

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

### ТИТАНАТ БАРИЯ — НОВЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

А. В. Ржанов

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Первый из известных сегнетоэлектриков — сама сегнетова соль — был на протяжении нескольких лет (в 1930—1934 гг.) детально изучен в работах И. В. Курчатова и его сотрудников<sup>1</sup> в Физико-техническом институте Академии Наук СССР. После этого, в 1938 г., появились сообщения<sup>2</sup> об обнаружении сегнетоэлектрических свойств у фосфатов и арсенатов калия;  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ . Однако у этих веществ сегнетоэлектрические свойства имеют место только при весьма низких температурах (ниже —  $151^\circ\text{C}$  для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и ниже —  $122^\circ\text{C}$  для  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ ), что делает невозможным их практическое применение. Первый практически важный сегнетоэлектрик — титанат бария — был открыт в 1944 г. в Физическом институте им. П. Н. Лебедева Академии Наук СССР Б. М. Вулом и И. М. Гольдман<sup>3,4</sup> при исследовании диэлектрических свойств титанатов металлов второй группы периодической системы элементов Менделеева.

В этих работах<sup>5</sup> было показано, что диэлектрическая проницаемость титанатов щелочно-земельных металлов первой подгруппы, кристаллизующихся в решётки типа перовскит, имеет большие по сравнению с другими типами решёток значения и растёт при увеличении радиуса щелочно-земельного иона.

Значения диэлектрической проницаемости различных титанатов приведены в табл. I.

Резкое увеличение диэлектрической проницаемости титаната бария по сравнению с другими титанатами типа перовскит тогда же Б. М. Вул связал с тем обстоятельством, что титанат бария является единственным перовскитом, у которого расстояние между ионами титана и кислорода больше суммы их радиусов по Гольдсмиту (табл. II).

Характерная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и наличие диэлектрического гистерезиса позволили Б. М. Вулу отнести титанат бария к новому виду сегнетоэлектриков. Эти исследо-

вания, которые подробно будут рассмотрены ниже, были проведены на поликристаллических образцах титаната бария, получаемых по обычной керамической технологии. Из порошкообразных  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , взятых в стехиометрическом отношении, соответствующем метатитанату бария,

Таблица I

Под-группа	Щёлочно-земельный металл	Тип кристаллической решётки	Диэлектрическая проницаемость
I	Бериллий	—	70
	Кальций	Перовскит	115
	Стронций	»	155
II	Барий	»	> 1000
	Магний	Ильменит	17
	Цинк	—	30
	Кадмий	Ильменит	62

после тщательного перемешивания прессовались диски, которые затем обжигались в платиновой или силитовой печи при температуре, колеблющейся, в зависимости от состава и количества примесей, от 1370 до 1450°С. При этом было выяснено<sup>6</sup>, что примеси играют

Таблица II

Титанат	Размер ребра элементарного куба	Расстояние между ионами Ti и O	Сумма радиусов ионов Ti и O
Титанат кальция . . . . .	3,80	1,90	1,96
» стронция . . . . .	3,89	1,95	1,96
» бария . . . . .	3,97	1,99	1,96

весьма существенную роль. Именно при изготовлении образцов на

$\text{SrCO}_3$  по весу) получался сегнетоэлектрический материал, а рентгеновский анализ, проведённый В. П. Бутузовым, дал при комнатной температуре тетрагональную структуру с осями  $a = b = 3,98 \text{ \AA}$  и  $c = 4,02 \text{ \AA}$ .

Титанат бария, полученный из технических материалов, всегда являлся сегнетоэлектрическим и обладал при комнатной температуре тетрагональной структурой, что, очевидно, связано с наличием в нём достаточного количества естественных примесей.

Таким образом, роль примесей, как следует из этих работ, заключается, очевидно, в том, что наличие их обуславливает кристаллизацию титаната бария в решётку типа перовскит, с переходом к которой и связаны его сегнетоэлектрические свойства. Малое количество необходимых примесей говорит о каталитическом характере их действия, так как для искажения решётки равномерным внедрением примесей по всему объёму их явно недостаточно.

Вскоре после опубликования работ Б. М. Вула и его сотрудников начали появляться и другие работы, посвящённые исследованию титаната бария.

Е. Мегау<sup>7</sup> методом рентгеновского анализа доказала изменение кристаллической структуры  $\text{BaTiO}_3$  в точке перехода (точка Кюри). Она показала, что титанат бария имеет при температуре выше  $120^\circ \text{C}$  идеальную кубическую решётку типа перовскит. При температуре  $20^\circ \text{C}$  решётка  $\text{BaTiO}_3$  является тетрагональной с отношением осей  $\frac{c}{a} = 1,0101$  (её часто ещё называют в иностранной литературе — псевдокубической). Сам переход, происходящий при  $120^\circ \text{C}$ , заключается в гомогенном расширении вдоль одной из осей, которая и становится полярной осью  $c$ , и сжатии вдоль двух других осей. Длины осей меняются непрерывно с температурой, хотя и нелинейно, так как изменения становятся более быстрыми вблизи точки Кюри. Однако хотя длины осей меняются непрерывно, коэффициент линейного расширения имеет разрыв в точке перехода и разные знаки для направлений вдоль полярной оси и перпендикулярно к ней. На рис. 1 приведены кривые изменения длин осей элементарной ячейки в зависимости от температуры, по данным Е. Мегау.

Таким образом, эти работы Е. Мегау явились непосредственным экспериментальным доказательством наличия в титанате бария фазового перехода второго рода, на основании представления о котором В. Л. Гинзбургом была построена теория сегнетоэлектрических явлений (см. теоретический обзор).

Е. Мегау указала на обнаруженное ею сосуществование кубической и тетрагональной фаз в пропорции, зависящей от температуры, в интервале температур в несколько градусов вблизи точки перехода. Это сосуществование было ею объяснено как результат наличия местных напряжений, которые могут ускорять или замедлять переходы, в зависимости от их направления, в отдельных областях

поликристаллического образования ввиду незначительной разницы энергий обоих состояний в этом интервале температуры.

Интерес к этому новому сегнетоэлектрику стимулировал поиски возможности получения его в виде монокристалла.

Согласно несколько отрывочным и неполным данным, имеющимся в литературе, кристаллы титаната бария могут быть выращены из

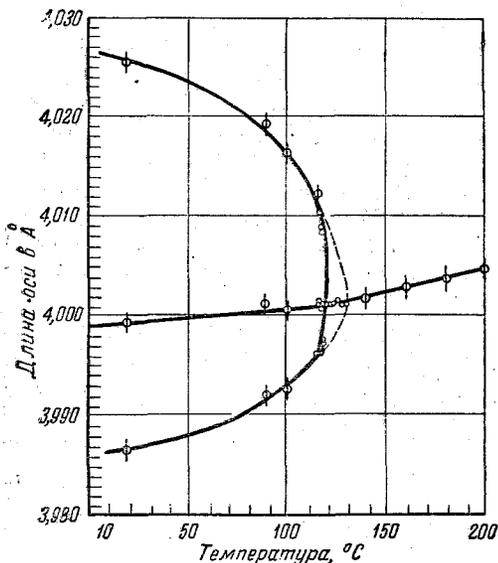


Рис. 1. Изменение длин осей и кубического корня из объема элементарной ячейки в зависимости от температуры.

раствора  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в расплавленном  $\text{BaCl}_2$ . Для лучшего роста кристаллов рекомендуется создать заметный избыток  $\text{BaCO}_3$ . Так например, согласно наиболее полному рецепту<sup>8</sup> автор употреблял на один моль  $\text{BaCl}_2$  около 0,53 моля  $\text{BaCO}_3$  и 0,26 моля  $\text{TiO}_2$  (или на 50 г  $\text{BaCl}_2$  25 г  $\text{BaCO}_3$  и 5 г  $\text{TiO}_2$ ). При этом большие требования предъявляются к режиму охлаждения. Расплав по этой технологии охлаждался от  $1200^\circ\text{C}$  до приблизительно  $800^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов (около 8). Некоторые затруднения возникают с подбором тиглей. Применялись тигли из чистой платины и из графита, причём весь процесс производился в атмосфере азота. В случае платиновых тиглей некоторое количество платины растворялось в расплаве и попадало в кристалл. Кристалл приобретал при этом окраску от светложёлтой до красно-коричневой, интенсивность которой могла быть уменьшена прогревом при  $200^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов.

При попадании значительных количеств платины образовывались несегнетоэлектрические модификации  $\text{BaTiO}_3$  гексагональной или моноклинной системы.

Более подробно об этих модификациях будет сказано ниже.

В случае использования графитового тигля кристаллы получали голубоватый цвет, связанный с наличием восстановленного титана. Нагреванием до  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода можно было обесцветить кристалл.

Сегнетоэлектрические кристаллы тетрагональной (псевдокубической) модификации были получены в виде квадратных пластинок или куби-

раствора  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в расплавленном  $\text{BaCl}_2$ . Для лучшего роста кристаллов рекомендуется создать заметный избыток  $\text{BaCO}_3$ . Так например, согласно наиболее полному рецепту<sup>8</sup> автор употреблял на один моль  $\text{BaCl}_2$  около 0,53 моля  $\text{BaCO}_3$  и 0,26 моля  $\text{TiO}_2$  (или на 50 г  $\text{BaCl}_2$  25 г  $\text{BaCO}_3$  и 5 г  $\text{TiO}_2$ ). При этом большие требования предъявляются к режиму охлаждения. Расплав по этой технологии охлаждался от  $1200^\circ\text{C}$  до приблизительно  $800^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов (около 8). Некоторые затруднения возникают с подбором тиглей. Применялись тигли из чистой платины и из графита, причём весь процесс производился в атмосфере азота. В случае платиновых тиглей некоторое количество платины растворялось в расплаве и попадало в кристалл. Кристалл приобретал при этом окраску от светложёлтой до красно-коричневой, интенсивность которой могла быть уменьшена прогревом при  $200^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов.

ков, причём было выяснено, что при отсутствии специальных предосторожностей они состоят из двойников<sup>9</sup>. Двойникование зависит в сильной мере от примесей и напряжений, воздействующих на кристалл, и происходит по плоскостям (101) и (011).

Согласно одной из недавних работ<sup>10</sup> при попытках вырастить кристалл  $\text{BaTiO}_3$  из расплава в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в платиновом тигле получаются кристаллы гексагональной симметрии состава  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,75}\text{Pt}_{0,25})\text{O}_3$  с плотностью  $6,8 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ . При использовании расплава  $\text{BaCl}_2$  в платиновом тигле наряду с псевдокубическими кристаллами получают ромбические кристаллы состава  $\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{PtO}_{10}$  с плотностью  $0,45 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ . И, наконец, при корундовом или графитовом тиглях получают псевдокубические кристаллы  $\text{BaTiO}_3$  с плотностью  $6,0 \text{ г/см}^3$ . Как гексагональная, так и ромбическая модификации получают путём замены части ионов  $\text{Ti}^{+4}$  ионами  $\text{Pt}^{+4}$ , и обе не имеют сегнетоэлектрических свойств. Последнее связывается авторами с тем обстоятельством, что благодаря искажению кристаллографических ячеек ион  $\text{Ti}$  находится в равновесном состоянии стабильного закрепления, в противоположность случаю тетрагональной (сегнетоэлектрической) модификации, где его положение в центре октаэдра из ионов кислорода является нестабильным и он смещается по направлению к одному из ионов кислорода.

## II. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Как уже упоминалось выше, аномальные свойства титаната бария были открыты и в основном исследованы на поликристаллических образцах. Последующее изучение свойств монокристалла подтвердило все данные, полученные на поликристаллических образцах, и дало сравнительно мало принципиально нового. Кроме того, эксперименты на монокристаллах, ввиду значительной загрязнённости последних, часто дают более трудные для расшифровки результаты, чем на поликристаллических образцах, и требуют дополнительной проверки и уточнения.

Ввиду всего этого мы будем следовать историческому ходу и начнем описание диэлектрических свойств титаната бария с данных, полученных на поликристаллических образцах.

Поликристаллические образцы представляют собой керамику, в которой имеются отдельные микрокристаллики, хаотически расположенные друг относительно друга, и прослойки стекловидной фазы; последней в хороших образцах, полученных при сравнительно высокой температуре спекания (около  $1450^\circ\text{C}$ ), относительно немного — 1—2% по весу.

При температуре ниже точки Кюри и в отсутствии больших внешних полей направления спонтанных электрических моментов отдельных микрокристалликов распределены хаотически, с чем и связано отсут-

стве суммарного момента образца. Как мы увидим впоследствии, под влиянием достаточно больших внешних полей спонтанные моменты отдельных микрокристалликов могут менять свою ориентацию, что меняет суммарную поляризацию образца.

После этих предварительных замечаний перейдём к описанию диэлектрических свойств поликристаллических образцов титаната бария.

а) Диэлектрическая проницаемость в зависимости от температуры и напряжённости поля

Диэлектрическая проницаемость, измеренная в малом поле (не свыше 30 в/см) в зависимости от температуры, представлена, по данным Б. М. Вула<sup>5</sup>, на рис. 2.

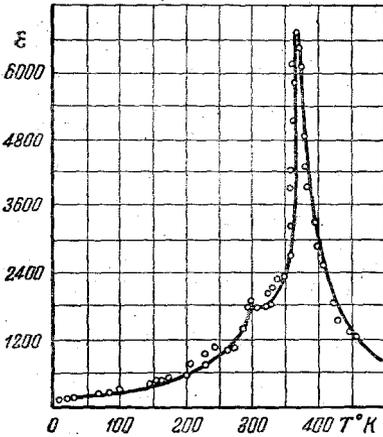


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной в малом поле, от температуры.

Как видно из рисунка, измерения были проведены от температуры  $+200^{\circ}\text{C}$  до температуры, близкой к абсолютному нулю и превышающей его менее чем на 2 градуса. При температуре жидкого гелия ( $\sim 2^{\circ}\text{K}$ ) диэлектрическая проницаемость поликристаллического титаната бария равна 100, в твёрдом водороде ( $T = 14^{\circ}\text{K}$ )  $\epsilon = 114$ , в твёрдом азоте ( $T = 60^{\circ}\text{K}$ )  $\epsilon = 165$ , а в жидком кислороде ( $T = 90,9^{\circ}\text{K}$ )  $\epsilon = 250$ . Таким образом, у титаната бария температурный коэффициент диэлектрической проницаемости  $\frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$  в интервале от  $2^{\circ}\text{K}$  до  $4,0^{\circ}\text{K}$  составляет около  $0,01 \text{ град}^{-1}$ .

При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость поликристаллического титаната бария, изготовленного из технически чистых материалов, составляет приблизительно 1400, и далее относительно мало меняется до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Максимум в этом случае лежит при  $80^{\circ}\text{C}$ , диэлектрическая проницаемость в нём  $\epsilon = 6600$ .

Диэлектрическая проницаемость в пике и при комнатной температуре, а также положение максимума, несколько меняются в зависимости от количества и состава примесей. В частности, положение максимума может меняться от  $80^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$ . Так как диэлектрическая проницаемость поликристаллического образца определяется статистическим распределением направлений полярных осей микрокристалликов, а последнее может несколько меняться при прохождении цикла нагревание — охлаждение, то величина диэлектрической

проницаемости вблизи пика колеблется в пределах  $\pm 5\%$  при различных измерениях одного и того же образца.

Б. М. Вулом и Л. Ф. Верещагиным была изучена зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от давления<sup>4</sup>. Было показано, что  $\epsilon$  возрастает с давлением, причём относительное возрастание уменьшается с увеличением давления. В диапазоне от 300 до 2000 ат относительное изменение составляло  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/кг.

С помощью моста Шеринга на частоте 50 гц была изучена зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от напряжённости поля при разных температурах<sup>11</sup>. Было показано, что при комнатной температуре диэлектрическая проницаемость титаната бария

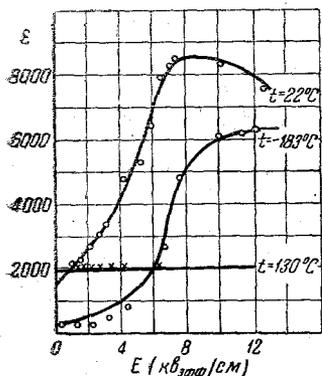


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от напряжённости поля при разных температурах (измерения при частоте в 50 гц).

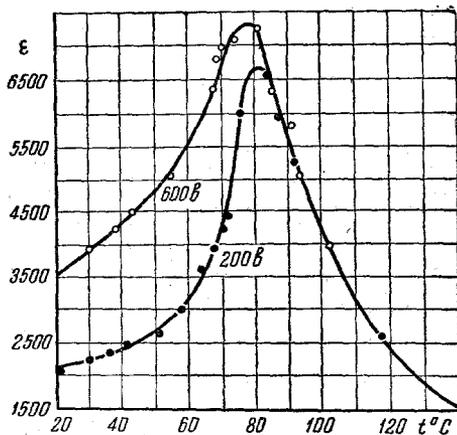


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от температуры при разных напряжениях на образце.

плавно растёт с напряжённостью поля вплоть до максимума при напряжённости поля в несколько киловольт на сантиметр, затем намечается тенденция к уменьшению, которую далеко нельзя проследить, так как наступает пробой. Такой же вид зависимости наблюдается и при температуре жидкого кислорода (при  $-183^\circ\text{C}$ ), за тем исключением, что здесь в доступных полях уменьшения  $\epsilon$  не было обнаружено. Однако при высоких температурах диэлектрическая проницаемость не обнаруживает зависимости от напряжённости поля вплоть до доступных в эксперименте полей (около 6 кв/см).

Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Быть может ещё яснее указанная особенность титаната бария видна из рис. 4, на котором приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры при различных напряжениях,

приложенных к образцу (толщина образца была равна 1,2 мм). Из рисунка видно, что диэлектрическая проницаемость зависит от напряжённости поля только ниже точки Кюри (температуры максимума  $\epsilon$ ), а выше её одинакова для всех полей.

### б) Диэлектрическая проницаемость в зависимости от частоты

Измерения Б. М. Вула<sup>5</sup> диэлектрической проницаемости титаната бария в зависимости от длины волны вплоть до 2 м и П. Новосильцева и А. Ходакова<sup>12</sup> на длинах волн в 109, 58 и 16 м показали, что на этих длинах волн диэлектрическая проницаемость практически

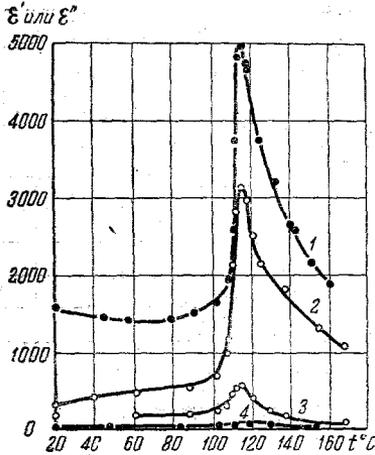


Рис. 5. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости титаната бария в зависимости от температуры ( $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ): 1)  $\epsilon'$  при частоте в 1,5 МГц, 2)  $\epsilon'$  при частоте в 9450 МГц, 3)  $\epsilon''$  при частоте в 9450 МГц, 4)  $\epsilon''$  при частоте в 1,5 МГц.

9450 МГц был снят температурный ход диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, представленный на рис. 5 вместе с результатом измерений на 1,5 МГц для сравнения.

### в) Диэлектрический гистерезис и эффекты последствия

Диэлектрический гистерезис титаната бария впервые был обнаружен на поликристаллических образцах Б. М. Вулом<sup>15</sup>. С помощью катодного осциллографа, по известной схеме, приведённой на рис. 6,

не зависит от частоты. Измерение Д. И. Маша<sup>13</sup> на длине волны в 20 см показало, что титанат бария сохраняет ещё при этой длине волны большое значение диэлектрической проницаемости. Небольшие её изменения могли не быть при этом замечены, так как по условиям эксперимента (образец в виде шарика) исследованные образцы не могли быть измерены на низких частотах.

В самое последнее время появилась работа<sup>14</sup> по исследованию диэлектрических свойств титаната бария на частоте в 9450 МГц (около 3 см) и на частоте в 24 000 МГц. На этих частотах наступает уже значительная дисперсия. Если при частоте в 1,5 МГц диэлектрическая проницаемость образцов, исследованных в работе, была при комнатной температуре 1500, то на 9450 МГц она была уже 300, а на 24 000 МГц — 126. Соответственно  $\operatorname{tg} \delta$  менялся, в зависимости от частоты, от 0,015 до 0,53 и 0,59. При частоте в

наблюдалась связь между мгновенным значением поляризации и приложенным напряжением. Полученные при различных температурах осциллограммы приведены на рис. 7. Они показывают, что диэлектрический гистерезис проявляется в титанате бария только ниже точки Кюри ( $80^\circ\text{C}$ ), т. е. там же, где обнаруживается резкая зависимость диэлектрической проницаемости от напряжённости поля. Однако в малых полях диэлектрическая проницаемость титаната бария и ниже точки Кюри линейно зависит от напряжённости поля<sup>5</sup>. Здесь наблюдается полная аналогия с магнитным поведением ферромагнетиков. Точно так же, аналогично случаю ферромагнетиков, была измерена так называемая «реверсивная» диэлектрическая проницаемость, т. е. диэлектрическая проницаемость, измеренная в малом переменном поле в зависимости от одновременно приложенного большого постоянного поля.

Было найдено<sup>5</sup>, что реверсивная диэлектрическая проницаемость не зависит от напряжённости поляризующего постоянного поля при температурах, значительно превышающих точку Кюри и при низких температурах ( $-183^\circ$ ), при комнатной же температуре реверсивная диэлектрическая

проницаемость понижалась с увеличением постоянного поляризующего поля. А. Бреттевилем<sup>16</sup> было повторено осциллографическое исследование диэлектрических свойств титаната бария. В этих исследованиях определялась диэлектрическая проницаемость по наклону петель гистерезиса при значении поля  $E = 0$ , т. е. при пересечении петель оси ординат, и диэлектрические потери по площади петли гистерезиса. В работе были найдены, кроме резкого максимума диэлектрической проницаемости при  $120^\circ\text{C}$ , ещё два меньших, расположенных при  $-70^\circ\text{C}$  и  $+10^\circ\text{C}$ . Одновременно полученная кривая тангенса угла диэлектрических потерь смещена относительно кривой диэлектрической проницаемости так, что максимумам  $\epsilon$  соответствуют минимумы  $\text{tg } \delta$ . Величины обоих малых максимумов  $\epsilon$  зависят от напряжённости поля, причём максимум при  $-70^\circ\text{C}$  появляется только при напряжённостях поля, больших чем  $200 \text{ в/см}$ .

Автор связывает наличие этих максимумов с изломами в кривой термического расширения при  $120$ ,  $10$  и  $-55^\circ\text{C}$ , обнаруженными в предшествующих работах. Согласно данным Бреттевиля все максимумы имеют тенденцию смещаться в сторону более низких температур при возрастании напряжённости поля, причём температура макси-

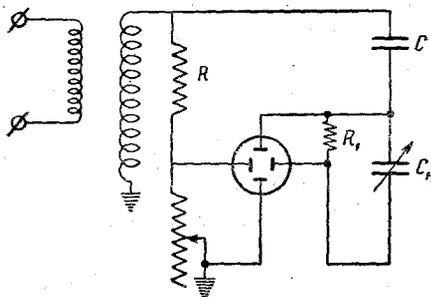


Рис. 6. Схема для наблюдения диэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектриках.

мума связана с напряжённостью поля эмпирической формулой вида

$$E = E_0 \cdot e^{-bT_{\text{макс}}}$$

Здесь необходимо оговориться, что хотя это исследование и имеет некоторый интерес, всё же измеренная по способу автора диэлектрическая проницаемость имеет только условный характер. Действи-

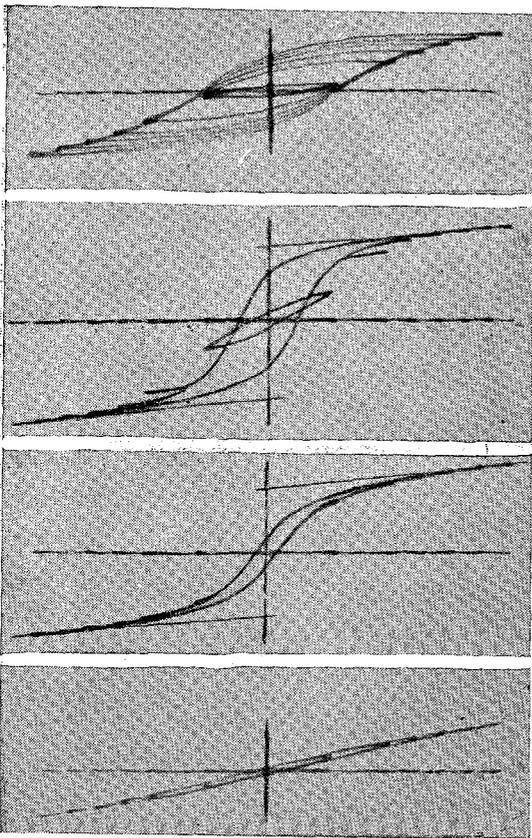


Рис. 7. Осциллограммы петель гистерезиса титаната бария при температурах  $-183^\circ\text{C}$ ,  $26,8^\circ\text{C}$ ,  $73,8^\circ\text{C}$  и  $115,5^\circ\text{C}$  и напряжённости поля  $E \approx 25$  кв/см.

тельно, она представляет собой дифференциальную диэлектрическую проницаемость, определённую в некоторой точке петли (при  $E = 0$ ). То, что выбрана именно эта точка, никак не сближает это значение диэлектрической проницаемости с диэлектрической проницаемостью в малых полях, так как для этого нужно было бы измерять её этим способом по так называемой девственной кривой петли гистерезиса (идущей из нуля).

Работа Робертса<sup>17</sup> посвящена изучению диэлектрической проницаемости, измеряемой на высокочастотном малом напряжении в зависимости от величины одновременно приложенного постоянного смещающего напряжения, т. е. тому, что в работе Б. М. Вула было названо реверсивной диэлектрической проницаемостью.

В отличие от работы Б. М. Вула, где реверсивная диэлектрическая проницаемость исследовалась в широком температурном интервале, Робертс изучал её только вблизи точки Кюри (по обе стороны от неё), где за счёт ярко выраженной нелинейности реверсивная

диэлектрическая проницаемость сильно зависит от величины смещающего постоянного напряжения. Постулируя наличие нелинейности, выраженной для несегнетоэлектрической области (выше точки Кюри) в виде простой формулы

$$E = \alpha D + \beta D^3, \quad (1)$$

где  $D$  — диэлектрическое смещение, и вводя диэлектрическую проницаемость при любой напряжённости постоянного смещающего поля  $\epsilon' = \frac{dD}{dE}$  и первоначальную диэлектрическую проницаемость при отсутствии смещающего поля  $\epsilon_1 = 1/\alpha$ , уравнение (1) легко преобразовать к следующему виду:

$$E/E_0 = \frac{1}{4} \left( \frac{\epsilon_1}{\epsilon'} - 1 \right)^{1/2} \left( \frac{\epsilon_1}{\epsilon'} + 2 \right), \quad (2)$$

где

$$E_0 = 4 (\alpha/3)^{3/2} \beta^{-1/2}. \quad (3)$$

Согласно уравнению (2)  $E_0$  есть напряжённость смещающего постоянного поля, при которой диэлектрическая проницаемость снижается до половины своей первоначальной величины ( $\epsilon' = \frac{1}{2} \epsilon_1$ ). Решая уравнение (3) относительно  $\beta$ :

$$\beta = \frac{16}{27} \frac{\alpha^3}{E_0^2} = \frac{16}{27} \epsilon_1^{-3} E_0^{-2},$$

можно получить значения  $\beta$  в зависимости от температуры. Уравнение (1) было распространено Робертсом и на сегнетоэлектрический интервал температур, что, хотя и не совсем строго, из-за наложения нелинейного процесса переориентации областей, даёт, тем не менее, правильные значения поля, необходимого для понижения  $\epsilon'$  до половины своей первоначальной величины.

Из полученных экспериментальных данных следовало, что коэффициент  $\beta$ , определяющий нелинейность зависимости поляризации от поля, постоянен в широком интервале температур по обе стороны от точки Кюри. К тому же результату, хотя полученному и иным методом, пришёл автор настоящего обзора в своём исследовании диэлектрического гистерезиса, проведённом с целью получения температурного хода спонтанной поляризации<sup>18</sup>.

Автором же были обнаружены весьма своеобразные эффекты последствия<sup>18</sup>, характерные для поликристаллических образцов титаната бария. Если на образец подать впервые небольшое поле (5 кВ/см), то петля гистерезиса имеет веретенообразную форму, которая в аналогичном случае ферромагнетиков называется фигурой Релея. При дальнейшем повышении напряжения фигуры всё более и более приближаются к типичной петле гистерезиса. Если же снова подать на образец то же малое поле в 5 кВ/см, но через некоторое время после приложения большого поля (в 25 кВ/см), то полученная фигура будет иметь форму петли гистерезиса. При этом резко возрастают такие характеристики

петли, как остаточная поляризация, коэрцитивная сила и гистерезисные потери. Взаимное расположение петель при различных напряжённостях поля тоже меняется в случае предшествующего приложения высокого напряжения: если в первом случае концы всех петель образуют свою собственную кривую, то во втором случае все они ложатся на самую большую из петель (рис. 8). Это явление имеет

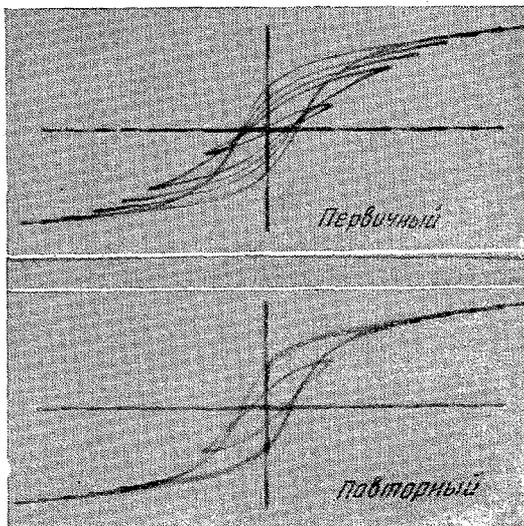


Рис. 8. Последовательные фотографии петель гистерезиса (эффект последействия) при температуре в  $24^{\circ}\text{C}$ , напряжённости поля  $E = 25 \text{ кв/см}$  и времени выдержки между снимками в 10 минут.

чрезвычайно большое время релаксации, если этот термин применим в этом случае, так как для получения первичной картины необходима выдержка в несколько суток после приложения высокого напряжения. Необходимо оговориться, что речь шла о приложении переменного напряжения, и деполяризация путём медленного понижения переменного напряжения до нуля не устраняет этого явления. Причина его, очевидно, заключается в том, что для поворота полярной оси на  $90^{\circ}$  нужно, как известно из опытов с монокристаллами (см. ниже), довольно значи-

тельное поле, и дезориентация после этого идёт весьма медленно. Отсюда ясно, что при воздействии большого переменного поля большинство полярных осей ориентируется в плоскости приложения поля, и эта анизотропия остаётся и после его снятия. Поэтому при последующем приложении малого поля поляризация идёт легче, так как повороты на  $90^{\circ}$  уже осуществлены.

К этому же классу явлений принадлежит обнаруженный автором пьезоэффект поляризованных поликристаллических образцов титаната бария, о котором подробнее будет сказано ниже.

### г) Спонтанная поляризация

В упомянутой выше работе А. Ржанова<sup>18</sup> проведено исследование температурного хода спонтанной поляризации. При этом впервые учтена нелинейность индуцированной поляризации вблизи точки Кюри.

Во всех предыдущих исследованиях спонтанной поляризации различных сегнетоэлектриков предполагалось, что индуцированная поляризация линейно зависит от поля, и нелинейность полной поляризации определяется только нелинейностью процесса реориентации областей. Однако из рассмотрения уравнения связи поляризации и поля вне области спонтанной поляризации:

$$E = 2\alpha P + 2\beta P^3,$$

легко увидеть, что вблизи точки Кюри нелинейность основной поляризации должна выступать в сравнительно небольших полях. Действительно, согласно теории В. Л. Гинзбурга (см. теоретический обзор) коэффициент  $\alpha > 0$  при  $T > \Theta$ ,  $\alpha < 0$  при  $T < \Theta$  и  $\alpha_\Theta = 0$ . Таким образом вблизи точки Кюри ( $T = \Theta$ ), где  $\alpha$  мало, кубический член становится сравнимым с линейным и в относительно небольших полях.

Необходимо отметить, что это явление, принципиально имеющее место во всех сегнетоэлектриках, особенно сильно выражено в титанате бария в том смысле, что здесь нелинейность индуцированной поляризации распространена на значительно более широкий температурный интервал. Это связано с тем обстоятельством, что область резкого роста  $\epsilon$  с температурой (и, следовательно, малых значений коэффициента  $\alpha$ , обратно пропорционального  $\epsilon$ ) в титанате бария распространена на  $50-60^\circ\text{C}$ , тогда как в сегнетовой соли она распространена на  $5-7^\circ\text{C}$ , а в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  — на  $10-15^\circ\text{C}$ .

Благодаря этому пренебрежение нелинейностью индуцированной поляризации как для сегнетовой соли, так и для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  не вносило очень существенных ошибок и, во всяком случае, не приводило к конечным значениям спонтанной поляризации и выше точки Кюри, как это получилось в работе Хульма<sup>19</sup> с монокристаллом  $\text{BaTiO}_3$ .

В работе автора<sup>18</sup> было показано, что как выше точки Кюри, так и ниже её, при значительном от неё удалении, индуцированная поляризация, вплоть до доступных в эксперименте полей, остаётся линейной функцией поля, а основная диэлектрическая проницаемость постоянной. Таким образом, вдали от точки Кюри, ниже её, спонтанная поляризация может быть получена простым вычитанием линейной индуцированной поляризации

$$P' = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E$$

из полной.

Нелинейность же индуцированной поляризации имеет место только вблизи точки Кюри, приблизительно в том же интервале температур, в котором основная диэлектрическая проницаемость имеет резкий максимум.

Так как эта область температур распространена в случае титаната бария на  $50-60^\circ$ , то получение части температурного хода спонтан-

ной поляризации вблизи точки Кюри становится весьма затруднительным.

Эта трудность была обойдена тем, что с помощью формул теории фазового перехода в сегнетоэлектриках удалось связать температуры по обе стороны от точки Кюри, при которых нелинейная индуцированная поляризация одинакова. Как известно, при температурах выше точки Кюри спонтанная поляризация отсутствует, и измеряется непосредственно нелинейная индуцированная поляризация; температуру ниже точки Кюри, которой соответствует то же значение нелинейной индуцированной поляризации, мы можем найти вычислением. Поэтому на-

$P_0 \cdot 10^6 \frac{\text{КУП}}{\text{СМ}^2}$

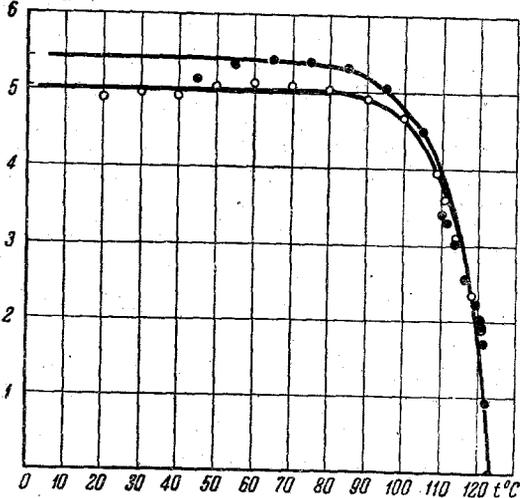


Рис. 9. Температурная зависимость спонтанной поляризации поликристаллических образцов титаната бария.

хождение спонтанной поляризации сводится и в указанном случае к простому вычитанию индуцированной поляризации из полной. Этот метод расчёта совершенно строг только для монокристалла, или даже точнее — для одной области монокристалла.

В обсуждаемой работе предметом исследования явились поликристаллические образцы  $\text{BaTiO}_3$ . Однако в сильном поле такие образцы могут быть поляризованы до состояния насыщения, когда рост суммарной поляризации осуществляется только за счёт роста индуцированной поляризации. При этом вектор спон-

танной поляризации каждого микрокристаллика должен быть направлен по оси куба, ближайшей к направлению внешнего поля. Наибольший угол между полем и ближайшей осью куба равен приблизительно  $55^\circ$ , он соответствует случаю, когда поле направлено по диагонали куба. Если микрокристаллики распределены хаотически и поляризованы по ближайшей оси к направлению поля, то максимальное значение суммарной спонтанной поляризации  $P_{\text{макс}} \cong 0,8 P_0$ , где  $P_0$  — спонтанная поляризация монокристалла.

Таким образом, поликристаллические образцы, подвергнутые воздействию сильного поля, в диэлектрическом отношении близки к монокристаллу и, следовательно, к ним может быть применён рассмотренный выше расчёт. Температурный ход спонтанной поляризации, полученный

таким методом для образцов с точкой Кюри при  $123^{\circ}\text{C}$ , приведён на рис. 9.

На рис. 10 приведена зависимость квадрата спонтанной поляризации от температуры. Из рисунка видно, что в согласии с теорией квадрат спонтанной поляризации зависит линейно от температуры в довольно широкой области вблизи точки Кюри.

д) Аномалия удельной теплоёмкости

Как известно, аномалия удельной теплоёмкости сегнетоэлектриков вблизи точки Кюри впервые наблюдалась на сегнетовой соли П. П. Кобеко<sup>20</sup>. Предположение о наличии скачка теплоёмкости было высказано на основе представления о том, что разрушение спонтанной поляризации в точке Кюри должно быть связано с поглощением решёткой добавочного тепла. Эти соображения полностью подтвердились как в случае сегнетовой соли, так и в случае сегнетоэлектриков типа  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ . Скачок удельной теплоёмкости в случае титаната бария<sup>5</sup> был измерен по предложению Б. М. Вула в Институте общей и неорганической химии Академии Наук СССР В. А. Соколовым.

На рис. 11 приведена зависимость теплоёмкости и диэлектрической проницаемости от температуры.

Максимумы обеих кривых лежат при одной температуре ( $80^{\circ}\text{C}$  — точка Кюри для этих образцов).

Добавочное тепло было при этом найдено равным

$$Q = \int (c_p - c_{p0}) dT = 0,039 \text{ кал/г.}$$

5.10<sup>2</sup>

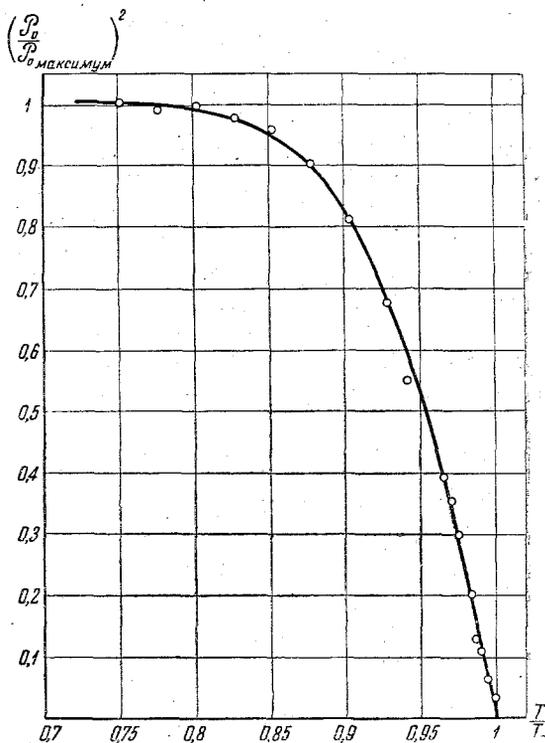


Рис. 10. Температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации.

Исследование температурного хода удельной теплоёмкости было проведено также Хиппелем<sup>21</sup>, но ввиду недостаточной тщательности эксперимента никакого скачка теплоёмкости им обнаружено не было.

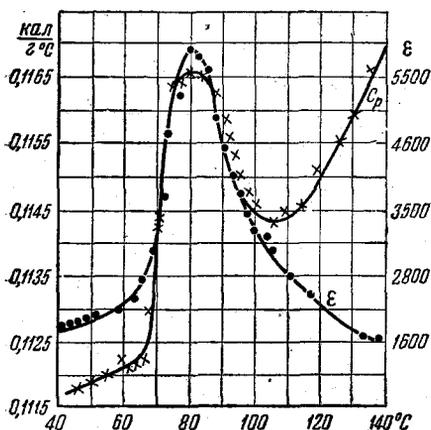


Рис. 11. Зависимость теплоёмкости и диэлектрической проницаемости от температуры.

При  $66^\circ\text{C}$  спонтанная поляризация была найдена равной  $6,6 \cdot 10^{-6}$  кул/см<sup>2</sup>, что находится в хорошем согласии с величиной, определённой при помощи измерения петель гистерезиса.

С другой стороны, Хорвуд, Поппер и Рушман<sup>22</sup> в своём исследовании температурной зависимости теплоёмкости поликристаллических образцов титаната бария измерили скачок теплоёмкости вблизи точки Кюри, величина которого была очень близка к полученной В. А. Соколовым.

На основании формулы, предложенной В. Л. Гинзбургом (см. теоретический обзор), по скачку удельной теплоёмкости и температурному коэффициенту диэлектрической проницаемости Б. М. Вулом была оценена спонтанная поляризация<sup>5</sup>.

При  $66^\circ\text{C}$  спонтанная поляризация была найдена равной

#### е) Изоморфные смеси титаната бария

М. Еремеев и Б. Курчатов<sup>23</sup> показали, что смеси сегнетовой соли с изоморфными ей веществами являются сегнетоэлектриками при не слишком большом проценте несегнетоэлектрической компоненты.

Точно так же, в случае титаната бария, добавление к нему изоморфных веществ, как показал А. К. Ишхнели, сдвигает точку Кюри в область более низких температур и уменьшает величину диэлектрической проницаемости в пике.

Изоморфные смеси обнаруживают явление гистерезиса, причём при больших количествах несегнетоэлектрической компоненты как сама величина поляризации, так и степень нелинейности оказывается значительно меньше, чем у одного титаната бария.

Хотя добавление к титанату бария изоморфных веществ понижает его сегнетоэлектрические свойства, это оказывается иногда практически целесообразным, так как одновременно понижается тангенс угла диэлектрических потерь и появляется возможность управлять положением точки Кюри. Особенно целесообразным это может оказаться на сверхвысоких частотах.

Так, например, при частоте 9450 Мгц материал, состоящий из 56%  $\text{BaTiO}_3$  и 44%  $\text{SrTiO}_3$  при комнатной температуре имеет  $\epsilon = 760$  и  $\text{tg } \delta = 0,02^{24}$  и может иметь значительную ценность для микроволновой техники.

### III. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Несмотря на то, что аномальные свойства титаната бария были весьма подробно изучены на поликристаллических образцах, изучение свойств монокристаллов безусловно имеет большой интерес. Как будет видно из дальнейшего, исследование монокристаллов позволяет непосредственно видеть структуру областей (доменов), исследовать анизотропию диэлектрической проницаемости и дополнить чисто электрические методы исследования оптическими.

Как уже указывалось, все результаты, описанные ниже, получены на монокристаллах, степень чистоты которых, очевидно, не очень велика. Поэтому большинство этих результатов не может претендовать на совершенную достоверность, а некоторые из них, например, почти полное отсутствие пика диэлектрической проницаемости в направлении спонтанной поляризации  $\epsilon_{\parallel}$  вблизи точки Кюри, и различие значений диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  выше точки Кюри, где анизотропия исчезает, вызывают весьма большое сомнение.

Изучение свойств монокристаллов титаната бария начато только в самое последнее время и результаты его должны рассматриваться как весьма предварительные, требующие значительной доработки и проверки.

#### а) Разбиение на области (домены)

При изучении монокристаллов оказалось<sup>25</sup>, что они, как и другие сегнетоэлектрики, разбиты на области (так называемые домены) с различными направлениями полярной оси, совпадающей с вектором спонтанной поляризации. Причина разбиения на области ясна из простых энергетических соображений, так как в этом случае кристалл как целое не имеет электрического момента и, следовательно, не создаёт поля вокруг себя. Оказалось, что в случае кристаллов титаната бария это разбиение на области можно непосредственно видеть по линиям спайности этих областей, которые из-за изменения двойного лучепреломления в напряжённом пограничном слое воспринимаются в поляризованном свете как тёмные полоски на поверхности кристалла. Полоски эти наблюдались двух видов: идущие параллельно граням кристалла и расположенные под углом в  $45^\circ$  к этим граням.

В кристаллах кубической внешней огранки оба вида полосок можно было наблюдать на одной грани, в кристаллах же в виде пластинки обычно большая поверхность оказывалась покрытой полосками, расположенными под  $45^\circ$  к граням, а малые боковые поверхности — полосками, параллельными граням.

При нагревании кристалла до температуры выше точки Кюри оба вида полосок исчезают, и кристалл становится совершенно прозрачным и изотропным. Наоборот, при охлаждении кристалла после прохождения точки Кюри они снова появляются и общая картина их распределения хотя и не точно воспроизводится, но приблизительно становится прежней.

При понижении температуры вблизи вторичного малого максимума  $\epsilon$  при температуре около  $5^{\circ}\text{C}$  меняется не сегнетоэлектрическое состояние, а положение полярной оси — она самопроизвольно поворачивается на  $90^{\circ}$ .

При температуре вблизи  $-70^{\circ}\text{C}$  этот эффект, по мнению авторов, частично обращается. Изменения картины распределения поло-

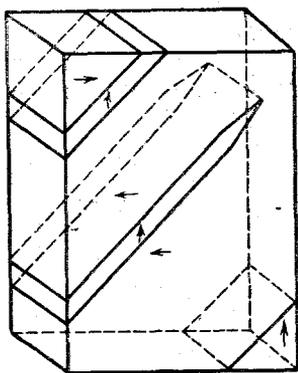


Рис. 12. Схематическое изображение разбиения кристалла на домены и направления спонтанных моментов доменов.

сок можно достичь и приложением электрического поля. Если наблюдать кристалл в направлении, перпендикулярном к приложенному полю, то области, покрытые полосками под углом  $45^{\circ}$ , растут за счёт непокрытых ими, а при достаточно сильном поле полоски исчезают, и кристалл становится прозрачным. При этом наблюдение в поляризованном свете даёт картину одноосевого кристалла, наблюдаемого перпендикулярно к оптической оси.

Точно так же при наблюдении через полупрозрачные электроды параллельно приложенному полю незатрихованные области растут за счёт покрытых полосками под углом  $45^{\circ}$ , появляются окрашенные полосы параллельно граням кристалла, а при значительном поле кристалл темнеет до появления центрального одноосевого креста, показывающего, что

оптическая ось параллельна направлению наблюдения и, следовательно, приложенному полю. Таким образом, в этой работе показывается, что оптическая ось кристалла (или области) совпадает с направлением спонтанной поляризации и может быть повернута достаточно сильным полем как на  $90^{\circ}$ , так и на  $180^{\circ}$ . Полоски под углом  $45^{\circ}$  к граням кристалла (плоскости 101) являются плоскостями сдвоенности областей кристалла с различными направлениями спонтанного момента.

Сами спонтанные моменты (или полярные оси) областей расположены параллельно граням куба и перпендикулярны друг другу в соседних областях, разделённых полоской, идущей под углом  $45^{\circ}$  к граням куба. Общая картина распределения полосок и направлений спонтанных моментов приведена на рис. 12, заимствованном из<sup>25</sup>. Области одного направления спонтанной поляризации необязательно

проходят через весь кристалл, а могут заключаться только в части его. В этом случае полоски под  $45^\circ$  замыкаются в веретенообразные формы, изображенные на рис. 12.

б) Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость монокристалла оказывается существенно различной при измерении её в направлении, перпендикулярном и параллельном полярной оси. Именно, в первом случае она оказывается значительно большей, чем во втором. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости также различна в обоих случаях<sup>25</sup>, как это видно на рис. 13. Здесь полярная ось совпадает с осью  $z$  (001). Как уже указывалось, отсутствие температурного максимума в точке Кюри для диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$  (вдоль оси  $z$ ) и различие значений  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  выше точки Кюри, где анизотропии согласно рентгеновским данным нет, кажутся совершенно необъяснимыми и, очевидно, связаны с большой загрязненностью кристалла примесями.

Приводимые кривые имеют только качественный характер, так как, кроме загрязнённости, в кристалле не совсем было устранено разбиение на области, и только большинство областей кристалла имело свои полярные оси ориентированными вдоль оси  $z$  (001). В одной из работ<sup>26</sup> для кристалла, состоящего из одной области, было найдено, что

$$\epsilon_{\perp} = 2 \cdot 10^5, \text{ а } \epsilon_{\parallel} = 3 \cdot 10^3.$$

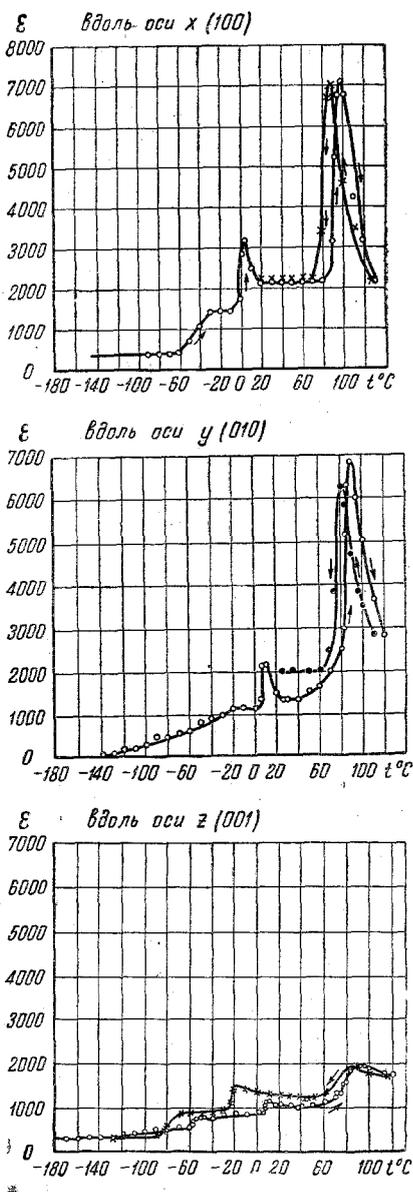


Рис. 13. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{BaTiO}_3$  для трёх кристаллографических направлений.

Весьма наглядно анизотропия диэлектрической проницаемости была продемонстрирована следующим опытом<sup>25</sup>. При комнатной температуре на кристалл накладывалось малое переменное поле в направлении, перпендикулярном к полярной оси, и измерялась диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\perp}$  (рис. 14). Затем в том же направлении накладывалось добавочное постоянное поле. При постепенном увеличении этого постоянного поля всё большее число областей меняло ориентацию своих полярных осей (и, следовательно, направление спонтанного момента) на  $90^{\circ}$  в положение, когда полярная ось становится параллельной приложенному полю. Этому способствует, как видно из рис. 13, постепенное уменьшение диэлектрической проницаемости

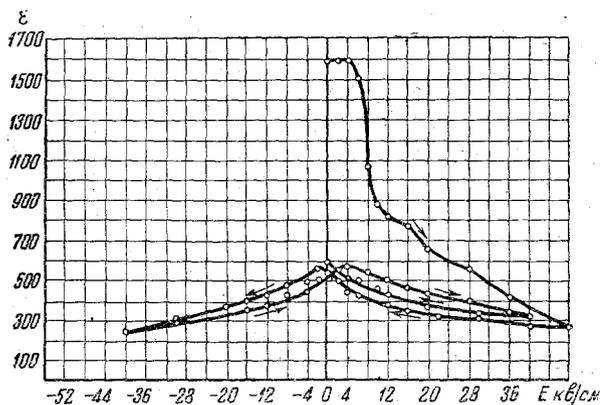


Рис. 14. Изменение диэлектрической проницаемости, измеряемой в малом переменном поле, с ростом напряжённости постоянного поля, приложенного в направлении, совпадающем с направлением переменного поля.

до значения  $\epsilon_{\parallel}$  около 600 (при поле  $E = 0$ ), что соответствует полному повороту всех областей на  $90^{\circ}$ . Если, далее, начать уменьшать напряжённость постоянного поля, а затем изменить его направление, то при этом меняется только знак полярной оси (она поворачивается на  $180^{\circ}$ ), а не её угол с полем. Если при этом пройти весь цикл изменений напряжённости поля, то величины поляризации и зависимости от поля дадут гистерезисную петлю, а диэлектрическая проницаемость, измеренная в малом переменном поле, наложенном на постоянное, — диэлектрическую проницаемость в разных точках петли.

В самое последнее время появилась работа<sup>27</sup> по изучению диэлектрической анизотропии монокристалла титаната бария, состоящего из одной области и, повидимому, значительно более чистого. Согласно этим данным различие между диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  значительно меньше, чем было получено раньше, их отно-

шение равняется приблизительно 20:1. Так, например, при  $20^\circ\text{C}$   $\epsilon_{\perp} \cong 4000$ , а  $\epsilon_{\parallel} \cong 200$ . Температурная зависимость для обеих диэлектрических проницаемостей имеет резкий максимум в точке Кюри, и выше точки Кюри обе диэлектрические проницаемости  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  имеют одинаковые значения. Эти данные, таким образом, гораздо лучше совпадают с теоретическими представлениями и данными, полученными рентгеновским анализом.

#### в) Диэлектрический гистерезис и спонтанная поляризация

Более наглядно гистерезисные петли могут быть продемонстрированы с помощью описанной выше схемы, обычно используемой для таких наблюдений. Гистерезисные петли монокристалла титаната бария исследовались этим способом многими авторами. В некоторых работах эти исследования имели только качественный характер, с целью показать наличие петель гистерезиса и изменение их вида в зависимости от температуры, в частности, исчезновение при температуре выше точки Кюри. В одной из таких работ<sup>16</sup> удалось снять несколько петель гистерезиса для монокристалла, состоящего из малого числа областей. На ветвях наклона петель отчетливо видны ступеньки, соответствующие переориентации одной крупной области, или даже вся петля сводится к одному внезапному скачку (рис. 15).

В работе Хульма<sup>19</sup> диэлектрический гистерезис в переменном поле частоты 50 гц изучался с целью измерения спонтанной поляризации титаната бария и её зависимости от температуры. Спонтанная поляризация при этом получалась экстраполированием ветвей насыщения петель гистерезиса, когда можно считать, что все области ориентированы по полю, на значение поля, равное нулю. По данным Хульма, спонтанная поляризация при комнатной температуре составляет для монокристалла  $16 \cdot 10^{-6}$  кул/см<sup>2</sup>. По другим данным<sup>25</sup>, она около  $12 \cdot 10^{-6}$  кул/см<sup>2</sup>. Различие, очевидно, определяется различной степенью чистоты кристалла. При повышении температуры спонтанная поляризация, согласно данным Хульма, почти не меняется до  $110^\circ\text{C}$ , а затем начинает падать с температурой. Температурный ход спонтанной поляризации вблизи точки

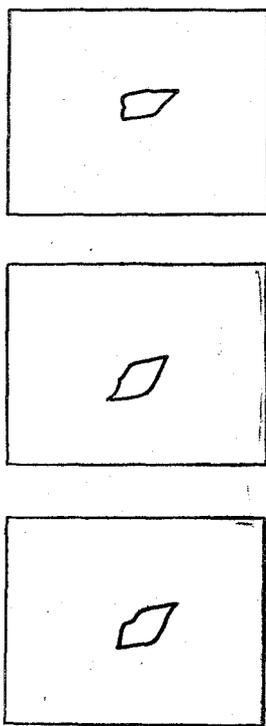


Рис. 15. Петли гистерезиса монокристалла с малым числом областей (доменов).

Кюри не мог быть получен этим методом достаточно надёжно, так как в этой работе не учитывалась нелинейность индуцированной поляризации вблизи точки Кюри (см. выше). В связи с этим гистерезис имеет место в некотором интервале температур и выше точки Кюри, и автору приходится привлекать никак не подкреплённое экспериментально представление о ложном гистерезисе при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  из-за нелинейности проводимости, для того чтобы избежать абсурдного вывода о наличии спонтанной поляризации и выше точки Кюри.

г) Аномалия теплоёмкости вблизи точки Кюри

Недавно были произведены измерения удельной теплоёмкости монокристалла<sup>28</sup>. Добавочное тепло, подсчитанное по скачку теплоёмкости, было найдено равным

$$Q = \int c_p dT = 0,2 \text{ кал/г} = 47 \text{ кал/моль},$$

т. е. приблизительно в пять раз больше, чем у поликристалла. Авторы обрабатывают свои результаты с точки зрения теории внутрен-

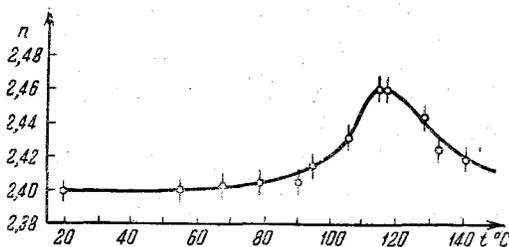


Рис. 16. Зависимость показателя преломления монокристалла титаната бария от температуры вблизи точки Кюри.

него поля  $F = E + fP$  и подсчитывают фактор внутреннего поля Лорентца  $f$  по соотношению

$$Q = \frac{1}{2} f \cdot P_0^2,$$

где  $P_0$  — спонтанная поляризация, которая должна быть определена независимым методом. Используя результаты Хульма для спонтанной поляризации, авторы находят для коэффициента внутреннего поля значения  $f = 0,044$ , которое хорошо согласуется со значением этого же коэффициента, подсчитанным по закону Кюри-Вейсса для диэлектрической проницаемости вблизи точки Кюри:

$$f = \frac{\Theta}{C} = 0,049,$$

где  $\Theta$  — температура Кюри ( $393^\circ\text{C}$ ) и  $C$  — постоянная Кюри ( $8000^\circ\text{C}$ ).

## д) Показатель преломления и электропроводность

Исходя из того, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , измеренная на некоторой частоте, должна лежать между квадратом показателя преломления и статической диэлектрической проницаемостью:

$$n^2 < \epsilon < \epsilon_{\infty},$$

а также из того факта, что как  $\epsilon$ , так и  $\epsilon_{\infty}$  имеют резкие пики вблизи точки Кюри, можно было ожидать подобного же температурного хода и для показателя преломления. Действительно, оказалось<sup>29</sup>, что зависимость показателя преломления от температуры имеет максимум в точке Кюри (рис. 16). С другой стороны, можно ожидать, что энергия активации  $E$ , определяющая температурную зависимость электропроводности по формуле

$$\sigma = A(T) \cdot e^{-\frac{E}{2kT}},$$

должна изменяться в точке Кюри, где происходит изменение типа решетки.

Соответствующая экспериментальная кривая подтверждает, как будто бы, эти соображения (рис. 17).

Согласно данным Еремеева и Курчатова<sup>28</sup> энергия активации  $E$  ниже точки Кюри равна 1,75 eV. Вблизи же точки Кюри энергия активации уменьшается до  $E = 1,15$  eV, а затем снова возрастает.

Аналогичные результаты были получены в Днепропетровском университете Е. В. Синяковым<sup>30</sup> на поликристаллических образцах  $\text{BaTiO}_3$ . Однако, так как подобные же изломы в кривой логарифма электропроводности в зависимости от обратной температуры были получены им и для образцов  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BeTiO}_3$ ,  $\text{ZnTiO}_3$  и  $\text{MgTiO}_3$ , не имеющих фазового перехода и не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, то появление излома кривой автор связал с влиянием примесей.

Повидимому, в случае монокристалла количество примесей является также довольно значительным и влияние их на температурную зависимость электропроводности требует дополнительного изучения.

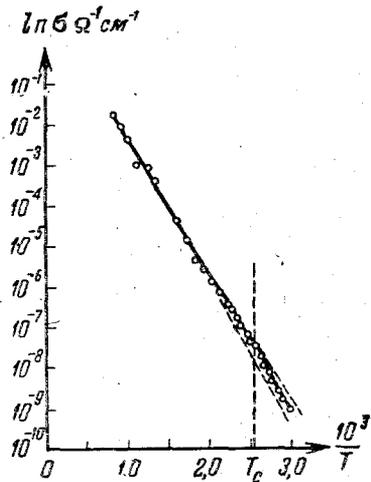


Рис. 17. Зависимость логарифма электропроводности монокристалла от обратной температуры.

## IV. ПЬЕЗОЭФФЕКТ ТИТАНАТА БАРИЯ

## а) Пьезоэффект монокристалла

Несмотря на относительно большое количество работ, посвящённых свойствам монокристаллов  $\text{BaTiO}_3$ , полных количественных данных о пьезоэффекте монокристаллов до сих пор нигде не опубликовано. Собственная частота резонанса пьезоэлектрически возбуждаемой пластинки из монокристалла  $\text{BaTiO}_3$  имеет два резких минимума при обоих нижних максимумах диэлектрической проницаемости ( $+5$  и  $-70^\circ\text{C}$ )<sup>21</sup>, что свидетельствует, по мнению авторов, о наличии некоего перехода при этих температурах. С другой стороны, при подходе к точке Кюри не заметно никакого уменьшения резонансной частоты, но в самой точке Кюри её установить вообще нельзя, так что, согласно этим исследованиям, кристалл скачком переходит в непьезоэлектрическое состояние<sup>25</sup>.

При попытках количественной оценки пьезоэффекта монокристалла серьёзной помехой является разбиение кристалла на области различного направления спонтанной поляризации, вследствие чего результаты не могут быть однозначны, а представляют собой суперпозицию квадратичного и линейного пьезоэффекта<sup>25</sup>. Согласно той же работе модуль линейного пьезоэффекта в направлении полярной оси, по крайней мере, на один порядок больше аномального модуля  $d_{14}$  сегнетовой соли.

## б) Пьезоэффект поляризованных поликристаллических образцов

Поликристаллические образцы в нормальном состоянии не имеют пьезоэффекта, что связано с хаотическим распределением полярных осей отдельных кристалликов в образце. Пьезоэффект поляризованных образцов был обнаружен впервые автором настоящего обзора при исследовании диэлектрического гистерезиса и явлений последействия<sup>18</sup>.

В первых экспериментах наличие пьезоэффекта констатировалось по максимумам в частотном ходе потерь и характерному ходу ёмкости вблизи собственной частоты резонанса образцов. Количественные измерения пьезоэффекта в динамическом режиме производились впоследствии непосредственно по частотной зависимости тока через образец.

Кроме этого, были произведены и измерения пьезоэффекта в статическом режиме испытаний посредством измерения заряда, возникающего на образце при его сжатии.

В этих исследованиях было показано<sup>22</sup>, что пьезомодуль поляризованных образцов зависит как по величине, так и по стабильности во времени, от напряжённости и длительности приложения поляризующего поля. Величина пьезомодуля падает после удаления поляризующего поля довольно быстро в первые дни, а затем медленно.

приближаясь к стабильной величине, составляющей от 50 до 80% от первоначальной, в зависимости от технологии изготовления и состава образцов.

После этого первоначального падения величина пьезомодуля остаётся неизменной, что наблюдалось в течение промежутка времени, превышающего год. Величина пьезомодуля достигает насыщения, а зависимость от времени имеет только что описанный характер после поляризации полем напряжённости в 20 — 25 кВ/см в течение часа.

в) Статические испытания пьезоэлементов  $d \cdot 10^6$  эл. ст. ед

Полученные вышеописанным методом синтетические пьезоэлементы испытывались и в статическом режиме. Статические испытания заключались в измерении заряда, возникающего на обкладках образца при механическом его сжатии. Было показано, что значения пьезомодуля таких образцов при сжатии в направлении предшествующей поляризации и в перпендикулярном направлении различаются между собой (в обоих случаях измерялся заряд на обкладках в направлении поляризации). Именно, оказалось, что пьезомодуль в направлении предшествующей поляризации (который может быть назван модулем  $d_{11}$ ) равен для образцов одного сорта  $3,2 \cdot 10^{-6}$  эл. ст. ед., а пьезомодуль в перпендикулярном направлении (модуль  $d_{12}$ ) равен  $1,4 \cdot 10^{-6}$  эл. ст. ед., т.е. более чем в два раза меньше.

Была предпринята попытка изучения температурного хода пьезомодуля  $d_{11}$ . Результаты, полученные с одним из образцов, приведены на рис. 18 вместе с кривой диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры.

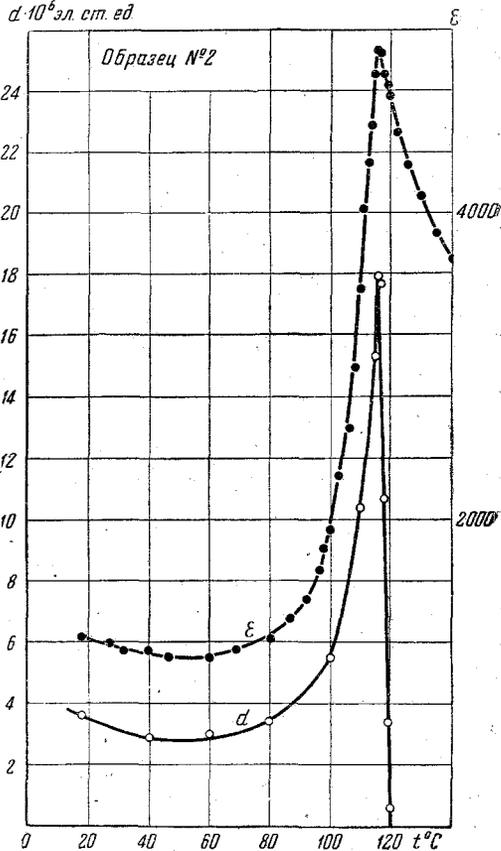


Рис. 18. Температурный ход пьезомодуля и диэлектрической проницаемости, [полученный статическим методом.

## г) Пьезоэлектрические колебания брусков.

Наиболее просто пьезоэлектрические свойства в динамическом режиме могут быть изучены на длинных тонких и узких брусках, в которых возбуждены продольные колебания сжатия. При надлежащем выборе размеров и способа закрепления образца можно избежать возбуждения других типов колебаний и взаимодействия их с изучаемым, что может исказить результаты. Для возбуждения продольных колебаний бруски закреплялись посредине в специальном ножевом зажиме.

Как известно, собственная резонансная частота такого бруска определяется формулой

$$f_R = \frac{1}{2l} \sqrt{E/\rho} = \frac{1}{2l} v,$$

где  $l$  — длина бруска,  $E$  — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность,  $v$  — скорость распространения механических колебаний. Отсюда следует, что  $2f_R l = v = \text{const}$ .

В наших экспериментах было найдено, что скорость распространения колебаний сохраняется постоянной с точностью до 1% при изменении длины брусков от 25 мм до 5 мм и равной  $4,3 \cdot 10^5$  см/сек.

При значении плотности  $\rho$ , равной  $6,2$  г/см<sup>3</sup>, модуль Юнга, по полученным данным, равен  $1,15 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>.

Так как измерения<sup>33</sup> производились на образцах с обкладками, то полученное значение соответствует модулю Юнга в отсутствие электрического поля  $E_s$ .

Величина пьезоэлектрического модуля может быть подсчитана, если известна разность частот резонанса и антирезонанса  $\Delta f = f_A - f_R$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ :

$$d^2 = \frac{\pi}{64\rho l^2} \cdot \frac{\Delta f}{f_R^3} \epsilon.$$

Частоты резонанса и антирезонанса определялись по частотной зависимости тока сквозь образец. Кривые для одного из образцов приведены на рис. 19. Для образцов, изготовленных различными технологическими методами и различного состава, величина пьезомодуля для продольных колебаний  $d_{12}$  лежала между  $2,5 \cdot 10^{-6}$  и  $1,3 \cdot 10^{-6}$  эл. ст. ед., причём разброс значений для различных образцов одного типа не превышал 10%. Измерения в динамическом режиме толщинного эффекта (модуля  $d_{11}$ ) дали результаты, совпадающие с результатами статических измерений, т. е. что модуль  $d_{11} \approx 2d_{12}$ .

Кроме продольных и толщинных колебаний брусков, предварительному исследованию были подвергнуты радиальные колебания дисков. В этом случае пьезомодуль имеет промежуточное значение между  $d_{11}$  и  $d_{12}$ , а произведение из частоты резонанса на радиус сохраняется постоянным.

Из полученных результатов видно, что исследуемый материал может с успехом использоваться в пьезопреобразователях, чувстви-

тельность которых определяется пьезомодулем  $d$ . Такими преобразователями являются пьезотелефон и пьезогромкоговоритель, которые работают в режиме короткого замыкания. Пьезомодуль титаната бария  $d_{12}$  (и тем более  $d_{11} \approx 2d_{12}$ ) имеет тот же порядок, что

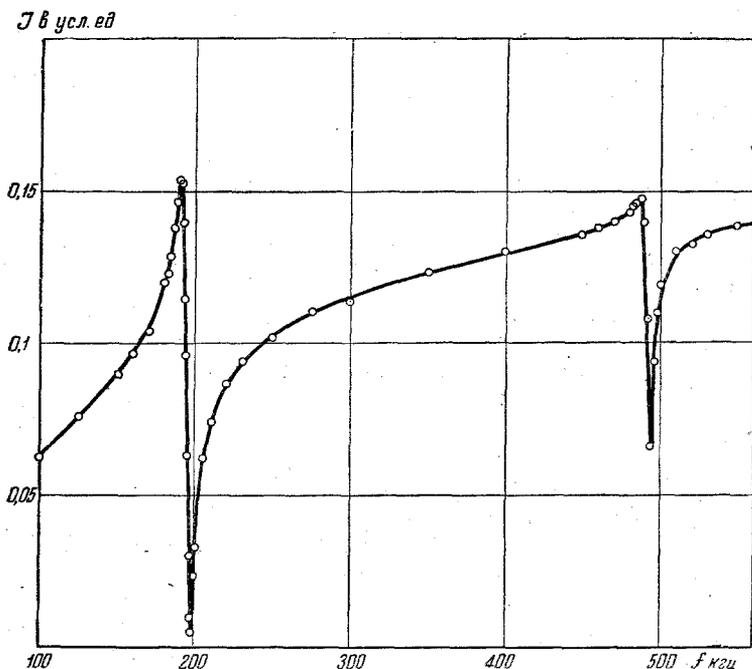


Рис. 19. Кривая тока через образец в зависимости от частоты вблизи собственной частоты резонанса образца.

и аномальный модуль  $d_{14}$  сегнетовой соли и примерно в 100 раз больше модуля кварца.

Добротность исследованных пьезорезонаторов сильно зависит от метода закрепления. В упомянутых выше ножевых зажимах добротность брусков при продольных колебаниях составляла около 300.

Во время проведения этих исследований появился ряд работ, посвященных исследованию пьезоэлектрических свойств поляризованных образцов поликристаллического титаната бария<sup>84</sup>. Результаты в основных чертах совпадают с вышеописанными, за исключением малых численных расхождений за счёт некоторых различий технологии изготовления и степени чистоты образцов. Единственным существенно новым явлением, упомянутым в этих исследованиях, является открытие колебаний сдвига образцов при наложении высокочастотного поля в направлении, перпендикулярном к направлению предшествующей поляризации.

## V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Высокая диэлектрическая проницаемость титаната бария при сравнительной простоте и дешевизне изготовления керамических конденсаторов из него дает основание для использования его в блокировочных малогабаритных конденсаторах больших ёмкостей и вообще во всех тех случаях, когда важна большая ёмкость и нет жёстких требований к температурной стабильности её.

Значительно более интересным является использование титаната бария как нелинейного элемента. Начало такого применения титаната бария положил проф. В. П. Вологдин<sup>85</sup>, который построил с его помощью умножитель частот. Принцип действия этого умножителя заключается в том, что из-за нелинейности зависимости ёмкости конденсатора из титаната бария от напряжения при подаче на него синусоидального напряжения ток будет содержать высшие гармоники, которые могут быть выделены.

Так как нелинейность зависимости ёмкости от напряжения сохраняется до весьма высоких частот ( $\sim 10^7$  гц), то такой метод умножения частот может быть применён в радиотехнике.

Зависимость ёмкости конденсатора из титаната бария на высокой частоте от одновременно приложенного постоянного напряжения сдвига («реверсивная диэлектрическая проницаемость», см. выше) позволяет использовать эти конденсаторы для генераторов переменной частоты (телевидения) и для модуляции частоты.

Большой пьезоэффект поляризованных образцов титаната бария при хорошей его стабильности и независимости от температуры в широком интервале температур, а также их большая механическая прочность, дают основание полагать, что такие пьезоэлементы в самом близком будущем найдут широкое применение.

Кроме указанных положительных качеств синтетических пьезоэлементов, у них имеется ещё целый ряд преимуществ над естественными пьезокристаллами. К числу их надо отнести то обстоятельство, что пьезоколебания различных типов и с различными модулями получаются здесь не различным ориентированным выпиливанием пьезорезонатора из куска кристалла, а значительно проще — различным направлением приложения переменного напряжения относительно направления поляризации постоянным напряжением. При этом легко получить пьезорезонаторы таких типов колебаний, которые вообще не могут быть изготовлены из естественных кристаллов (например, диски, цилиндры, шары и части шара с радиальными колебаниями).

Пьезоэлементы из титаната бария могут быть с успехом применены для изготовления пьезотелефона и пьезогромкоговорителя, индикатора давления, пьезоадаптера и т. п.

Из приведённого далеко не полного списка возможных применений титаната бария следует, что он должен найти широкое применение.

в самых различных отраслях электронной техники и радиотехники. Нам кажется, что наши отраслевые институты должны широко развернуть работу по конструированию различных конкретных видов приборов и оборудования на основе использования аномальных свойств титаната бария, впервые открытых и исследованных в нашей стране.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Курчатов, Сегнетоэлектрики, ГТТИ (1933).
2. G. Busch, *Helv. Phys. Acta* **11**, 269 (1938).
3. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, *ДАН* **46**, 154 (1945).
4. Б. М. Вул и Л. Ф. Верещагин, *ДАН* **48**, 662 (1945).
5. Б. М. Вул, *Электричество* **3**, 12 (1946).
6. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, *ДАН* **60**, 41 (1948).
7. H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* **58**, 133 (1946).
8. B. Matthias, *Phys. Rev.* **73**, 808 (1948).
9. H. Kay and R. Rhodes, *Nature* **160**, 126 (1947).
10. H. Blattner, H. Grünicher, W. König, W. Merz, *Helv. Phys. Acta* **21**, 341 (1948).
11. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, *ДАН* **64**, 179 (1945).
12. П. Новосильцев и А. Холаков, *ЖТФ* **17**, 651 (1947).
13. Д. И. Маш, *ЖЭТФ* **17**, 537 (1947).
14. J. Powles, *Nature* **162**, 614 (1948).
15. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, *ДАН* **57**, 21 (1946).
16. A. Bretteville, *J. of Amer. Ceramic Soc.* **29**, 303 (1946); *Phys. Rev.* **73**, 807 (1948).
17. S. Roberts, *Phys. Rev.* **71**, 891 (1947).
18. А. Ржанов, *ЖЭТФ*, печатается.
19. J. Hulm, *Nature* **160**, 127 (1947).
20. П. П. Кобеко, *ЖЭТФ*, **1**, 228 (1931).
21. A. Hippel, R. Breckenridge, *Tisza, Laszlo, Ind. and Eng. Chem.* **82**, № 11 (1946).
22. M. Harwood, Popper and Rushman, *Nature* **160**, 58 (1947).
23. М. Еремеев и Б. Курчатов, *ЖЭТФ*, **2**, 329 (1932).
24. J. Powles, *Nature* **162**, 655 (1948).
25. B. Matthias and A. Hippel, *Phys. Rev.* **73**, 1378 (1948).
26. G. Danielson, B. Matthias, J. Richardson, *Phys. Rev.* **74**, 986, (1948).
27. W. Merz, *Phys. Rev.* **75**, 687 (1949).
28. H. Blattner, W. Merz, *Helv. Phys. Acta* **21**, 210 (1948).
29. G. Busch, H. Flury, W. Merz, *Helv. Phys. Acta* **21**, 212 (1948).
30. Е. В. Сияков, Диссертация. Днепропетровский государственный университет, 1948 г.
31. H. Blattner, B. Matthias, W. Merz, P. Sherrer, *Experientia* **3**, 148 (1947).
32. А. Ржанов, *ЖЭТФ*.
33. А. Харкевич, Теория преобразователей, Госэнергоиздат, 1948 г.
34. W. Mason, *Phys. Rev.* **74**, 1134 (1948).
35. В. П. Вологдин, *Электричество* **8**, 28 (1946).