537.226.33

ВЕЩЕСТВА С ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ *)

Б. М. Вул

В последние годы радиотехника в целях дальнейшего прогресса предъявила требования на материалы, обладающие большими значениями диэлектрической проницаемости, а также на материалы, диэлектрическая проницаемость которых определенным образом изменяется при изменениях температуры. Изыскание методов получения таких материалов было предпринято нами совместно с Г. И. Сканави и группой академика И. В. Гребенщикова (В. П. Барзаковский и Дуброво) во время войны.

Нами были использованы результаты выполненного академиком А. Ф. Иоффе и мной в 1930 г. исследования составов, содержащих рутил — одну из модификаций двуокиси титана [1]. В поликристаллическом виде рутил обладает диэлектрической проницаемостью, равной 120, в то время как у обычных электроизолирующих материалов диэлектрическая проницаемость равна нескольким единицам. Еще тогда нами было показано, что для диэлектрической проницаемости механической смеси, содержащей рутил, оправдывается так называемое соотношение Лихтенекера

$$\lg \varepsilon = \tau_1 \lg \varepsilon_1 + (1 - \tau_1) \lg \varepsilon_2, \tag{1}$$

где ε — диэлектрическая проницаемость смеси, ε_1 и ε_2 — величины диэлектрической проницаемости компонент смеси, τ_1 — доля первой компоненты в смеси.

Применение чистого рутила вследствие высокой температуры его спекания и других особенностей оказалось невозможным, и для решения поставленной нами задачи мы обратились к соединениям рутила и в первую очередь к титанату магния, использование которого для аналогичной цели было известно. Исследование полученного нами титаната магния показало, что диэлектрическая проницаемость его составляет около 15 и что она возрастает с увеличением температуры. Нетрудно видеть, что из соотношения (1) следует, что температурный коэффициент диэлектрической проницаемости таков:

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = \tau_1 \frac{1}{\varepsilon_1}\frac{d\varepsilon_1}{dt} + (1 - \tau_1)\frac{1}{\varepsilon_2}\frac{d\varepsilon_2}{dt},$$

т. е. для определения температурного коэффициента диэлектрической проницаемости смеси можно пользоваться обычным законом Ньютона для определения свойств смеси. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости смеси равен взвешенной средней арифметической величине температурных коэффициентов диэлектрической проницаемости компонент. Задача изыскания материала с заданным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости была, таким образом, сведена к изысканию двух материалов, из которых один обладал бы положительной, а другой отрицательной величиной температурного коэффициента. В качестве одного из таких материалов мог быть использован титанат магния. Дальнейшие изыскания показали, что в качестве второго материала могло быть применено соединение двуокиси титана с доломитом $MgCa(CO_3)_2$. Как показали

*) Воспроизводится с небольшими сокращениями по журналу «Электричество», № 3, 12 (1946).

предварительные измерения, диэлектрическая проницаемость этого материала составляла около 70 и заметно снижалась с увеличением температуры. В результате этих предварительных исследований мы получили два материала, из которых один обладал положительным, а другой отрицательным температурным коэффициентом, смешение которых позволяло нам получать материал с заданной наперед величиной температурного коэффициента от $-10 \cdot 10^{-4}$ до $+1{,}5 \cdot 10^{-4}$.

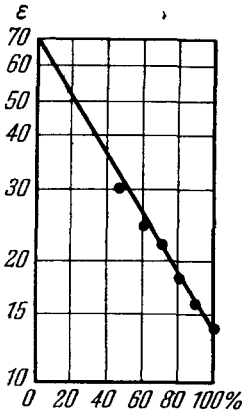

Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость состава из титанатов в зависимости от концентрации титаната магния.

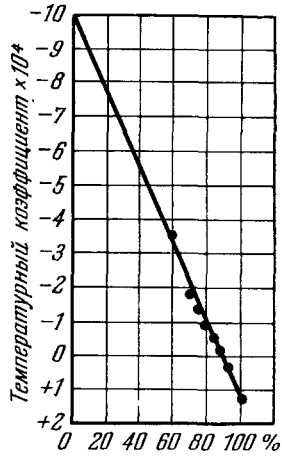

Рис. 2. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости состава из титанатов в зависимости от концентрации титаната магния.

Данные измерений приведены на рис. 1 и 2.

Продолжение этих работ Г. И. Сканави непосредственно на одном из заводов НКЭП привело к разработке технологии получения в заводских условиях двух необходимых типов материалов, удовлетворяющих основным поставленным радиотехникой требованиям [2].

Диэлектрическая проницаемость титанатов металлов второй группы таблицы Менделеева. В начале этой работы, целевое назначение которой заключалось в решении практической задачи, нами было установлено резкое различие в диэлектрических свойствах двух непосредственно близких по своему составу веществ: титаната магния и титаната кальция. Это послужило исходной предпосылкой для общего исследования титанатов металлов второй группы таблицы Менделеева. Целевое назначение этой работы, выполненной совместно с И. М. Гольдман, заключалось в установлении связи между диэлектрическими свойствами вещества и его составом. Как показали измерения, диэлектрическая проницаемость титаната магния равна 17, а титаната кальция 115. Такая большая разница в величине диэлектрической проницаемости может быть вызвана двумя обстоятельствами: во-первых, тем, что ион кальция сам по себе легче поляризуется, чем ион магния (электронная поляризуемость иона кальция равна $0{,}47 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}, а иона магния только $0{,}10 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}); во-вторых, тем, что оба титаната отличаются друг от друга по типу кристаллической решетки — титанат кальция образует решетку типа перовскит, титанат магния — типа ильменит. Схема кристаллической решетки типа перовскит титаната бария приведена на рис. 3.

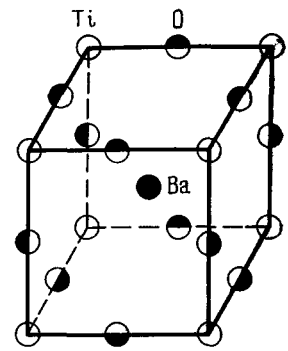

Рис. 3. Кристаллическая решетка типа перовскит.

Для того чтобы оценить, какой из двух факторов имеет преобладающее значение, нами был получен титанат кадмия, образующий решетку типа ильменит, т. е. той же формы, что и титанат магния. Однако

электронная поляризуемость у иона кадмия в два с лишним раза больше, чем у иона кальция. Оказалось, что диэлектрическая проницаемость титаната кадмия равна 62. Несмотря на то, что электронная поляризуемость у иона кадмия в два с лишним раза больше, чем у иона кальция, диэлектрическая проницаемость титаната кадмия почти в два раза меньше, чем у титаната кальция.

Таким образом, было установлено, что преобладающее значение имеет тип кристаллической решетки и что решетка типа перовскит благоприятствует получению бóльших величин диэлектрической проницаемости. С увеличением радиуса иона щелочноземельного металла в решетках типа перовскит должно несколько увеличиться расстояние между ионами, чтó приводит к уменьшению жесткости связи между ними или к большей податливости в электрическом поле, т. е. к большей поляризуемости и возрастанию диэлектрической проницаемости. Измерения показали, что у титаната стронция диэлектрическая проницаемость равна около 150, а у титаната бария превышает 1000.

Данные о величине диэлектрической проницаемости металлов второй группы приведены в табл. I.

Таблица I

Диэлектрическая проницаемость титанатов металлов второй группы таблицы Менделеева

Подгруппа	Металл, образующий титанат	Тип кристаллической решетки	Диэлектрическая проницаемость ε
I	Бериллий	—	70
	Кальций	Перовскит	115
	Стронций	»	155
	Барий	»	>1000
II	Магний	Ильменит	17
	Цинк	—	30
	Кадмий	Ильменит	62

Из данных, приведенных в табл. I, видно, что, начиная с кальция, металлы второй группы, атомы которых после отдачи двухвалентных электронов подобны инертным газам, образуют титанаты типа перовскит и обладают большой диэлектрической проницаемостью. Металлы побочной подгруппы образуют титанаты с кристаллической решеткой иного типа и обладают средней величиной диэлектрической проницаемости, также возрастающей по мере увеличения атомного номера металла. Среди перовскитов особо выделяется титанат бария, обладающий диэлектрической проницаемостью, превышающей 1000.

Эту особенность титаната бария можно сопоставить с тем, что среди исследованных соединений, как видно из данных табл. II, он является единственным, у которого расстояние между ионами титан — кислород больше, чем сумма их радиусов.

Радиусы ионов взяты по Гольдшмидту. Рыхлость кристаллической решетки титаната бария является причиной его большой диэлектрической проницаемости.

В результате этого исследования, выполненного с целью установления связи между составом вещества и его диэлектрическими свойствами, впервые было указано на способ получения пригодного для электроизоляционных целей материала, обладающего диэлектрической прони-

Таблица II

Наименование титаната	Величина ребра (элемент куба), Å	Расстояние между ионами кислород — титан, Å	Сумма радиусов ионов кислорода и титана, Å
Титанат кальция . . .	3,80	1,90	1,96
Титанат стронция . .	3,89	1,95	1,96
Титанат бария	3,97	1,99	1,96

цаемостью в 10 раз большей, чем у материалов с наибольшей проницаемостью, практически использованных ранее в качестве электроизолирующих материалов. Установление сверхвысокой диэлектрической проницаемости у титаната бария побудило нас сосредоточить дальнейшую работу на исследовании его как вещества, обладающего особыми диэлектрическими свойствами.

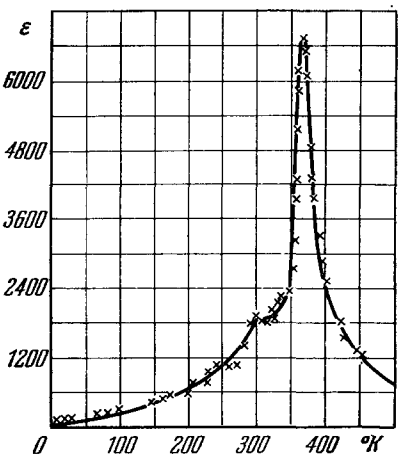

Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от температуры.

Диэлектрическая проницаемость титаната бария. Величина диэлектрической проницаемости титаната бария была измерена при разных температурах от +200° С до температуры, близкой к абсолютному нулю, превышающей его менее чем на два градуса. Измерения при низких температурах в жидком кислороде, азоте, водороде и гелии были произведены в Институте физических проблем с помощью А. И. Шальникова и В. П. Пешкова. Результаты измерений приведены на рис. 4. При температуре жидкого гелия около 2° К диэлектрическая проницаемость титаната бария $\varepsilon = 100$, в твердом водороде ($T = 14°$ К) $\varepsilon = 114$, в твердом азоте ($T = 60°$ К) $\varepsilon = 165$, в жидком кислороде ($T = 90{,}9°$ К) $\varepsilon = 250$, при комнатной температуре $\varepsilon \approx 1400$ и относительно мало изменяется до +40° С. При нагреве на несколько десятков градусов от +40° до +80° С диэлектрическая проницаемость титаната бария увеличивается почти в 4 раза, достигает максимума и резко уменьшается при дальнейшем увеличении температуры.

Наряду с этой особенностью в температурном ходе диэлектрической проницаемости следует отметить также особенность в области температур, близких к абсолютному нулю. Некоторые характеристики вещества, связанные с тепловым движением, например, теплоемкость, энтропия, тепловой коэффициент расширения, при приближении температуры вещества к абсолютному нулю, также стремятся к нулю. Аналогичным должно быть поведение температурного коэффициента диэлектрической проницаемости — величины $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt}$.

У титаната бария $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt}$ составляет в интервале температур от 77° до 4° К около 1% и от 4° до 2° К около 0,5%, т. е. в 15 раз больше, чем у каменной соли при комнатной температуре.

Измерения при разных температурах были сделаны при напряжении в несколько вольт на частоте около миллиона периодов в секунду. При комнатной температуре были проведены измерения также и на других частотах от 50 *гц* до 150 млн. *гц*, при напряжениях, не превышающих несколько десятков вольт. Было обнаружено, что в этом диапазоне частот величина диэлектрической проницаемости остается практически постоянной. Большая величина диэлектрической проницаемости и резкая зависимость ее от температуры позволили надеяться, что можно будет у титаната бария обнаружить также изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от давления. Исследование при высоких давлениях было проведено совместно с Л. Ф. Верещагиным в Институте органической химии Академии наук СССР. Как показали измерения, при увеличении давления диэлектрическая проницаемость возрастает, причем относительное возрастание уменьшается с увеличением давления. В диапазоне от 300 до 2000 *атм* относительное изменение составляло около 10^{-5} *см*²/*кГ*. Результаты измерений при высоких давлениях приведены на рис. 5.

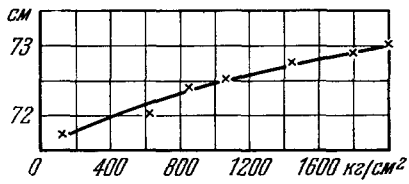

Рис. 5. Емкость конденсатора из титаната бария в зависимости от давления.

Большое значение в раскрытии особенностей титаната бария имели измерения диэлектрической проницаемости при разных напряжениях. Это исследование было проведено совместно с И. М. Гольдман. Диэлектрическая проницаемость обычных электроизолирующих материалов практически не зависит от напряжения. Весьма малые отклонения могут иметь место только в очень сильных электрических полях. Измерения, проведенные вначале посредством моста Шеринга, показали, что у титаната бария при комнатной температуре диэлектрическая проницаемость плавно возрастает с увеличением напряженности поля и достигает предельного значения при напряженности поля в несколько тысяч *в*/*см*; при дальнейшем увеличении напряжения наблюдается тенденция к уменьшению, которую нельзя далеко проследить, так как наступает пробой — разрушение материала. Такого же характера зависимость диэлектрической проницаемости от напряжения при температуре жидкого кислорода при —183° С.

Совершенно иначе ведет себя титанат бария при высоких температурах. Например, при температуре +130° С диэлектрическая проницаемость остается неизменной вплоть до наибольшей при этих измерениях напряженности поля 6 *кв*/*см*. Результаты этих измерений приведены на рис. 6. На рис. 7 приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры для разных напряжений. Из этих данных видно, что температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости, является пределом, выше которого титанат бария ведет себя как обычный диэлектрик, а ниже обнаруживает сильную зависимость диэлектрического коэффициента от напряжения, не свойственную обычным материалам.

Своеобразная зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от напряженности электрического поля указывала на то, что поляризация в нем должна обладать некоторыми особенностями, в отличие от обычных материалов.

Для установления связи между мгновенными значениями величины поляризации и приложенного напряжения были произведены измерения с помощью катодного осциллографа по известной схеме, показанной

на рис. 8. Измерения показали, что титанат бария обладает диэлектрическим гистерезисом. Осциллограммы, снятые при разных температурах, приведены на рис. 9, *а* и *б*. Они показывают, что

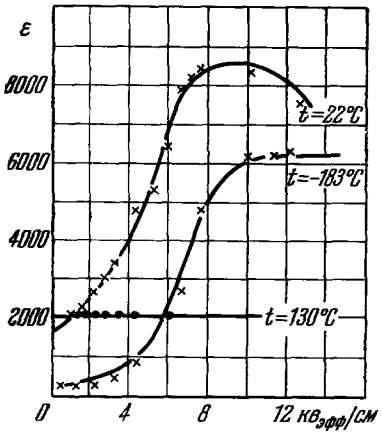

Рис. 6. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от напряженности поля частоты 50 *гц* при разных температурах.

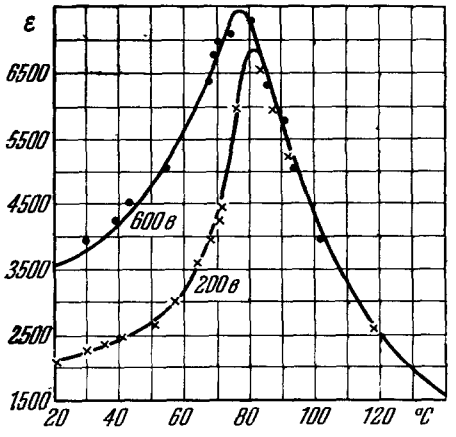

Рис. 7. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от температуры при разных напряжениях.

диэлектрический гистерезис проявляется в титанате бария только при температуре ниже +80° С, т. е. в той области температур, при которых обнаруживается резкая зависимость диэлектрической проницаемости от напряжения.

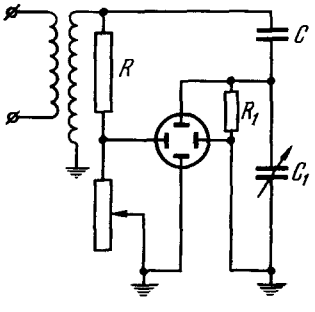

Рис. 8. Схема для наблюдения гистерезиса в конденсаторах из титаната бария.

Титанат бария — новый сегнетоэлектрик. Диэлектрический гистерезис, вид зависимости диэлектрической проницаемости от напряжения, наличие резко выраженного максимума в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры показывают, что титанат бария является сегнетоэлектриком, или ферроэлектриком. Так называют диэлектрики, которые обладают спонтанной поляризацией. В некоторой мере сегнетоэлектрик по отношению к диэлектрическим свойствам является аналогом ферромагнетиков по отношению к магнитным свойствам. До настоящего времени как сегнетоэлектрики известны две группы материалов: сегнетова соль — двойная натрокалиевая соль винной кислоты ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) и ее смешанные кристаллы и изоморфные соли (KH_2AsO_4 и KH_2PO_4). Первая группа была изучена И. В. Курчатовым свыше 10 лет назад [3]. Вторая группа была открыта в Швейцарии в 1938 г. [4].

Сегнетова соль обладает сегнетоэлектрическими свойствами только в диапазоне температур от −18° до +23° С, KH_2AsO_4 — только при температурах, не превышающих −176° С, и KH_2PO_4 — при температурах, не превышающих −150° С. Температуру, при которой спонтанная поляризация исчезает и материал перестает быть сегнетоэлектриком, называют точкой Кюри, по аналогии с ферромагнитными явлениями.

Титанат бария значительно отличается от известных двух групп сегнетоэлектриков: он не содержит кристаллизационной воды и водорода, с присутствием которых связывали сегнетоэлектрические свойства. Он обладает гораздо более простой кристаллической структурой, чем другие сегнетики. Температура Кюри у титаната бария намного выше, чем у других сегнетиков. Во всей области температур ниже +70° С титанат бария является сегнетоэлектриком. Эта особенность титаната бария, а также простой способ его получения путем обжига, открывают возможность создания для электроизоляционной техники нового класса материалов, занимающих среди диэлектриков примерно такое же место, как ферромагнетики среди проводников. Диэлектрические свойства титаната бария, насколько нам известно, никем не изучались.

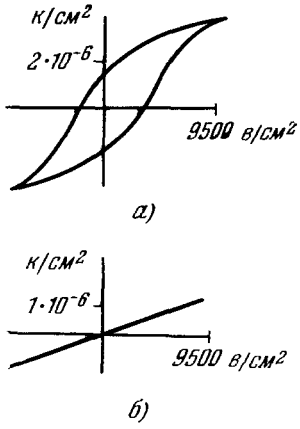

Рис. 9. Осциллограммы, показывающие величину заряда конденсатора из титаната бария в зависимости от напряженности поля: *а*) при 20° С; *б*) при 104° С.

Аналогия, хотя и неполная, между сегнетоэлектриками и ферромагнетиками позволяет при описании и толковании некоторых свойств титаната бария следовать учению о ферромагнетизме. Само понятие диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической области ввиду сложной зависимости поляризации от напряженности электрического поля нуждается в уточнении. Так же как в отношении магнитной проницаемости железа, для диэлектрической проницаемости титаната бария можно ввести следующие определения:

1) общая диэлектрическая проницаемость ε_0, рассматриваемая как отношение индукции к напряженности электрического поля $\varepsilon_0 = \frac{D}{E}$, причем D измеряется на основной кривой гистерезисного цикла;

2) дифференциальная диэлектрическая проницаемость, определяемая как отношение $\varepsilon_d = \frac{dD}{dE}$ на основной кривой.

По аналогии с ферромагнетизмом, можно считать, что сегнетоэлектрик при отсутствии внешнего электрического поля поляризован, но разбит на отдельные области, так называемые области Вейсса. Каждая из областей поляризована, но в сумме поляризация всех областей равна нулю, так как электрический момент одних областей нейтрализуется действием других, с противоположно направленной поляризацией. Внешнее электрическое поле в таком веществе вызывает поляризацию не только из-за смещения электрических зарядов, но и благодаря ориентации целых областей в электрическом поле. Можно, приложив постоянную разность потенциалов, заставить сегнетик поляризоваться, а затем, наложив малое переменное напряжение, измерить диэлектрическую проницаемость, характеризующую способность вещества к дальнейшей поляризации. Диэлектрическую проницаемость, измеренную таким образом, можно назвать р е в е р с и в н о й по аналогии с ферромагнетизмом. При соответствующих измерениях с титанатом бария переменное напряжение с амплитудой 5 *в* и частотой $4 \cdot 10^5$ *гц* накладывалось на постоянное поляризующее напряжение.

Измерения в зависимости от напряженности постоянного поля были сделаны при разных температурах. Результаты измерения приведены на рис. 10.

Из приведенных данных видно, что реверсивная диэлектрическая проницаемость не зависит от напряжения, когда начальное значение ее относительно невелико, что́ имеет место при очень низких температурах в области сегнетоэлектричества, например, при —183° С, и при высоких температурах, значительно превышающих точку Кюри, например, при +178° С. Вблизи точки Кюри, когда диэлектрическая проницаемость велика, она обнаруживает зависимость от напряжения даже в слабом электрическом поле.

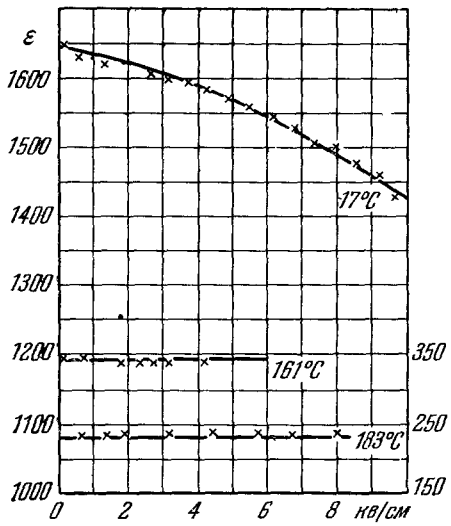

Рис. 10. Реверсивная диэлектрическая проницаемость в зависимости от напряженности постоянного электрического поля.

Кривая диэлектрического гистерезиса у титаната бария сходна по форме с кривой магнитного гистерезиса у железа. Следуя Рэлею в его работе 1887 г. [5] о поведении железа и стали под действием слабых магнитных сил, можно прийти к выводу, что в слабом электрическом поле связь между индукцией и напряженностью электрического поля подобна связи между индукцией и напряженностью магнитного поля.

При малых напряженностях поля E_1 емкость конденсатора из титаната бария линейно возрастает с напряжением,

$$C = C_0\left(1 + \frac{\beta E_1}{\varepsilon_н}\right).$$

Данные соответствующих измерений приведены на рис. 11.

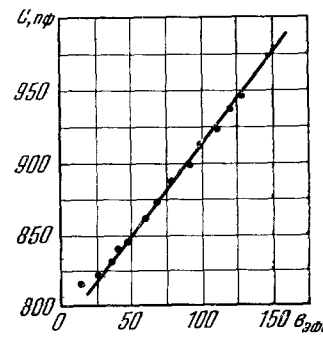

Рис. 11. Емкость конденсатора из титаната бария в зависимости от напряжения в слабых переменных полях.

Можно показать также, что потери при гистерезисе на 1 цикл в 1 $см^3$ вещества

$$P_2 = \frac{\beta E_1^3}{3\pi}.$$

Сходство между электрическими свойствами титаната бария и магнитными свойствами железа может быть установлено также в других явлениях.

Особые свойства титаната бария как сегнетоэлектрика следует связать, как показал В. Л. Гинзбург, с фазовым переходом, который должен происходить в титанате бария при температуре, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости, при точке Кюри [6].

В последнее время рентгенографические исследования, выполненные Мего [7] и Руксби [8], показали, что титанат бария при температуре 200° С обладает кубической решеткой типа перовскит, а при температуре 20° С — тетрагональной, очень близкой к кубической, отличающейся от не етем, что в одном направлении длина ребра элементарной ячейки примерно на 1% больше, чем в двух других. Таким образом, наличие фазового перехода у титаната бария можно считать достоверным.

Кристаллическая решетка типа перовскит неполярна. Если допустить, что тетрагональная решетка титаната бария полярна и обладает

спонтанной электрической поляризацией, то, как показал В. Л. Гинзбург, можно, исходя из теории фазовых переходов второго рода, объяснить ряд экспериментально установленных фактов.

Как следует из общей теории фазовых переходов второго рода, в данном случае при температуре, близкой к точке Кюри, термодинамический потенциал

$$\Phi(p, T, E) = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - EP,$$

где Φ_0 — термодинамический потенциал в точке Кюри при $E = 0$, P — электрический момент единицы объема, E — напряженность электрического поля, α и β — коэффициенты при разложении Φ в ряд по степеням P, зависящие от давления p и температуры T.

Так как

$$\frac{\partial \Phi}{\partial E} = -P = 2\alpha P \frac{\partial P}{\partial E} + 2\beta P^3 \frac{\partial P}{\partial E} - P - E \frac{\partial P}{\partial E},$$

то

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

При $E = 0$ и при температуре ниже точки Кюри $P = P_0$, где P_0 — спонтанная поляризация, и

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P_0^2 + \frac{\beta}{2} P_0^4.$$

Для того чтобы состояние со спонтанной поляризацией было устойчивым, термодинамический потенциал как функция от P_0 должен иметь минимум. Отсюда следует, что

$$P_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

В слабом электрическом поле выше точки Кюри можно пренебречь членом, содержащим P^3, и считать, что

$$E = 2\alpha P.$$

Так как диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E},$$

то при $T > \theta$

$$\alpha = \frac{2\pi}{\varepsilon - 1} \approx \frac{2\pi}{\varepsilon}.$$

При $T < \theta$ поляризация

$$P = P_0 + P_1,$$

где P_1 — поляризация кристаллической решетки, вызванная приложенным электрическим полем.

Благодаря спонтанной поляризации общая величина поляризации велика, поэтому членом, содержащим P^3, нельзя пренебречь и

$$E = 2\alpha(P_0 + P_1) + 2\beta(P_0 + P_1)^3. \qquad (2)$$

При измерениях емкости на высокой частоте по методу замещения следует считать, что определяемая величина диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{\partial P}{\partial E}$. Спонтанная поляризация, поскольку величина ее остается постоянной, сказывается только в том, что зависимость между поляризацией

и напряженностью поля перестает быть линейной. Из равенства (2) следует, что в весьма слабых электрических полях, когда $P_0 \gg P_1$,

$$2\alpha\frac{\partial P}{\partial E}+6\beta P_0^2\frac{\partial P}{\partial E}=1.$$

Вблизи точки Кюри $P_0^2=-\frac{\alpha}{\beta}$, и тогда

$$\alpha=-\frac{\pi}{\varepsilon-1}\approx-\frac{\pi}{\varepsilon}.$$

Так как при температуре выше точки Кюри α положительно, а при температуре ниже точки Кюри отрицательно, в точке Кюри при $T=\theta$ $\alpha=0$ и ε при приближении температуры к точке Кюри стремится к очень большим значениям, что соответствует экспериментальным данным.

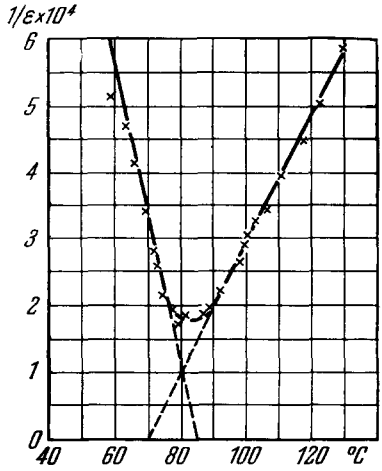

Рис. 12. Обратная диэлектрическая проницаемость в зависимости от температуры вблизи точки Кюри.

При температуре, близкой к точке Кюри, можно считать, что

$$\alpha=\left(-\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T=\theta}(T-\theta).$$

Тогда вблизи точки Кюри

$$\frac{1}{\varepsilon}=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T=\theta}(T-\theta) \text{ при } T>\theta$$

и

$$\frac{1}{\varepsilon}=-\frac{1}{\pi}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T=\theta}(T-\theta) \text{ при } T<\theta.$$

Если отсчет температуры вести от точки Кюри, то при температуре, близкой к точке Кюри, обратная величина диэлектрической проницаемости изменяется прямо пропорционально температуре, что аналогично закону Кюри — Вейсса в ферромагнетизме. Коэффициент пропорциональности между $\frac{1}{\varepsilon}$ и температурой при $T<\theta$ в два раза больше, чем при $T>\theta$.

Как видно из данных измерений, приведенных на рис. 12 в виде графика $\frac{1}{\varepsilon}=\varphi(T)$, линейная зависимость между $\frac{1}{\varepsilon}$ и T действительно имеет место как при $T<\theta$, так и при $T>\theta$, однако коэффициент пропорциональности при $T<\theta$ не в два, а примерно в два с половиной раза больше, чем при $T>\theta$. Измерения диэлектрической проницаемости были сделаны с образцом толщиной 1,2 *мм* при частоте $4\cdot10^5$ *гц* и напряжении 5 *в*.

При фазовых переходах второго рода в точке Кюри происходит скачок теплоемкости без выделения или поглощения тепла.

Так как энтропия $S=-\frac{\partial\Phi}{\partial T}$, то вблизи точки Кюри

$$S_T=S_0-\frac{\partial\alpha}{\partial T}P_0^2=S_0+\frac{\alpha}{\beta}\frac{\partial\alpha}{\partial T}. \tag{3}$$

Так как теплоемкость

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \tag{4}$$

то вблизи точки Кюри

$$C_p = C_{p0} + \frac{T}{\beta}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2 - T\frac{\alpha}{\beta^2}\frac{\partial\alpha}{\partial T}\frac{\partial\beta}{\partial T} + T\frac{\alpha}{\beta}\frac{\partial^2\alpha}{\partial T^2},$$

где C_{p0} — теплоемкость титаната бария, обладающего решеткой типа перовскит; в точке Кюри $\alpha = 0$ и скачок теплоемкости равен

$$\Delta c_\theta = \frac{T}{\beta}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2_{T=\theta}.$$

Зависимость теплоемкости титаната бария от температуры была измерена В. А. Соколовым в Институте общей и неорганической химии Академии наук СССР. Результаты его измерений приведены на рис. 13 (на рисунке также изображена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры). Сравнение кривых $\varepsilon = U(T)$ и $c_p - v(T)$ показывает, что в той области температуры, в которой диэлектрическая проницаемость имеет резкий температурный максимум, теплоемкость также имеет максимум.

Из равенства (3) и (4) следует, что

$$S - S_0 = \frac{\alpha}{\beta}\frac{\partial\alpha}{\partial T} = -\int_T^\theta \frac{c_p - c_{p0}}{T}\,dT,$$

или

$$P^2_{0T} = \frac{\int_T^\theta [(c_p - c_{p0})/T]\,dT}{\frac{d\alpha}{dT}}.$$

По данным измерений теплоемкости можно найти, что

$$\int_T^\theta \frac{c_p - c_{p0}}{T}\,dT \approx 1{,}1\cdot 10^{-4}\ кал/г\,°C,$$

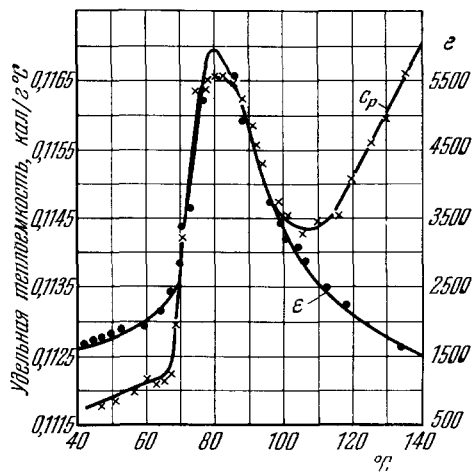

Рис. 13. Теплоемкость и диэлектрическая проницаемость титаната бария в зависимости от температуры вблизи точки Кюри.

где $T = 339°$ K и $\theta = 353°$ K. По данным измерений зависимости диэлектрической проницаемости от температуры можно найти, что вблизи точки Кюри

$$\frac{\partial\alpha}{\partial T} \approx 7{,}2\cdot 10^{-5}\,\frac{1}{°C}.$$

Принимая удельный вес титаната бария равным 6,2 $г/см^3$, находим, что при $+66°$ C спонтанная поляризация

$$P_0 = 6{,}6\cdot 10^{-6}\ к/см^2.$$

Величина спонтанной поляризации была приближенно найдена также путем непосредственных измерений с помощью катодного осциллографа, использованного в схеме, приведенной на рис. 8. Заряд на конденсаторе из титаната бария измерялся в зависимости от приложенного напряжения. Величина спонтанной поляризации определялась как

$$q_0 = q - q_1,$$

когда величина q_0 достигала насыщения, причем q — измеряемая плотность заряда на обкладках конденсатора и

$$q_1 = \frac{C_H U}{S},$$

где U — приложенное напряжение, C_H — емкость конденсатора при $U \to 0$, S — поверхность обкладки конденсатора. q_0 достигало насыщения при температуре $+66°$ С в электрическом поле, превышающем 10 *кв/см*.

Спонтанная поляризация была при этом найдена равной $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, что по порядку величины совпадает со значением, вычисленным из результатов измерения температурной зависимости теплоемкости и диэлектрической проницаемости. Следует учесть, что теоретическое рассмотрение относится к монокристаллу, а измерения были сделаны с поликристаллическим материалом.

Хотя титанат бария как сегнетоэлектрик во многом напоминает железо как ферромагнетик, однако между сегнетоэлектричеством и ферромагнетизмом существует глубокое различие. Ферромагнетизм связан с собственным магнитным моментом электрона. При температуре выше точки Кюри ферромагнитные свойства исчезают, магнитный момент электрона остается. Сегнетоэлектричество связано с электрическим моментом совокупности ионов, определенным образом расположенных в элементарной ячейке кристаллической решетки. При температуре выше точки Кюри изменяется тип решетки, исчезают сегнетоэлектрические свойства и вместе с ними электрический момент элементарной ячейки.

Физический институт
АН СССР им. П. Н. Лебедева

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Иоффе и Б. М. Вул, Электричество, № 12, 650 (1931).
2. Б. М. Вул и Г. И. Сканави, Изв. АН СССР, сер. физ. 8, 194 (1944).
3. И. В. Курчатов, Сегнетоэлектрики, М., Гостехиздат, 1933.
4. G. Busch, Helv. Phys. Acta **11**, 269 (1938).
5. Rayleigh, Phil. Mag. **23**, 225 (1887).
6. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **15**, 739 (1945).
7. Megaw, Nature **155**, 484 (1945).
8. Rooksby, Nature **155**, 484 (1945).

Результаты отдельных этапов работы изложены в предварительных сообщениях, обобщенных в данной статье:

9. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН СССР **46**, 454; **49**, 179; **51**, 21 (1945).
10. Б. М. Вул и Л. Ф. Верещагин, ДАН СССР **48**, 662 (1945).