

©1995

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$

В.В.Леманов, Н.В.Зайцева, Е.П.Смирнова, П.П.Сырников

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 29 декабря 1994 г.)

В твердых растворах $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$ с молярной концентрацией KTaO_3 до 10% на керамических образцах изучены диэлектрические свойства при частотах 100 Гц, 1 кГц и 1 МГц. Построена фазовая диаграмма этих твердых растворов. Показано, что имеется сильное отклонение от линейного закона Вегарда как для температур фазовых переходов, так и для постоянной решетки. Установлено, что исследованные твердые растворы характеризуются типичным релаксорным поведением.

Сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой перовскита (ABO_3) исследуются уже в течение нескольких десятилетий [1,2], в частности, много работ посвящено твердым растворам на основе BaTiO_3 . Однако до сих пор основное внимание уделялось твердым растворам типа $(\text{A}_1\text{A}_2)\text{VO}_3$ или $\text{A}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$ с изовалентными ионами A_1A_2 и B_1B_2 соответственно. Например, подробно изучались системы $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ или $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ и др. Нам представлялось интересным исследование твердых растворов с неэквивалентными ионами, замещающими одновременно ионы подрешетки А и подрешетки В в структуре перовскита. В качестве таких твердых растворов мы выбрали систему $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$, где ион Ba^{2+} в подрешетке А замещается на ион K^+ , а ион Ti^{4+} в подрешетке В замещается на ион Ta^{5+} . При таком замещении мы получаем систему встроенных диполей $\text{K}^+ - \text{Ta}^{5+}$, как это показано на рис. 1. Если ион K^+ является ближайшим соседом иона Ta^{5+} , то указанные диполи будут ориентированы вдоль направления типа $\langle 111 \rangle$ с восемью возможными кристаллографическими ориентациями. При расположении ионов K^+ в позициях, следующих за ближайшими, число возможных ориентаций диполей соответственно увеличится.

Такие встроенные и практически «замороженные» диполи (барьеры для перескоков ионов очень высоки) должны привести к особенностям в зависимости температуры и характера фазовых переходов от состава твердого раствора.

В настоящем сообщении приводятся результаты рентгеноструктурных и диэлектрических исследований твердых растворов

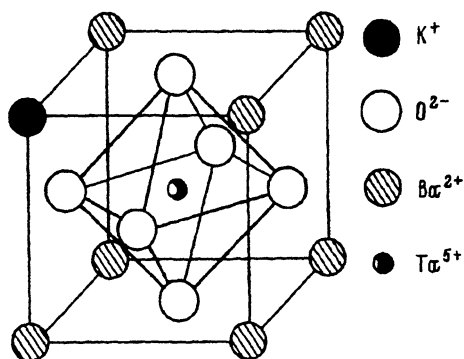


Рис. 1. Ячейка $BaTiO_3$, в которой ион Ti^{4+} замещен на ион Ta^{5+} , а ион Ba^{2+} — на ион K^+ .

$BaTiO_3-KTaO_3$. Измерения проводились пока только со стороны $BaTiO_3$, т.е. при относительно малых концентрациях $KTaO_3$.

1. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Образцы твердых растворов $BaTiO_3-KTaO_3$ изготавливались по обычной керамической технологии [1,2]. В качестве исходных реактивов использовались двойной оксалат бария и титана $Ba(C_2O_4) \cdot TiO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$ марки ОСЧ 7-3, карбонат калия K_2CO_3 марки ОСЧ 11-2 и пятиокись тантала марки ОСЧ 7-3. Как обычно, исходные реактивы тщательно растирались и перемешивались в яшмовых ступках, затем просушивались и либо прессовались в большие таблетки диаметром 50 мм, либо засыпались в виде порошка в платиновые или алундовые тигли. Первый обжиг шихты проводился при температуре 1000 °С с выдержкой от 4 до 10 h. После этого шихта вновь растиралась и из полученного порошка прессовались таблетки диаметром 10–15 мм и толщиной 1–1.5 мм при давлении около 50 МПа. Окончательный обжиг таблеток проводился в следующем режиме: нагрев до 1250–1350 °С со скоростью 100 К/ч, выдержка от 10 до 20 h, охлаждение до комнатной температуры со скоростью 100 К/ч. Обжиг проводился на воздухе. Образцы при обжиге находились либо в плотно закрытом, либо в открытом тигле. В первом случае цвет образцов изменялся от белого до светло-желтого, во втором случае образцы были более темными. Плотность образцов составляла около 90% от теоретической.

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_{α} -излучения (38 kV, 18 mA). Для регистрации дифрактограмм применялась стандартная приставка ГП-4, предназначенная для исследования поликристаллических образцов. Диапазон углов дифракции составлял от 3 до 81.5°. При определении параметров кристаллической решетки в качестве внутреннего эталона использовался порошок германия. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Образцы с молярной концентрацией $KTaO_3$ x от 0 до 0.1 были однофазными. Для больших концентраций нам не удалось получить однофазной керамики. Начиная с концентрации $x = 0.03$, образцы имели хорошо сформированную кубическую структуру. При меньших значениях x наблюдалась тетрагональная структура. На рис. 2 в качестве примера представлены дифрактограммы образцов с концентрацией $x = 0.02$ и 0.1, иллюстрирующие переход от тетрагональной к

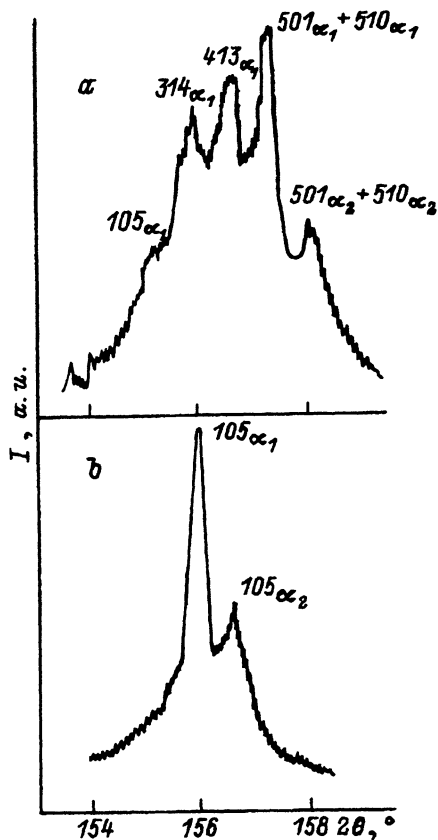


Рис. 2. Дифрактограмма образцов $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$ (мультиплет $N = 26$) при $x = 0.02$ (а) и 0.1 (б).

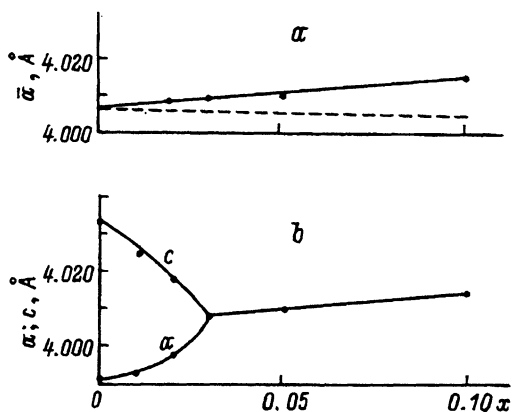


Рис. 3. Зависимость параметра решетки от состава при комнатной температуре. Штриховая линия — закон Вегарда. На рис. 3,а для тетрагональной фазы даны средние значения параметра $\bar{a} = \sqrt[3]{a^2c}$.

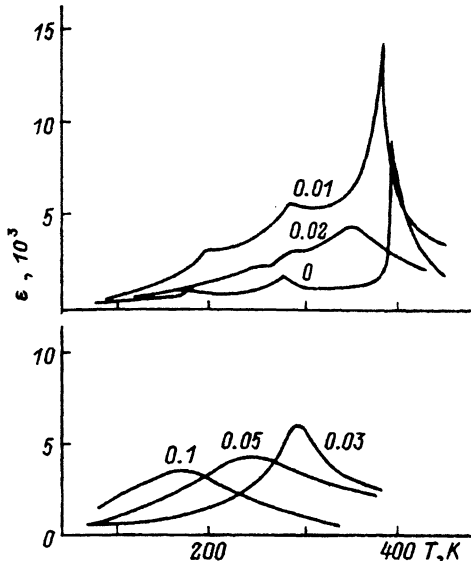


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц для образцов с различной концентрацией KTaO_3 . Числа у кривых — значения x .

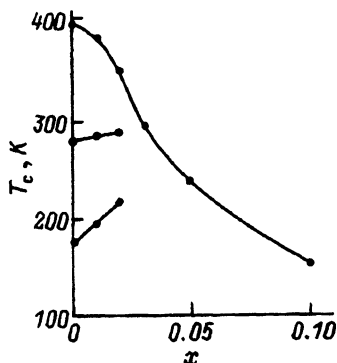


Рис. 5. Зависимость температуры фазовых переходов от концентрации KTaO_3 .

кубической структуре. На рис. 3 приведена зависимость параметра решетки от состава твердого раствора.

Диэлектрическая проницаемость образцов измерялась на частотах 100 Гц, 1 кГц и 1 МГц с помощью мостов типа $E7-14$ и $E7-12$. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образцы при температуре около 500°C .

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц для образцов с разной концентрацией KTaO_3 представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, температура T_c , соответствующая максимальному значению ϵ , для перехода кубическая фазы-тетрагональная фаза (O_h-C_{4v}) смещается вниз, а температуры переходов тетрагональная-ромбическая фазы ($C_{4v}-C_{2v}$) и ромбическая-тригональная фазы ($C_{2v}-C_{3v}$) возрастают. Для двух последних переходов аномалии оказываются очень слабыми и при $x = 0.03$ практически уже не видны. На рис. 5 приведена зависимость температуры T_c для всех трех фазовых переходов по данным диэлектрических измерений.

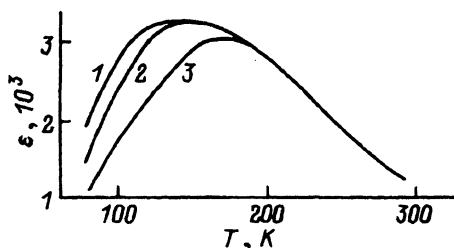


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца с концентрацией KTaO_3 $x = 0.1$ на частотах 100 Гц (1), 1 кГц (2), 1 МГц (3).

На рис. 6 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца с $x = 0.1$ на частотах 100 Гц, 1 кГц и 1 МГц. Из этого рисунка следует, что с повышением частоты максимумы диэлектрической проницаемости смещаются в сторону более высоких температур, а величина их уменьшается.

2. Обсуждение результатов

Из рентгеноструктурных данных следует, что параметры решетки исследованных твердых растворов сильно отклоняются от линейного закона Вегарда (рис. 3). Скорость изменения параметра решетки при изменении концентрации в случае выполнения закона Вегарда должна составлять $da/dx = -0.02 \text{ \AA}$, в то время как из эксперимента при малых x следует, что $da/dx = +0.08 \text{ \AA}$. Столь сильное отклонение от закона Вегарда может быть связано с образованием в твердом растворе $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$ системы встроенных электрических диполей с сильным взаимодействием между ними (рис. 1).

Значительным оказывается и отклонение от закона Вегарда для зависимости температуры фазовых переходов от концентрации. Как видно из таблицы, для фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу экспериментальное значение dT_c/dx примерно на порядок превышает значение, предсказываемое законом Вегарда, но обе величины при этом имеют одинаковый знак. Для двух других фазовых переходов значения dT_c/dx , полученные из эксперимента и из закона Вегарда, отличаются как по величине, так и по знаку.

Изменение температуры фазовых переходов от состава твердых растворов $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$

Фазовый переход	$dT_c/dx, 10^2 \text{ K}$	
	Вегард	эксперимент
$O_h\text{-}C_{4v}$	-4	-25
$C_{4v}\text{-}C_{2v}$	-2.7	+4
$C_{2v}\text{-}C_{3v}$	-1.8	+24

Интересно оценить вклад различных факторов в величину dT_c/dx . Проведем эту оценку для фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу.

Можно записать выражение для dT_c/dx в следующем виде:

$$\frac{dT_c}{dx} = \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_V + \left(\frac{\partial T_c}{\partial V}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_V - \left(\frac{\partial T_c}{\partial P}\right)_x B \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right),$$

где B — объемный модуль.

Используя известные значения $^{[1,2]} \partial T_c/\partial P = -6 \cdot 10^{-8} \text{ K/Па}$ и $B \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ Па}$, получаем, что второй член в правой части этого выражения составляет около 30% от первого и имеет противоположный знак, т.е. экспериментально измеряемый сдвиг температуры фазового перехода определяется не столько изменением объема в твердом растворе, сколько самим составом твердого раствора.

Нам известна лишь одна работа по детальному исследованию твердых растворов на основе BaTiO_3 с неизоэлектронным замещением в обеих подрешетках [3]. Интересно отметить, что результаты, полученные в этой работе для системы $\text{BaTiO}_3\text{—KNbO}_3$, качественно подобны нашим результатам. Из этого следует, что особенности поведения таких систем связаны не столько со свойствами второго компонента (KTaO_3 — потенциальный сегнетоэлектрик без фазовых переходов, а KNbO_3 — сегнетоэлектрик с тремя фазовыми переходами), сколько с образованием системы встроенных электрических диполей. Выяснение микроскопического механизма фазовых переходов в таких системах требует, конечно, дальнейших исследований, в рамках же теории фазовых переходов Ландау мы можем говорить лишь об изменении в твердых растворах температурной зависимости коэффициентов при инвариантах четвертой и шестой степени по параметру порядка в термодинамическом потенциале.

Завершая обсуждение зависимости фазовых переходов от состава, мы должны отметить, что симметрия низкотемпературной фазы при $x \geq 0.03$ остается еще невыясненной (тетрагональная или тригональная?). Анализ данных диэлектрических измерений говорит в пользу тетрагональной симметрии, и в этом случае на фазовой диаграмме на рис. 5 должна существовать почти вертикальная морфотропная фазовая граница между тетрагональной фазой с одной стороны и ромбической и тригональной фазами с другой.

Обратимся теперь вновь к результатам диэлектрических измерений. Из рис. 4 следует, что резкая диэлектрическая аномалия, соответствующая фазовому переходу из кубической в тетрагональную фазу, наблюдается лишь для $x = 0$ и 0.01. При больших x температурная зависимость диэлектрической проницаемости оказывается очень сильно размытой при полуширине зависимости $\epsilon(T)$ более 100 К. Таким образом, в твердом растворе $\text{BaTiO}_3\text{—KTaO}_3$ проявляются типичные черты сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом. Такие сегнетоэлектрики, как известно, были открыты Смоленским и сотрудниками в 50-х годах [4]. Несколько позже было предложено название релаксоры, чтобы подчеркнуть сильную частотную дисперсию диэлектрических свойств этих материалов [5].

Само по себе сильное размытие зависимости $\epsilon(T)$ еще не может служить достаточным основанием для отнесения данного материала к классу релаксоров [4,5]. Действительно, размытие $\epsilon(T)$ может быть связано с неоднородным уширением, обусловленным, например, вариацией состава по объему образца. Результаты, приведенные на рис. 6,

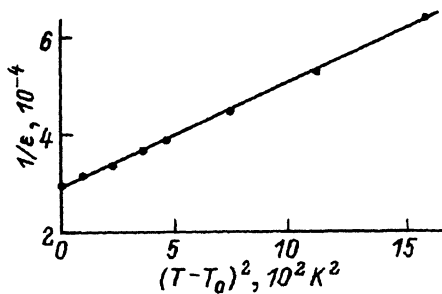


Рис. 7. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости ϵ^{-1} от $(T - T_0)^2$ для образца с $x = 0.1$ на частоте 1 kHz. Прямая линия соответствует значению $T_0 = 150 \text{ K}$.

свидетельствуют, однако, о том, что в наших образцах мы имеем дело с типичным релаксорным поведением.

Наряду с частотной дисперсией ϵ имеются и другие особенности, характерные для релаксоров. Так, температурная зависимость диэлектрической проницаемости выше температуры ее максимума не описывается законом Кюри-Вейсса $\epsilon \sim (T - T_0)^{-1}$. Как видно из рис. 7, экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью $\epsilon \sim (T - T_0)^{-2}$, что является типичным для релаксоров [4].

Другой момент, характерный для релаксоров, заключается в том, что при расчете времени релаксации по формуле Аррениуса из экспериментальных данных по частотной дисперсии ϵ обычно получаются нефизические значения параметров [4]. Из этого следует просто неприменимость формулы Аррениуса, что отчетливо видно только при проведении эксперимента в достаточно широком интервале частот. С другой стороны, использование формулы Фогеля-Фульчера позволяет получить удовлетворительное описание экспериментальных результатов [5].

В нашем случае при расчете времени релаксации по формуле $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$ из экспериментальных данных рис. 6 для образца с концентрацией $x = 0.1$ мы также получаем, как обычно для релаксоров, нефизическое значение τ_0 (порядка 10^{-25} с); с другой стороны, при использовании формулы Фогеля-Фульчера $\tau = \tau_0 \exp(U/k(T - T_F))$ получаются разумные значения $U \cong 0.1$ eV и $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s при $T_F \approx 100$ K. Аналогичная ситуация имеет место и для составов с концентрацией $x = 0.03$, для которых измерения проводились на четырех частотах ($10^2, 10^3, 10^4$ и 10^6 Hz) и для которых измерялась как действительная, так и мнимая часть диэлектрической проницаемости. Для этих образцов при $T_F \approx 250$ K получаются разумные значения U и τ_0 примерно того же порядка, что и для образцов с $x = 0.1$. Таким образом, мы можем рассматривать твердые растворы $\text{BaTiO}_3\text{-KTaO}_3$ как новую релаксорную систему. Эта система отличается от известных релаксорных материалов со структурой перовскита, наиболее изученным представителем которых является $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), тем, что катионы различной валентности находятся сразу в обеих подрешетках А и В структуры перовскита. Различие в зарядах и в размерах этих катионов оказывается очень важным для релаксоров [6]. В связи с этим существенно отметить, что в нашем случае для А и В катионов соответственно различие в зарядах велико, а по своим размерам ионы почти не различаются ($\text{Ba}^{2+} - 1.34 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ - 1.33 \text{ \AA}$, $\text{Ti}^{4+} - 0.68 \text{ \AA}$, $\text{Ta}^{5+} - 0.68 \text{ \AA}$).

Различие в зарядах для ионов в А- и В-подрешетках приводит, как уже отмечалось, к образованию системы встроенных диполей (рис. 1). Такие диполи (полярные дефекты) могут в принципе инициировать релаксорное поведение [6]. Альтернативная модель релаксоров опирается на концепцию случайных полей [7], источником которых в нашем случае могут быть те же встроенные электрические диполи со случайной ориентацией.

Следующим интересным моментом при исследовании данной системы твердых растворов является изучение их свойств со стороны KTaO_3 , т.е. при малых концентрациях BaTiO_3 и соответственно при низких температурах. Будет ли возможен здесь переход в состояние

дипольного стекла, как это имеет место, например, в KTaO_3 с малыми концентрациями KNbO_3 [8]? Природа и скорость реориентации случайных диполей в обеих этих системах совершенно различны и, вообще говоря, различным должно быть и их поведение при низких температурах.

Другой интересный вопрос заключается в возможности получения путем термической обработки в электрическом поле упорядоченного состояния в системе диполей $\text{Ba}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ в матрице KTaO_3 , которое могло бы быть замороженным при низких температурах. Мы планируем проведение таких экспериментов.

Работа поддержана Международным научным фондом (грант R3U000).

Список литературы

- [1] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М. (1965), 555 с.
- [2] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М. (1974), 288 с.
- [3] Bratton V.J., Tien T.Y. J. Am. Cer. Soc. **50**, 2, 30 (1967).
- [4] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л. (1985), с. 396.
- [5] Cross L.E. Ferroelectrics **151**, 305 (1994).
- [6] Chu F., Reaney I.M., Setter N. Ferroelectrics **151**, 343 (1994).
- [7] Kleemann W. J. Modern. Phys. **В7**, 2469 (1993).
- [8] Lyons K.B., Fleury P.A. Ferroelectrics **144**, 17 (1993).