

Возможность суперпараэлектричества в керамике СВТ ($\text{SrTiO}_3 : \text{Bi}$)

© В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 января 2005 г.)

Диэлектрическая керамика стронций-висмутного титаната ($\text{SrTiO}_3 : \text{Bi}$) при некоторых концентрациях висмута представляет собой перовскитовую матрицу $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Ti}_{1-x/3}\text{TiO}_3$ с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом в области 150–200 К, обладающую релаксационной диэлектрической поляризацией и содержащую мельчайшие плоские включения, родственные слоистым сегнетоэлектрическим соединениям типа Ауриллиуса с высокой температурой Кюри T_c (700–950 К). При температурах ниже T_c , но близких к T_c , состояние керамики может рассматриваться как суперпараэлектрическое. Дано объяснение концентрационной зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости.

1. Введение

К числу характерных свойств диэлектрической керамики стронций-висмутного титаната $\text{SrTiO}_3 : \text{Bi}$ (СВТ), обнаруженных в 1956 г. Сканами и Матвеевой [1], относятся: высокая диэлектрическая проницаемость (ϵ_{20} при 20°С), плавно возрастающая при охлаждении с пологим максимумом вблизи –100°С и с последующим плавным падением и максимумом $\text{tg } \delta$, а также релаксационный характер диэлектрической поляризации (рис. 1, а). Керамика СВТ обычно рассматривается как твердый раствор на основе перовскитового квантового сегнетоэлектрика SrTiO_3 , диэлектрическая проницаемость которого достигает больших значений при $T = 0$ К, но так и не проходит через максимум. Из-за неклассического характера сегнетоэлектричества титаната стронция керамика СВТ была отнесена к числу несегнетоэлектрических веществ с тепловой ионной поляризацией, где в стронциевой подрешетке из-за различной валентности ионов Sr^{2+} и Bi^{3+} образуются вакансии. Эти вакансии искажают кислородные октаэдры в прилегающих областях кристалла, что дает возможность ионам Ti^{4+} перескакивать под действием теплового движения внутри этих октаэдров из одной потенциальной ямы в другую [1–3]. Эксперименты показали, что T_m (температура максимума $\epsilon(T)$) повышается с увеличением содержания висмута, но не линейно, а с большим замедлением [4] (рис. 1, б).

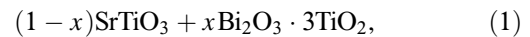
Исследования, выполненные в работе [5], показали, что в сильных переменных полях у СВТ наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, имеющие общие черты с петлями, характерными для широко известных перовскитов $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом (РСЭФП) (рис. 2). Надо сказать, что температурная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ СВТ и PNN также обладают большим подобием (что и послужило причиной исследования петель гистерезиса СВТ). В результате был сделан вывод, что РСЭФП наблюдается и у СВТ, причем было высказано мнение, что висмут, входя в стронциевую подрешетку перовскитовой фазы, повышает среднюю температуру РСЭФП и усиливает его размытие.

В работах Богданова (например, в [4]) эти представления о РСЭФП в СВТ были подвергнуты критике на том основании, что рентгенографическое исследование СВТ в широком интервале температур [6,7] не выявило какого-либо фазового перехода и что, хотя с увеличением содержания висмута (x) величина dT_m/dx уменьшается, размытие ФП тем не менее увеличивается (тогда как из представлений о флуктуациях состава как причине размытия ФП [8] размытие должно при этом уменьшаться). Первое замечание не очень существенно, поскольку при РСЭФП псевдокубическое искажение решетки образцов, не подвергнутых предварительному воздействию сильного электрического поля, обычно не обнаруживается из-за чересчур малых размеров возникающих полярных областей. Второе замечание совершенно справедливо и будет обсуждено в настоящей работе.

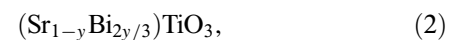
Ее цель — указать на особый характер образования твердых растворов и на возможность суперпараэлектрического состояния в керамике СВТ, а также объяснить некоторые особенности ее физических свойств.

2. Концентрация и концентрационные интервалы

Говорить о концентрации титаната висмута в керамике СВТ не всегда просто, хотя бы потому что эта керамика не всегда однофазна и очень часто бывает неясно, на основе какой фазы следует производить запись состава. Наиболее общей и отражающей только химический состав материала является запись в виде



которая уже тем хороша, что она не вводит в заблуждение относительно фазового состава. Возможна также запись в двух формах



или



которые относятся к перовскитовой фазе, даже когда керамика неоднородна. Обычно используется запись в

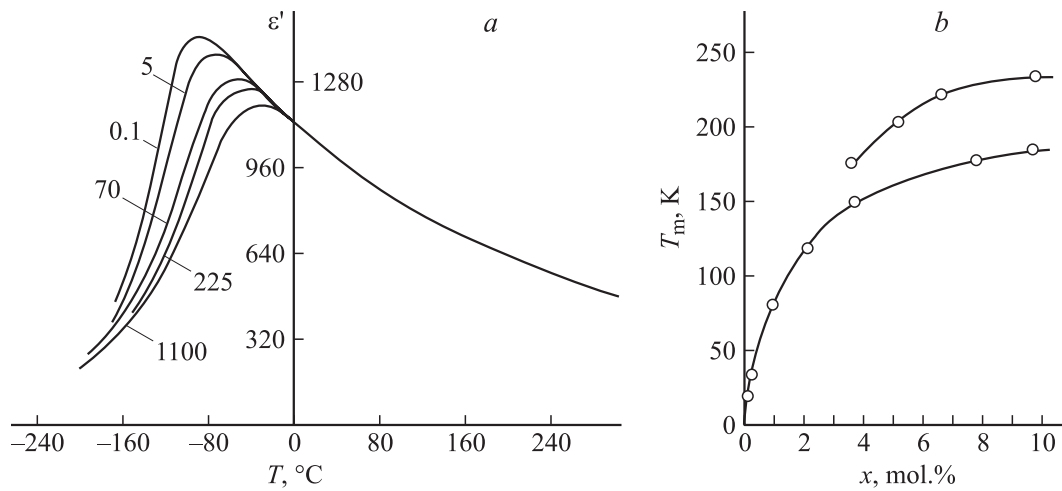


Рис. 1. Диэлектрическое поведение керамики СВТ $(1-x)\text{SrTiO}_3 + x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$. *a* — температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики с $x = 0.096$ при различных частотах (указанных у кривых в kHz) [3]. *b* — концентрационная зависимость температуры максимума $\varepsilon(T)$ при 1 kHz (кривая 1) и 1.1 MHz (кривая 2) [4].

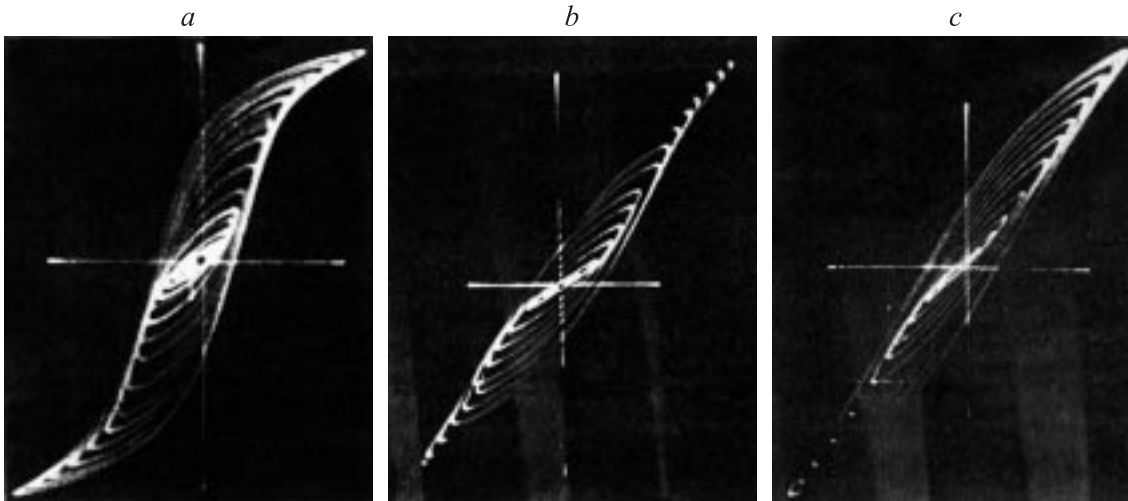


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса керамики PMN при $T = 183 \text{ K}$ и $E_{\text{max}} = 20 \text{ kV/cm}$ (*a*), PNN при $T = 77 \text{ K}$ и $E_{\text{max}} = 60 \text{ kV/cm}$ (*b*) и СВТ $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{TiO}_3$ при $T = 90 \text{ K}$ и $E_{\text{max}} = 67 \text{ kV/cm}$ (*c*) [5].

форме (2), которая совершенно справедлива, если относить ее только к химическому составу всей керамики. Тогда для перехода от одной формы к другой можно использовать соотношения

$$y = 3x/(1+x); \quad x = y/(3-2y); \quad y = 1.5z. \quad (4)$$

Далее будем пользоваться более привычной для читателей формой (2), еще раз подчеркивая, что будем относить ее только к химическому составу.

Согласно [3], при $y = 0.098$ и 0.170 на рентгенограмме обнаруживается только фаза со структурой типа перовскита. При $y = 0.242$ на микрошлифах появляются следы новой — анизотропной — фазы, хотя рентгенографически они не отслеживаются. Обнаруживаются на рентгенограммах эта фаза начинает лишь при $y = 0.424$, тогда как при $y = 0.522$ только она и выявляется.

Иная картина представлена в [9]. В интервале y от 0 до 0.11 образцы спекаются при $\sim 1400^\circ\text{C}$, легко теряют кислород, приобретают серый цвет, имеют высокие ε и $\text{tg } \delta$ при 20°C и повышенную электропроводность, проходящую через максимум при $y = 0.05$. Предполагается, что вакансии в стронциевой подрешетке отсутствуют, а избыточный заряд Bi^{3+} компенсируется частичным переходом Ti^{4+} в Ti^{3+} . При $y = 0.11$ температура спекания снижается, серый цвет образцов исчезает, электропроводность резко падает. Предполагается, что образуются перовскитовые твердые растворы по форме (2). При этом диэлектрическая проницаемость ведет себя, как на рис. 1, *a*. При $y \geq 0.36$ рентгенографически отмечалось появление неперовскитовой фазы. (Различие в результатах [3] и [9] может быть отчасти связано с сильной зависимостью свойств СВТ от атмосферы при спекании и отжигах [10]).

3. Понятие суперпараэлектричества

Понятие „суперпараэлектричество“ было введено Кроссом [11] по отношению к таким соединениям с РСЭФП, как PMN, PNN (Ba,Sr)Nb₂O₆ и т. п. по аналогии с термином „суперпарамагнетизм“. Однако именно в отношении упомянутых кристаллов эта аналогия не подходит, что и было отмечено в нашей работе [12].

Согласно [13–15], суперпарамагнетизм наблюдается в системах, которые являются в известной степени композитными, и представляют собой множество мельчайших (с линейным размером 10–100 Å) однодоменных ферромагнитных частиц, распределенных в немагнитной матрице и слабо взаимодействующих друг с другом. Направление намагниченности таких частиц из-за тепловых флуктуаций (очень больших из-за малых размеров частиц) меняется под действием теплового движения в слабых магнитных полях. В результате система ведет себя как парамагнитный газ, и для нее выполняется закон Кюри, тогда как для намагниченности в области насыщения справедлива формула Ланжевена. В качестве иллюстрации супермагнетизма приводится система малых частиц Co, выделившихся при распаде твердых растворов Cu–Co (2% Co), и система очень мелких выделений Fe в β-латуни (0.1% Fe).

В сегнетоэлектрике с РСЭФП полярные области с линейными размерами меньше 100 Å при температурах выше средней температуры Кюри (T_m) окружены параэлектрической фазой, а точнее, микрообъемами кристалла, которые, хотя и не имеют еще спонтанной поляризации, но уже близки к своей локальной температуре Кюри и поэтому „готовы“ к локальному СЭФП. В результате те микрообъемы, которые уже полярны, и те, которые „готовы“ стать полярными, заполняют весь объем кристалла. Ясно, что здесь невозможно говорить о параэлектрическом газе и использовать термин „суперпараэлектричество“.

Очевидно, что называть систему суперпараэлектрической с более или менее полным основанием можно только тогда, когда она содержит несегнетоэлектрическую матрицу, которая или никогда не переходит в сегнетоэлектрическое состояние, или по крайней мере далека от своей средней температуры Кюри, тогда как мелкие частицы, внедренные в эту матрицу, являются сегнетоэлектрическими и могут под действием тепловых флуктуаций и внешнего электрического поля менять направление своих дипольных моментов.

4. Двойкий характер керамики СВТ

Не будем задерживаться на твердых растворах SrTiO₃ с малым содержанием висмута, где Ti⁴⁺ может восстанавливаться до Ti³⁺ и где также может еще сохраняться квантовый характер СЭФП унаследованный от титаната стронция [16]. Рассмотрим концентрационный интервал диэлектрической керамики. Начнем с $y = 0.242$, где, по

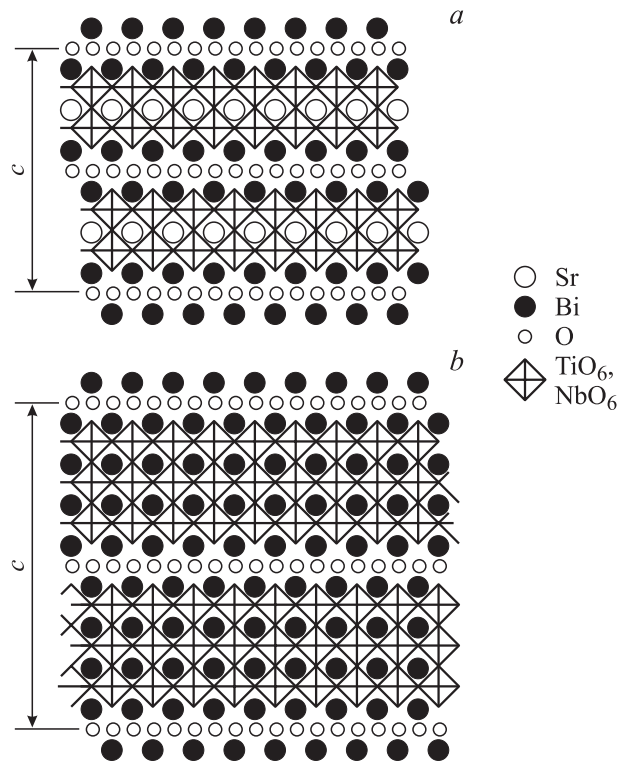


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры SrBi₂Nb₂O₉ (a) и Bi₄Ti₃O₁₂ (b) на плоскость (100).

данным [3], на микрошлифах становятся видны выделения новой (анизотропной) фазы (тонкие и короткие светлые штрихи на темном фоне). Они могут рассматриваться как сигнал о существовании более мелких выделений анизотропной фазы, еще не видимых под микроскопом. (Рентгенографически новая (анизотропная) фаза была обнаружена в [3] при $y = 0.424$, а в [9] при $y = 0.36$, но это уже большие ее количества).

Естественно, возникает вопрос о природе новой фазы. И вот здесь-то следует вспомнить о так называемых соединениях Ауривиллиуса: сегнетоэлектрических слоистых соединениях $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$ (SrBi₂Nb₂O₉ с $n = 2$, Bi₄Ti₃O₁₂ с $n = 3$, SrBi₄Ti₄O₁₅ с $n = 4$ и т. д.), где перовскитоподобные слои различной толщины (которая определяется величиной n) чередуются с висмутокислородными слоями [17] (рис. 3).

При тех содержаниях титаната висмута, когда трехвалентного титана уже нет, а новая фаза еще не появилась, естественно предположить существование перовскитового твердого раствора Sr_{1-y}Bi_{2y/3}□_{y/3}TiO₃. Очевидно, что именно эта фаза оказывается матрицей при дальнейшем увеличении y , когда впервые появляются мельчайшие плоские выделения слоистых соединений. (Ясно, что пока эти плоские выделения не проросли на макроскопические расстояния, они далеки от так называемых фаз прорастания, хотя в какой-то степени и родственны этим фазам).

По сути дела, до тех пор пока выделения новой фазы имеют наноразмеры, кристаллическую решетку

можно рассматривать как своеобразный дефектный твердый раствор (твердый раствор „включения“), где в перовскитовой матрице твердого раствора замещения с вычитанием ($\text{Sr}_{1-u}\text{Bi}_{2u/3}\square_{u/3}\text{TiO}_3$) растворены плоские дефекты, представляющие собой „чешуйки“ слоистых соединений. (Здесь в формуле величина u отличается от u за счет ухода части висмута в „чешуйки“). Рассматривать кристаллическую решетку как твердый раствор включения позволяет то, что атомные плоскости „чешуек“ когерентны атомным плоскостям матрицы, являясь их продолжением. Благодаря этому они являются не просто выделениями, а встроены в кристаллическую решетку матрицы. Можно предполагать, что рассматриваемые плоские дефекты предпочитают размещаться в областях линейных дислокаций.

Матрица, происходящая от титаната стронция, которую мы считаем сегнетоэлектрической с низкой средней температурой Кюри T_m (около 150–200 К), при $T \geq T_m$ может рассматриваться как несегнетоэлектрическая. Между тем слоистые соединения типа Ауривиллиуса имеют высокие температуры Кюри (например, у $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (рис. 3, *a*) $T_c = 700$ К, у $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (рис. 3, *b*) $T_c = 950$ К). Если в слоистых чешуйках происходит сегнетоэлектрический фазовый переход и они обладают собственным спонтанным электрическим моментом, то при температуре, много большей, чем T_m , и близкой к T_c , состояние кристалла в целом можно рассматривать как суперпараэлектрическое.

Естественно задать вопрос: каков же состав упомянутых слоистых „чешуек“. Ответить на него пока нельзя. Слои соединений $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$), $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$), $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$) и т.д. могут встраиваться в перовскитовую решетку только со смещением противоположных слоев октаэдров перовскитовой фазы в плоскости слоя (рис. 3), что ведет к появлению механических напряжений в прилегающих областях перовскитовой решетки. Разумеется, эти напряжения не исключают возможности образования таких включений, так как они не превышают тех механических напряжений, которые возникают при образовании дислокации. Между тем,

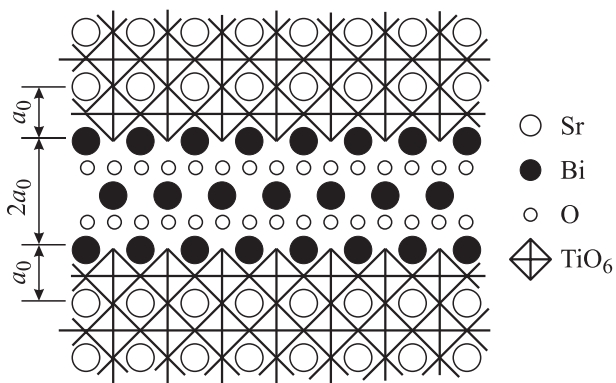


Рис. 4. Гипотетический висмут-кислородный слой, не содержащий в себе титаната стронция и не вызывающий смещения кислородных октаэдров в прилегающих слоях титаната стронция.

есть возможность представить себе некий висмут-кислородный слой, встроенный в решетку SrTiO_3 , у которого упомянутое смещение октаэдров отсутствует (рис. 4). Такие слои или группы таких слоев даже в отсутствие дислокации могли бы образовать „чешуйку“. Конечно, слой, изображенный на рис. 4, является гипотетическим, но и возможность его существования отвергнуть нельзя.

5. Диэлектрическое поведение

Размытие СЭФП и релаксационная диэлектрическая поляризация в керамике СВТ вблизи 150–200 К связаны с поведением перовскитовой фазы $\text{Sr}_{1-u}\text{Bi}_{2u/3}\square_{u/3}\text{TiO}_3$, у которой средняя температура Кюри T_m возрастает при увеличении концентрации титаната висмута. При этом в ней существуют флуктуации состава в нанобъемах кристалла, а следовательно, и распределение этих объемов по локальным температурам Кюри. Это вызывает появление полярных областей (при сохранении также параэлектрических областей), переориентацию дипольного момента полярных областей и движение их границ под действием теплового движения и электрического поля, что ведет к релаксационной поляризации, аналогично тому как это происходит в PMN и PNN.

Что касается поведения $T_m(y)$, т.е. замедления скорости ее роста при увеличении полного содержания титаната висмута в керамике (рис. 1, *b*), то это результат перехода от одного вида твердых растворов к другому, когда по мере увеличения y твердые растворы замещения с вычитанием $\text{Sr}_{1-y}\text{Bi}_{2y/3}\square_{y/3}\text{TiO}_3$ начинают выделять слоистые „чешуйки“. (По-видимому, такое выделение происходит при охлаждении керамики от температуры спекания). При этом избыточный висмут уходит в „чешуйки“, и состав перовскитовой матрицы практически перестает обогащаться висмутом. Тогда температура максимума $\varepsilon(T)$ перестает меняться при увеличении y .

Можно предполагать, что при температуре, лежащей ниже температуры Кюри T_c слоистых „чешуек“, но близкой к T_c , дипольный момент этих „чешуек“ может меняться под действием теплового движения и электрического поля. Поскольку средняя температура РСЭФП (T_m) перовскитовой матрицы очень далека от рассматриваемого интервала, возникает аналогия с суперпарамагнетизмом, и такое состояние вещества можно назвать суперпараэлектрическим.

При этом „чешуйки“ будут создавать вокруг себя хаотические электрические поля, которые, как известно, могут усиливать размытие СЭФП в матрице [18]. Однако и сама по себе поляризация „чешуек“ может представить собой дополнительный механизм диэлектрической релаксации в СВТ, проявляющийся при высоких температурах. Релаксационные процессы в СВТ при высоких температурах действительно наблюдались [19], но были приписаны движению атомов кислорода (вакансий по кислороду). Желательно более тщательное выяснение природы наблюдавшейся релаксации.

6. Выводы

1) Диэлектрическая керамика СВТ представляет собой сложный дефектный твердый раствор, сочетающий в себе перовскитовую матрицу (твердый раствор замещения с вычитанием $Sr_{1-u}V_{2u/3}□_{u/3}TiO_3$) и плоские дефекты, родственные сегнетоэлектрическим слоистым соединениям Ауривиллиуса.

2) Релаксационная диэлектрическая поляризация керамики СВТ определяется преимущественно поведением матрицы.

3) Наличие плоских дефектов (т.е. слоистых включений) дает основания для предположения о суперпараэлектрическом поведении системы при высокой температуре и может быть причиной высокотемпературных релаксационных процессов.

4) Образование плоских дефектов („чешуек“) хорошо объясняет концентрационную зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Список литературы

- [1] Г.И. Сканава, Е.Н. Матвеева. ЖЭТФ **30**, 6, 1047 (1956).
- [2] Г.И. Сканава, Я.М. Ксендзов, В.А. Тригубенко, В.В. Прихватиллов. ЖЭТФ **33**, 820 (1957).
- [3] А.М. Каштанова, Н.Н. Курцева, Г.И. Сканава. Изв. АН СССР. Сер. физ. **24**, 114 (1960).
- [4] С.В. Богданов, К.В. Киселева. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 4, 636 (1964).
- [5] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **2**, 11, 2906 (1960).
- [6] К.В. Киселева. Кристаллография **7**, 105 (1963).
- [7] А.Н. Губкин, А.М. Каштанова, Е.В. Потапов, А.Е. Солодунин. ФТТ **4**, 11, 3293 (1962).
- [8] В.А. Исупов. ЖТФ **26**, 9, 1912 (1956); ФТТ **5**, 187 (1963); Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 4, 653 (1964).
- [9] A. Chen, Y. Zhi. J. Appl. Phys. **71**, 9, 4451 (1992).
- [10] C. Ang, Z. Yu, L.E. Cross. Phys. Rev. B **62**, 1, 228 (2000).
- [11] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987); **151**, 305 (1994).
- [12] V.A. Isupov. Ferroelectrics **289**, 131 (2003).
- [13] С.В. Вонсовский. Суперпарамагнетизм. В кн.: Физич. энциклопед. словарь. Т. 5. Наука, М. (1966).
- [14] С.В. Вонсовский. Магнетизм микрочастиц. Наука, М. (1973).
- [15] А.С. Боровик-Романов. Суперпарамагнетизм. В кн.: БСЭ. Т. 25. (1976).
- [16] C. Ang, Z. Yu et al. Phys. Rev. B **57**, 13, 7403 (1998); B **59**, 10, 6665; 6670 (1999).
- [17] Г.А. Смоленский и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985).
- [18] В.Е. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Rev. Mod. Phys. **62**, 4, 993 (1990).
- [19] Z. Yu, C. Ang, P.M. Vilanrinho, P.O. Mantas, J.L. Baptista. J. Appl. Phys. **83**, 9, 4874 (1998).