

Исследования теплоемкости двойных перовскитоподобных соединений $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

© М.В. Горев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёров, Ф. Сью*, Ж.-М. Саварио*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* CEMES-CNRS,

31055 Toulouse, France

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2005 г.)

Методом адиабатической калориметрии выполнены измерения температурной зависимости теплоемкости двух составов из системы твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25$ и 0.35), занимающих на фазовой диаграмме T - x положения вблизи точки перехода от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному. В обоих соединениях наблюдаются размытые аномалии теплоемкости — две при $x = 0.35$ в диапазонах температур 250–350 и 150–200 К и одна при $x = 0.25$ в диапазоне ~ 150 –320 К. Полученные результаты обсуждаются совместно с данными структурных и диэлектрических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-939.2003.2), программы Президиума РАН № 9.1, Красноярского краевого фонда науки и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-97707-р_снисей_a).

1. Введение

Сегнетоэлектрики-релаксоры привлекают интерес исследователей в течение длительного времени благодаря особым диэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам и возможности их использования в различных технологических устройствах.

В результате исследований диэлектрическими, структурными, спектроскопическими и другими методами установлено, что основные особенности релаксоров связаны с композиционной и структурной неоднородностью этих материалов и наличием взаимодействующих полярных нанодоменов в неполярной матрице. Возможные механизмы возникновения такой неоднородности и механизмы, вызывающие образование полярных нанодоменов, интенсивно обсуждаются в литературе и, по-видимому, различны в разных группах сегнетоэлектриков-релаксоров [1–3].

Большинство релаксоров принадлежит семейству свинецсодержащих смешанных перовскитов. Однако в последнее время обнаружено несколько рядов соединений, проявляющих релаксорные свойства и являющихся производными от BaTiO_3 с изовалентным или гетеровалентным замещением катионов [4–6]. Пристальное внимание исследователей к бариевым соединениям обусловлено в немалой степени их большей экологичностью.

Обычные сегнетоэлектрики-релаксоры, подобные классическим релаксорам, таким как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) или $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), обладают тремя особенностями: наличием ионов Pb^{2+} или Bi^{3+} , позиционно разупорядоченных в положении А решетки перовскита из-за своей электронной структуры, гетеровалентным беспорядком (по крайней мере в одном из положений А или В) и образованием химического соединения с фиксированным составом в противоположность твердым растворам.

Система твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, в которых происходит замена ионов $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ в положении В, не обладает ни одной из этих особенностей, и наблюдение релаксорного поведения выглядит особенно интересным [7–9]. Кроме того, непрерывное изменение от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному является уникальной особенностью не содержащих свинца твердых растворов.

Когда концентрация Zr $x < 0.1$ –0.12, в смешанных соединениях наблюдаются аномалии диэлектрической проницаемости, соответствующие трем фазовым переходам, как и в исходном BaTiO_3 . При этом с ростом концентрации циркония температура перехода из кубической фазы в тетрагональную понижается, а температуры двух других переходов между искаженными фазами повышаются. При концентрациях в области $0.12 < x < 0.25$ наблюдалась лишь одна аномалия диэлектрической проницаемости, соответствующая прямому переходу из кубической фазы в ромбоэдрическую и характеризующаяся небольшой сглаженностью и слабо выраженной частотной дисперсией. При $x > 0.25$ в соединениях существует лишь один широкий пик $\varepsilon(T)$ с максимумом при T_m . При этом величины максимума диэлектрической проницаемости и T_m существенно зависят от частоты измерительного поля, как это и характерно для релаксоров. В соединениях с небольшими добавками Ca^{2+} на фазовой диаграмме существует узкая область концентраций x , где кроме максимума $\varepsilon(T)$ при T_m наблюдается и классический переход в сегнетоэлектрическое состояние при $T_3 < T_m$ [7,10]. При этом линии $T_m(x)$ и $T_{VF}(x)$ (температура Фогеля–Фулчера) в области релаксорного поведения являются гладким продолжением линии $T_c(x)$ для составов с обычным сегнетоэлектрическим поведением. Причины такой связи и механизмы релаксорного поведения в барийсодержащих релаксорах обсуждаются в [6].

При исследованиях барийсодержащих релаксоров основное внимание уделяется поведению диэлектрических свойств этих материалов вблизи температуры T_m . Область температур вблизи температуры Бернса (T_d), где возникают полярные нанодомены, и механизмы их образования практически не рассматриваются.

Цель настоящей работы — установить особенности поведения теплоемкости твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с концентрациями циркония, близкими к точке перехода от сегнетоэлектрического к релаксорному поведению. Калориметрический метод исследований позволяет зарегистрировать аномалии теплоемкости любой природы, связанные с изменениями как в электрической, так и в упругой подсистемах, и определить энергетические характеристики этих изменений. Температурный диапазон исследований охватывает все характерные для релаксоров особые температурные точки: T_d , T_m и T_c (температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние), что позволяет уточнить диаграмму $T(x)$.

2. Образцы и методика измерений

В качестве образцов для исследований выбраны два состава $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с $x = 0.25$ и 0.35 , принадлежащие к различным областям фазовой диаграммы и претерпевающие соответственно переходы в обычное сегнетоэлектрическое и релаксорное состояние.

Твердые растворы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ получены в виде порошков методом твердофазного синтеза в атмосфере кислорода из оксидов при температурах $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ в результате реакции $\text{BaCO}_3 + (1-x)\text{TiO}_2 + x\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3 + \text{CO}_2$.

Керамические образцы диаметром $\sim 10\text{ mm}$ и толщиной $4\text{--}7\text{ mm}$ синтезировались в течение 4 часов при $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$ также в атмосфере осушенного кислорода без использования каких-либо связующих добавок. Размер зерен составил примерно $1\text{--}2\ \mu\text{m}$, а плотность — $90\text{--}95\%$ от теоретической. Рентгендифракционный анализ подтвердил однофазность образцов и кубическую структуру $Pm\bar{3}m$ соединений [11,12].

Измерения теплоемкости в температурном интервале $100\text{--}370\text{ K}$ выполнены методом адиабатической калориметрии, позволяющим получать абсолютные значения теплоемкости с достаточно высокой точностью. Масса образцов составляла 2.7 g ($x = 0.35$) и 4.9 g ($x = 0.25$). Измерения проводились в автоматическом режиме методами дискретных ($\Delta T = 1.5\text{--}2.5\text{ K}$) и непрерывных ($dT/dt \approx (0.2\text{--}0.3)\text{ K/min}$) нагревов [13]. Точность измерений суммарной теплоемкости зависит от метода нагрева и составляет $0.1\text{--}0.5\%$.

3. Результаты исследований

На рис. 1, *a* представлены результаты исследований теплоемкости $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$. В этом соединении, по данным [6], наблюдается одна частотно-зависимая аномалия диэлектрической проницаемости вблизи 200 K .

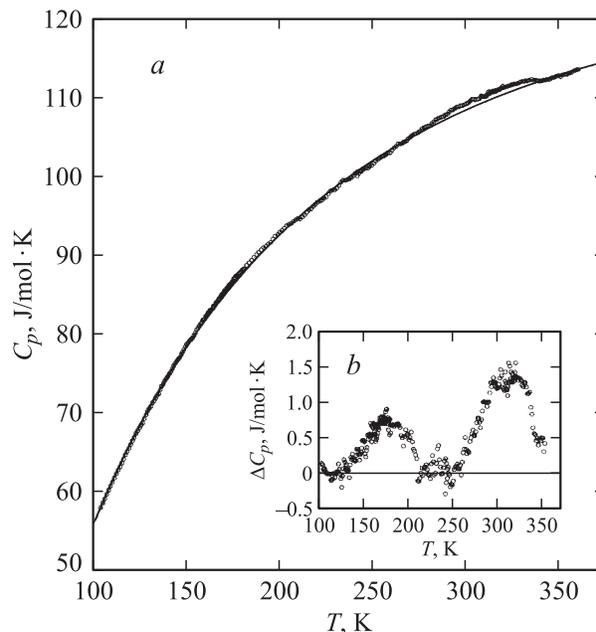


Рис. 1. *a* — температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$, сплошная линия — решеточная теплоемкость, *b* — аномальная составляющая теплоемкости.

На кривой $C_p(T)$ не было обнаружено ярко выраженных аномалий, характерных для традиционных фазовых переходов. Однако в областях температур $250\text{--}350$ и $150\text{--}200\text{ K}$ наблюдаются широкие размытые особенности теплоемкости, которые более наглядно видны на температурной зависимости избыточной теплоемкости (рис. 1, *b*).

Для разделения решеточного (C_L) и аномального (ΔC_p) вкладов в теплоемкость исследованных соединений использовалась простая модель, описывающая решеточную теплоемкость комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. В рассматриваемой области температур теплоемкость уже мало чувствительна к тонким деталям спектра решеточных колебаний, и проведенное таким образом выделение решеточного вклада, на наш взгляд, вполне оправдано. При этом ангармонические вклады и различие C_p и C_V не учитывались, поскольку эта разница, как правило, невелика из-за малости коэффициентов теплового расширения соединений [14].

Возвращаясь к рис. 1, *b*, следует отметить, что высокотемпературная аномалия находится вблизи температуры начала отклонения диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса [6], т.е. вблизи температуры Бернса T_d . Температура низкотемпературной аномалии согласуется с температурой максимума диэлектрической проницаемости T_m .

В соединении $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, согласно [6,11], должен наблюдаться обычный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу. Небольшая дисперсия диэлектрической проницаемости связывалась с некоторой неоднородностью образцов. По своему составу соединение находится вблизи точки перехода от обычного поведения к релак-

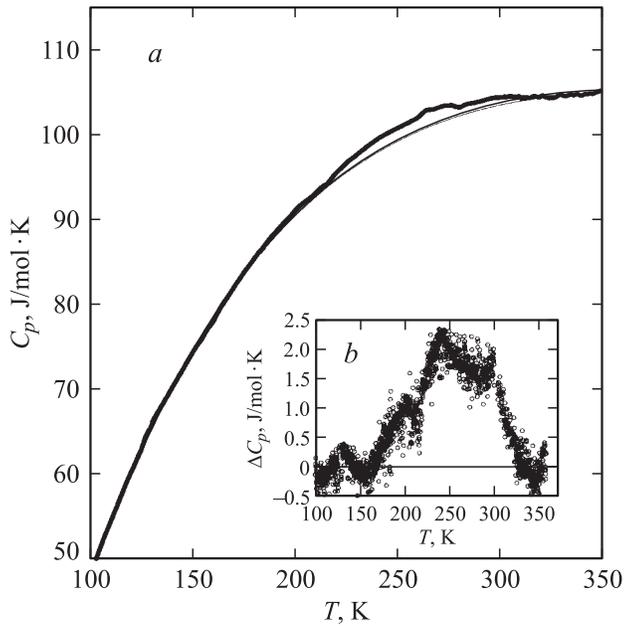


Рис. 2. *a* — температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$, сплошная линия — решеточная теплоемкость, *b* — аномальная составляющая теплоемкости.

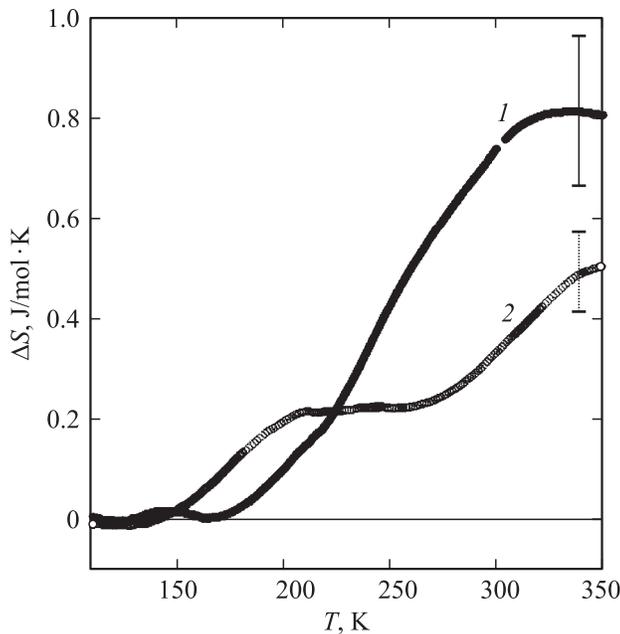


Рис. 3. Температурная зависимость изменения энтропии соединений $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с $x = 0.25$ (1) и 0.35 (2).

сорному. На кривой температурной зависимости теплоемкости (рис. 2, *a*) обнаружена широкая область аномального поведения $C_p(T)$, простирающаяся от ~ 150 до ~ 320 К.

Достаточно большой разброс экспериментальных точек в случае $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ (рис. 2, *b*) связан, на наш взгляд, с особенностями этого соединения, а именно близостью к практически вертикальной границе раздела

релаксорной и сегнетоэлектрической фаз на диаграмме $T-x$ [6]. Зависимости $C_p(T)$ в аномальной области получены в нескольких сериях измерений. В каждой серии образец, охлажденный предварительно до азотной температуры, нагревался с большой скоростью ($\sim 1-2$ К/мин) до начальной температуры измерений в серии. Это обстоятельство вполне могло приводить к невоспроизводимости результатов, связанной с медленными процессами установления равновесного состояния образца. Основная трудность разделения решеточного и аномального вкладов в теплоемкость в этом соединении заключалась в достаточно узких областях неаномального поведения $C_p(T)$ ниже 150 К и выше 320 К, что и приводит к меньшей надежности определения $\Delta C_p(T)$.

Аномальные составляющие теплоемкости $\Delta C_p = C_p - C_L$, показанные на рис. 1, *b* и 2, *b*, составляют лишь ~ 2 J/mol·К или $\sim 2\%$ от решеточной теплоемкости C_L .

Изменения энтропии, связанные с аномальным поведением теплоемкости и определенные как $\Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT$, показаны на рис. 3. Небольшие величины $\Delta S_{0.25} \approx 0.8$ J/mol·К, $\Delta S_{0.35} \approx 0.5$ J/mol·К указывают, что происходящие процессы не являются процессами типа порядок-беспорядок, к какой бы разумной доле полярной фазы их не относить. Это и неудивительно, так как в бариевых соединениях в отличие от соединений, содержащих свинец, катион Ba^{2+} не вносит существенного вклада ни в поляризацию, ни в энтропию перехода при структурных изменениях.

4. Обсуждение и выводы

Для того чтобы разобраться в причинах появления широких аномалий в температурном поведении теплоемкости, рассмотрим особенности структуры этих материалов и существующие модели происходящих в них явлений.

В случае образования системы твердых растворов соблюдается правило Вегарда и параметр ячейки смешанного соединения линейно меняется с ростом концентрации второго компонента. При этом происходит изменение параметров взаимодействий в решетке, и соответственно меняются температуры и последовательности фазовых переходов.

В случае системы $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ при малых концентрациях циркония все так и происходит. Наблюдаются линейная зависимость параметра ячейки [15] и постепенное выклинивание промежуточных тетрагональной и орторомбической фаз, понижение температуры перехода из кубической фазы.

Однако при концентрациях циркония $x > 0.2-0.3$ характер температурной и частотной зависимостей диэлектрической проницаемости меняется. Аномалия становится сильно размытой, а температура аномалии (T_m) существенно зависит от частоты измерительного поля. При этом макроскопической спонтанной поляризации ниже T_m не наблюдается. Такое поведение характерно для релаксоров.

Этот переход совпадает по концентрации с появлением на рентгенограммах дополнительных рефлексов и изменением характера зависимости параметра ячейки от концентрации [15], что свидетельствует, по-видимому, о многофазности образцов и распаде твердых растворов. Можно полагать, что в этой области концентраций образцы состоят из нанодоменов с различной концентрацией циркония. При этом дальний порядок, характерный для низкотемпературной фазы чистого титаната бария и твердых растворов с $x < 0.2$, разрушается. Области, богатые Ti^{4+} , становятся полярными ниже температуры Бернса T_d , тогда как области, богатые Zr^{4+} , остаются параэлектрическими, как и чистый $BaZrO_3$, и в результате в образцах существуют лишь полярные нанодомены.

Таким образом, при $x \geq 0.25$ ситуация в $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ в некотором смысле аналогична наблюдавшейся ранее в $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, в котором надежно установлена композиционная неоднородность на наномасштабе и наличие областей с локальной стехиометрией $Mg/Nb = 1$ [16].

Измеренная температурная зависимость теплоемкости $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ также подобна зависимости $C_p(T)$ магнитообита свинца, где наблюдались аномалии теплоемкости в области максимума диэлектрической проницаемости при T_m [17,18] и при температуре возникновения полярных нанодоменов T_d [18].

Модель релаксоров в области температур $T < T_d$, сферическая модель случайных связей — случайных полей (SRBRF), была предложена в [2]. В модели рассматривается система взаимодействующих случайным образом реориентирующихся нанокластеров при наличии случайных электрических полей. Предполагается, что и случайные взаимодействия или связи, и случайные электрические поля имеют гауссово распределение. В случае отсутствия внешнего поля ($E = 0$) система имеет два набора решений. Одно из них, когда средняя поляризация кластеров $\langle P \rangle = 0$, а среднеквадратичная — $\langle P^2 \rangle \neq 0$, соответствует фазе без дальнего порядка или сферическому стеклу (SG). Второе решение ($\langle P \rangle \neq 0$, $\langle P^2 \rangle \neq 0$) описывает фазу с дальним порядком, т.е. сегнетоэлектрическую фазу (FE).

При средней величине взаимодействия J_0 меньше критической дальний порядок не возникает и система находится в состоянии SG вплоть до 0 К, однако диэлектрическая проницаемость и теплоемкость имеют максимум при температуре T_m . Если величина J_0 больше критической, возможно возникновение дальнего порядка в результате фазового перехода в неоднородную сегнетоэлектрическую фазу при $T_c < T_m$.

В $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ параметр взаимодействия J_0 , по-видимому, меньше критического, и перехода в сегнетоэлектрическую фазу с появлением макроскопического параметра порядка (поляризации) не происходит. Соответственно нет и классических аномалий теплоемкости. Однако наличие параметра $\langle P^2 \rangle \neq 0$ и его изменение с температурой приводят к появлению дополнительного вклада в свободную энергию и теплоемкость. Характер температурных зависимостей теплоемкости определялся

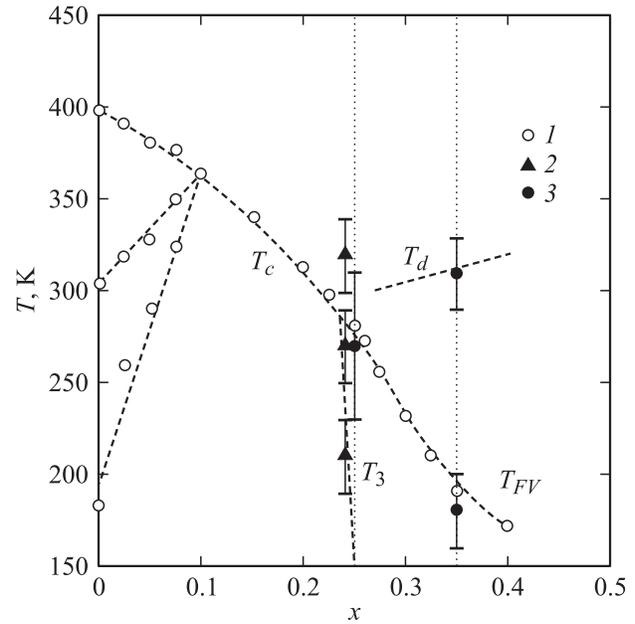


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. 1 — результаты диэлектрических исследований [6,12], 2 — результаты калориметрических исследований $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{0.76}Zr_{0.24}O_3$ [14], 3 — данные настоящих исследований.

с помощью численных расчетов [17] для различных значений параметров модели [2]. При этом установлено, что даже в отсутствие фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу теплоемкость имеет широкую аномалию с максимумом при T_m .

В случае $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{0.76}Zr_{0.24}O_3$ величина J_0 превышает критическое значение, и здесь помимо аномалий диэлектрической проницаемости и теплоемкости при $T_m \approx 270$ К наблюдаются возникновение дальнего порядка и фазовый переход в неоднородную сегнетоэлектрическую фазу при $T_3 = 210$ К [7,14].

К сожалению, как уже отмечалось, аномальные составляющие теплоемкости довольно малы и неопределенность в них достигает 20–30%, поэтому какой-либо количественной обработки не проводилось.

Таким образом, температуры аномалий теплоемкости, обнаруженных в настоящей работе, на наш взгляд, могут быть соотнесены с температурами T_d , T_m или T_{VF} .

Из полученных данных следует, что фазовая диаграмма температура–состав [6] должна быть дополнена еще одной линией, а именно $T_d(x)$. На рис. 4 суммированы результаты, полученные в [6], в настоящей работе для $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ с $x = 0.25, 0.35$, а также характерные температуры для $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{0.76}Zr_{0.24}O_3$ [14].

При увеличении концентрации циркония выше некоторого критического значения $x_{f-r} \approx 0.25–0.27$ [6] в соединениях $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, на наш взгляд, формируются композиционно неоднородные нанодомены, часть из которых с меньшим содержанием Zr переходит в полярное состояние при температуре Бернса T_d . При этом величина T_d зависит и от конкретного состава

нанообласти, и от ее размеров, т.е. речь должна идти, скорее, о некоей области температур Бернса. Последнее предположение можно считать обоснованным в связи с результатами исследований тонких пленок и нанопорошков BaTiO_3 в [19]. Взаимодействие полярных нанообластей приводит к максимумам в поведении диэлектрической проницаемости и теплоемкости при T_m и последующему переходу в сегнетоэлектрическую фазу при T_3 . При дальнейшем увеличении концентрации циркония взаимодействие между полярными нанообластями уменьшается и перехода в фазу с макроскопической поляризацией не происходит.

Список литературы

- [1] G.A. Samara. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 9, R367 (2003).
- [2] R. Pirc, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **60**, 19, 13 470 (1999).
- [3] W. Kleemann. *J. Non-Cryst. Solids* **307–310**, 66 (2002).
- [4] J. Ravez, A. Simon. *Phys. Stat. Sol. A* **178**, 2, 793 (2000).
- [5] J. Ravez, A. Simon. *J. Solid State Chem.* **162**, 260 (2001).
- [6] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6, 963 (2004).
- [7] J. Ravez, R. von der Muhll, A. Simon, P. Sciau. *J. Mater. Chem.* **9**, 11, 2829 (1999).
- [8] Ph. Sciau, A.M. Castagnos. *Ferroelectrics* **270**, 1, 259 (2002).
- [9] J. Kreisel, P. Bouvier, M. Maglione, B. Dkhil, A. Simon. *Phys. Rev. B* **69**, 9, 092 104 (2004).
- [10] P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez. *Solid State Commun.* **113**, 2, 77 (1999).
- [11] J. Ravez, A. Simon. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 1199 (1997).
- [12] R. Farhi, M.El. Marssi, A. Simon, J. Ravez. *Eur. Phys. J. B* **9**, 4, 599 (1999).
- [13] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флеров, М.В. Горев. Автоматизация calorиметрических установок. Препринт 829Ф. Институт физики СО РАН, Красноярск (2005).
- [14] M.V. Gorev, I.N. Flerov, V.S. Bondarev, Ph. Sciau, J.-M. Sava-riault. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 39, 7143 (2004).
- [15] R. Pantou, C. Dubourdieu, F. Weiss, J. Kreisel, G. Kobernik, W. Haessler. *Material Science in Semiconductor Processing* **5**, 2-3, 237 (2003).
- [16] S. Miao, J. Zhu, X. Zhang, Z.-Y. Cheng. *Phys. Rev. B* **65**, 5, 0522101 (2001).
- [17] М.В. Горев, И.Н. Флёров, В.С. Бондарев, Ф. Сью. *ЖЭТФ* **123**, 3, 599 (2003).
- [18] Y. Moriya, H. Kawaji, T. Tojo, T. Atake. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 20, 205 901 (2003).
- [19] B.A. Strukov, S.T. Davitadze, S.N. Kravchun, S.A. Taraskin, B.M. Goltzman, V.V. Lemanov, S.G. Shulman. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 25, 4331 (2003).