена зависимость величины смещения иона титана от температуры. Эта зависимость получена Кенцигом (3) для монокристалла титаната бария, точка Кюри которого была равна около 122°.

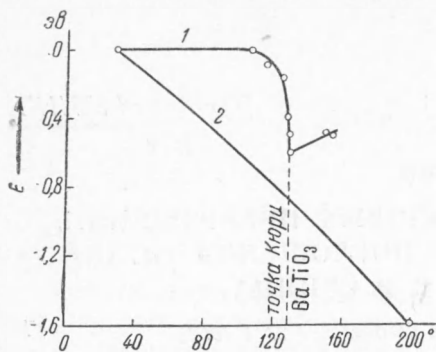


Рис. 1. Зависимость положения главного края поглощения титана в титанатах бария (1) и свинца (2) от температуры

Для дальнейшего выяснения влияния поляризации ионов титана на положение главного края поглощения были исследованы спектры поглощения кубических (при комнатной температуре) монокристаллов титаната бария, выращенных в Научно-исследовательском физико-математическом институте Ростовского государственного университета им. В. М. Молотова. Некоторые свойства их описаны в работе (4). Спектры были получены при температурах 22 и 150°. При температуре 22° край

поглощения этих кристаллов смещен по сравнению с краем поглощения тетрагональной керамики при той же температуре на 0,3—0,4 эв в длинноволновую сторону, а при температуре 150° происходит дополнительное смещение края в ту же сторону на 0,3 эв. Таким образом, ниже точки Кюри поляризация кубических монокристаллов меньше, чем у тетрагональных, но не равна нулю, так как с повышением температуры она уменьшается. Как показали исследования Н. С. Новосильцева и А. Л. Ходакова (5), кубические при комнатной температуре кристаллы с аномальным температурным ходом диэлектрической проницаемости можно превратить в нормальные (тетрагональные при комнатной температуре) путем отжига. Поэтому для контроля кубические монокристаллы из той же партии были прокалены при температуре 1300°; после охлаждения решетка этих кристаллов превратилась в обычную тетрагональную. Спектр поглощения их не отличался от спектра описанной выше керамики титаната бария. При 150° положение края поглощения кубических монокристаллов совпадает с положением края поглощения кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку (при 150° они также становятся кубическими, но при охлаждении вновь приобретают тетрагональную структуру).

Из сказанного следует, что в кубических кристаллах титаната бария электронная оболочка при комнатной температуре поляризована, хотя и значительно меньше, чем у тетрагональных кристаллов. С этим согласуется и обнаруженная Е. Г. Фесенко в кубических монокристаллах доменная структура, исчезающая при нагревании. Однако кубические монокристаллы не обнаруживают (по измерениям диэлектрической проницаемости) в интервале температур от -180 до +150° точки Кюри. Сопоставляя эти данные, можно предположить, что кубический титанат бария является антисегнетоэлектриком, в котором результирующее внутреннее поле при комнатной температуре равно нулю, хотя и имеется поляризация, вызванная небольшими смещениями ионов титана в противоположных направлениях в соседних элементарных ячейках.

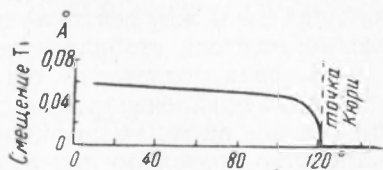


Рис. 2. Зависимость смещения иона титана от температуры для титаната бария по Кенцигу

Значительное (на 1,6 эв) смещение в длинноволновую сторону края поглощения титана в титанате свинца при нагревании до 200° (см. рис. 1), имеющее почти линейный характер, обусловлено совершенно другими причинами, так как точка Кюри этого титаната находится выше 500° . Резкое сокращение разрыва между частично заполненной $3d$ -полосой и свободной $4s$, p -полосой должно привести к резкому возрастанию электропроводности, вызванной перебросом $3d$ -электронов с наибольшей кинетической энергией в $4s$, p -полосу. Как показано в работе И. Н. Беляева и А. Л. Ходакова ⁽⁶⁾, в исследованной области температур электропроводность титаната свинца растет в 1500 раз. При этом энергия активации (1,06 эв) не меняется. Отсюда можно сделать вывод, что $3d$ -полоса расположена на постоянном (около 1 эв) расстоянии ниже максимумов потенциального поля решетки, тогда как полоса $4s$, p - с ростом температуры быстро приближается к $3d$ -полосе.

Как видно из рис. 1 работы ⁽¹⁾, разрыв между $3d$ - и $4s$, p -полосами у титаната свинца при 100° меньше, чем у титаната бария. С дальнейшим повышением температуры до 200° этот разрыв уменьшается до величины, сравнимой с энергией активации. Таким образом, наряду с электропроводностью, обязанной туннельному эффекту, у титаната свинца с повышением температуры должна резко возрастать электропроводность, обязанная перебросу электронов из $3d$ - в $4s$, p -полосу, т. е. титанат свинца представляет собою обычный электронный полупроводник.

Научно-исследовательский
физико-математический институт
при Ростовском государственном университете
им. В. М. Молотова

Поступило
12 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Блохин, ДАН, **95**, № 5 (1954). ² Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 382 (1944). ³ W. Käpzig, Helv. Phys. Acta, **24**, № 2, 175 (1951). ⁴ И. Н. Беляев, Н. С. Новосильцев, А. Л. Ходаков, Е. Г. Фесенко, ДАН, **78**, № 5, 875 (1951). ⁵ Н. С. Новосильцев, А. Л. Ходаков, ДАН, **85**, № 6, 1263 (1952). ⁶ И. Н. Беляев, А. Л. Ходаков, ЖЭТФ, **22**, № 3, 376 (1952).