

©1995

## ЭВОЛЮЦИЯ КРУПНОМАСШТАБНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПРИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{BaTiO}_3$ , ДОПИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ВИСМУТОМ

*О.Ю. Коршунов, Н.Н. Крайник, Л.С. Камзина, С.А. Флерова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 10 февраля 1995 г.)

Исследовалось прохождение сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле  $\text{BaTiO}_3$ , допированном  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Приводятся результаты исследования картины малоуглового рассеяния света, оптического изображения кристалла в скрепленных николях, оптического пропускания, диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ . Обнаружено возникновение крупномасштабных регулярных неоднородностей при разрушении устойчивой квадратно-сетчатой доменной структуры, наблюдающейся в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе при температурах ниже  $118^\circ\text{C}$ . Изучены эволюция этих неоднородностей и изменения доменной структуры при последующем переходе в кубическую фазу при температурах выше температуры разрушения крупномасштабных неоднородностей. Предполагается вхождение в матрицу  $\text{BaTiO}_3$  упорядоченных калий-висмутовых комплексов.

Влияние дефектов на процессы прохождения сегнетоэлектрических фазовых переходов и возникновения крупномасштабных неоднородностей изучено недостаточно. Такие исследования необходимы для развития представлений о возникновении неоднородных крупномасштабных структур, существенно влияющих на свойства зарождающихся кристаллических фаз. Ранее было теоретически предсказано [1], что в достаточно чистых кристаллах с небольшими концентрациями дефектов в области фазовых переходов первого рода в некотором интервале температур возможно возникновение гетерофазной структуры с регулярно чередующимися крупномасштабными областями параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз. Это было экспериментально подтверждено для ряда сегнетоэлектриков, в том числе для такого модельного объекта, как  $\text{BaTiO}_3$  [2]. При наличии некоторого разупорядочения в распределении ионов в однотипных кристаллографических положениях в решетке фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние может приобретать перколяционный характер и сопровождаться резкими пиками интенсивности малоуглового рассеяния света вследствие возникновения «бесконечного» кластера появляющейся фазы [3,4].

Для развития представлений о влиянии дефектов на прохождение сегнетоэлектрического фазового перехода представляет интерес исследовать характер и эволюцию возникающих при фазовом переходе крупномасштабных неоднородностей в допированных кристаллах титаната бария.

В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы  $\text{BaTiO}_3$ , допированные 0.3 mol.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , выращенные из раствора в расплаве  $\text{KF}$ , имеющие температуру максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$   $T_m = 140^\circ\text{C}$ , обладающие устойчивой доменной структурой с регулярным квадратно-сетчатым мотивом, воспроизводимым после многократных перегревов выше температуры Кюри [5]. Кристаллы выращивались методом спонтанной кристаллизации с использованием барийтитанилоксалата марки «ОСЧ» и  $\text{KF}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  марки «ЧДА». Содержание  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в кристаллах было оценено с помощью химического и спектрального анализов. Доменная сетка в плоскости (001) была ориентирована по направлениям [100] и [010], каждая ячейка сетки образована однотипной комбинацией *a*- и *c*-доменов с преимущественным содержанием *s*-доменов. Эта стабильная доменная структура сходна с доменной структурой номинально чистых кристаллов  $\text{BaTiO}_3$ , подвергнутых деформации кручения [6], что позволяет предполагать возникновение при допировании воспроизводимого характера механических напряжений, стабилизирующих подобную доменную структуру. Возможные причины воспроизводимости напряжений будут обсуждены далее.

Для изучения процессов возникновения и эволюции крупномасштабных неоднородностей при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$ , допированных  $\text{Bi}^{3+}$ , проводились исследования малоуглового рассеяния света в видимой области спектра. Картина рассеяния дает возможность получать информацию о размерах рассеивателей, их форме и ориентации относительно кристаллографических направлений. В интервале температур 20–170°C были измерены температурные зависимости интенсивности света, проходящего через кристалл. При различных температурах вид кристалла контролировался в поляризационном микроскопе в скрещенных николях (увеличение 1:400, разрешение составляло 3  $\mu\text{m}$ ). Кроме того, регистрировалось изменение картины рассеянного света, прошедшего через кристалл (в телесном угле 3°), при изменении температуры. Измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  при частотах  $10^3$ – $10^6$  Hz.

Диэлектрические и оптические измерения проводились одновременно в режиме нагревания образца. При оптических измерениях поляризация света ориентировалась вдоль кристаллографического направления [110], естественная огранка кристалла соответствовала направлениям типа {100}. Блок-схема измерительной установки представлена на рис. 1.

Типичные температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ ,  $\text{tg } \delta(T)$  на некоторых частотах, а также оптического пропускания  $I(T)$  представлены на рис. 2, 3. На кривых  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  при одной и той же температуре  $T_1 = 118^\circ\text{C}$  наблюдались максимумы; кроме того, при температуре  $T_2 = 140^\circ\text{C}$  наблюдался основной максимум  $\varepsilon(T)$ , а соответствующий ему максимум  $\text{tg } \delta(T)$  наблюдался ниже  $T_2$ .

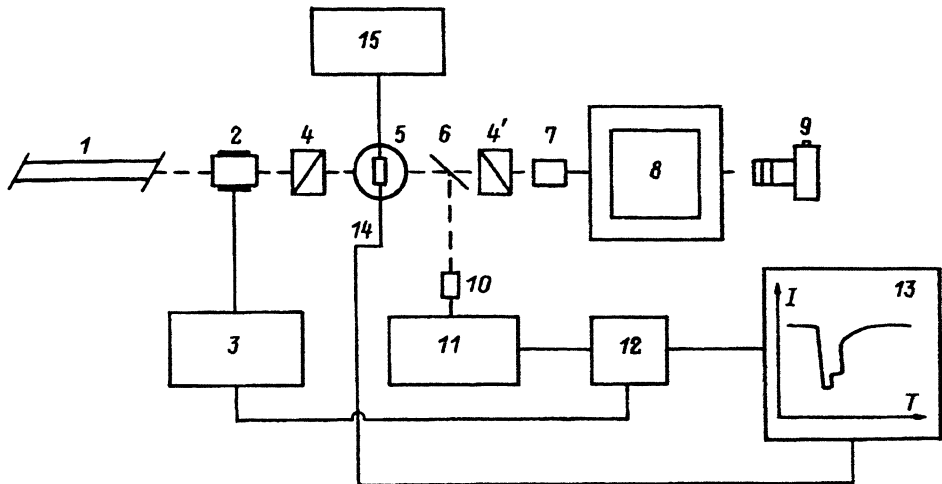


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки.

1 — гелий-неоновый лазер ЛГ-79 ( $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ ), 2 — электрооптический модулятор МЛ-3, 3 — генератор звуковых частот, 4, 4' — поляризаторы, 5 — кристалл в кристате, 6 — полупрозрачная пластинка, 7 — видеокамера, 8 — телевизор, 9 — фотоаппарат, 10 — фотодиод, 11 — селективный усилитель, 12 — синхронный детектор, 13 — двухкоординатный самописец, 14 — термопара медь-константан, 15 — мост для проведения диэлектрических измерений.

Как видно из рис. 2, температуры обоих максимумов  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  практически не зависят от частоты измерений. При охлаждении кристалла значения  $T_1$  были на  $\sim 2^\circ$  ниже, чем при нагревании, что указывало на наличие температурного гистерезиса. Величины значений  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  в максимумах зависят от числа циклов изменения температуры и интервала времени между этими циклами. Это, по-видимому, свидетельствует об изменении состояния дефектов, захватывающих носители заряда, участвующие в проводимости, что приводит к изменениям степени закрепления дефектами слабо связанных участков доменных границ, движение которых вносит вклад в диэлектрическую проницаемость.

В области  $T_1 = 118^\circ\text{C}$  наблюдается скачкообразное падение величины пропускания  $I(T)$  (рис. 3), завершающееся при  $T = 118.5^\circ\text{C}$ , затем пропускание практически не изменяется до  $120^\circ\text{C}$ , при  $120^\circ\text{C}$  виден скачкообразный рост, происходящий обычно в два этапа. При температуре больше  $121^\circ\text{C}$  скорость роста  $I(T)$  плавно замедляется, и при  $T_2 = 140^\circ\text{C}$  наблюдается насыщение  $I(T)$ , и пропускание перестает заметно меняться с ростом температуры.

Согласно нашим данным по рассеянию света, при температурах от комнатной до  $T_1$  реализуется практически неизменная совокупность оптических неоднородностей, вызывающих появление квазинепрерывной крестообразной, ориентированной по двум взаимно перпендикулярным направлениям типа  $\langle 100 \rangle$  картины рассеяния стандартного вида. При температуре  $T_1$  одновременно со скачкообразным уменьшением пропускания и низкотемпературными максимумами  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  скачком изменяется картина распределения интенсивности рассеянного света: центральный световой пучок размывается в веретенообразную фигуру рассеяния с осью вдоль  $[010]$ . На рис. 4, а представ-

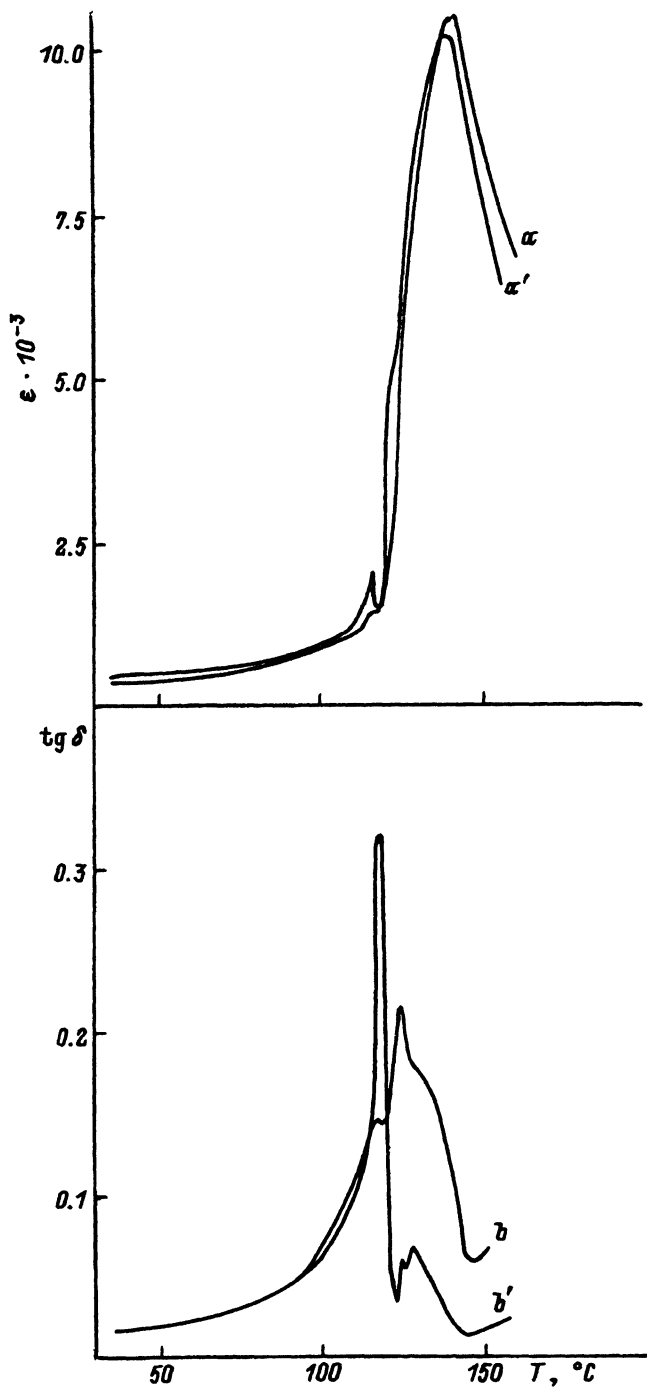


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $a, a'$ ) и  $\text{tg } \delta$  ( $b, b'$ ) при частотах измерительного поля 45 ( $a, b$ ) и 1250 kHz ( $a', b'$ ).

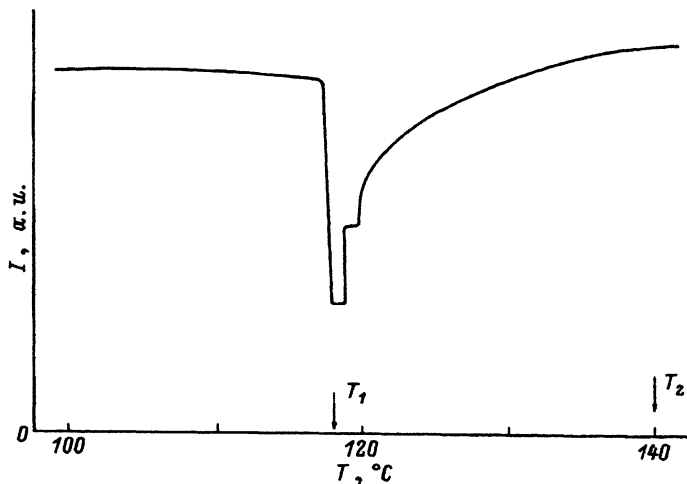
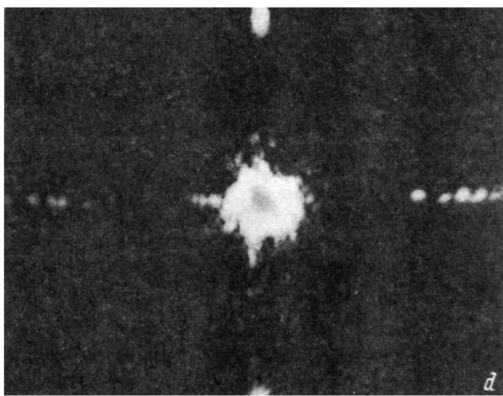
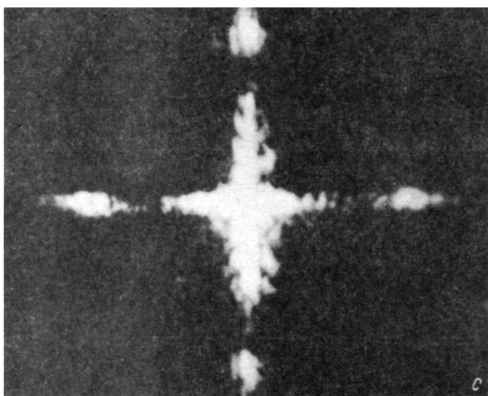
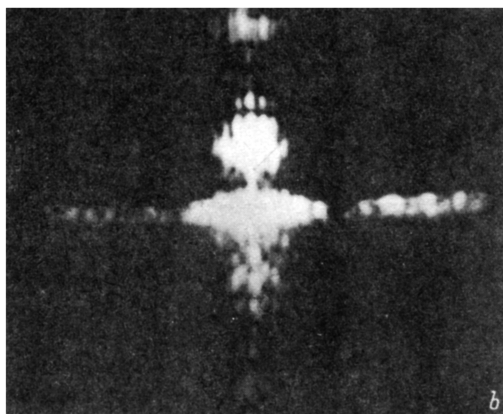
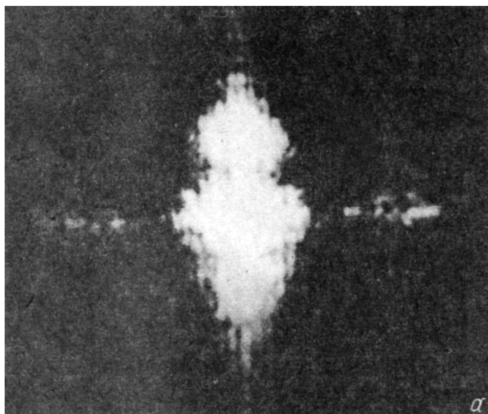


Рис. 3. Температурная зависимость оптического пропускания, снятая при нагревании образца.

лена картина рассеяния при температуре на  $0.3^\circ\text{C}$  выше  $T_1$ . Соответствующее этой картине изображение кристалла в скрещенных николях схематически показано на рис. 5. Видна регулярная «ковровая» структура с границами, ориентированными вдоль  $[100]$  и  $[110]$ , соответствующая сосуществованию крупномасштабных областей низкотемпературной структуры с областями высокотемпературной полосчатой доменной структуры. Размеры неоднородностей, вызывающих рассеяние, достигают  $200\ \mu\text{m}$ . Полосы в этой многослойной структуре имеют различную ширину и ориентированы в направлениях типа  $\langle 100 \rangle$ . При этом не наблюдалось объемных областей, которые оставались бы темными при изменении угла поворота николей относительно кристалла, т.е. в пределах чувствительности не было обнаружено возникновения заметных объемов кубической фазы (однако из-за сложного характера наблюдаемой доменной структуры нельзя исключить возможного возникновения тонких слоев этой фазы).

При температуре  $T_1 + 1.4^\circ\text{C}$  на картине рассеяния света видны деление веретенообразной фигуры вдоль направления  $[010]$  и уменьшение размеров и интенсивности ее центральной части, что указывает на начавшееся скачкообразное измельчение крупномасштабных неоднородностей (рис. 4, b). Структура этого типа сохранялась до  $T_1 + 2.6$ .

При  $T_1 + 2.6$  наблюдался скачок  $\varepsilon(T)$  вверх и постепенно восстанавливалась картина рассеяния света в виде креста (рис. 4, c). В температурном интервале между  $T_1 + 2.6$  и  $T_2$  в скрещенных николях четко была видна высокотемпературная слоистая полосчатая доменная структура с полосами различной ширины, ориентированными вдоль направлений типа  $\langle 100 \rangle$ , наблюдавшаяся ранее в  $[\delta]$ . В этом температурном интервале ширина полос уменьшалась при нагревании, причем в первую очередь измельчались более широкие полосы. Постепенному росту пропускания соответствовало уменьшение размеров рассеивателей, интенсивность крестообразной картины постепенно падала, начиная с малых углов к большим (рис. 4, d). Измельчение доменной структуры происходило постепенно, при  $T_2 = 140^\circ\text{C}$  картина рассе-



**Рис. 4.** Эволюция картины рассеянного света в телесном угле  $3^\circ$  при изменении температуры.

$a - T_1 + 0.3^\circ\text{C}$  ( $T_1 = 118^\circ\text{C}$ ),  $b - T_1 + 1.4^\circ\text{C}$ ,  
 $c - T_1 + 2.6^\circ\text{C}$ ,  $d - T = 123^\circ\text{C}$ ,  $e -$  выше  $T_2$  ( $T_2 = 140^\circ\text{C}$ ).

яния переходит в картину с центральным пятном, соответствующим проходящему через кристалл лазерному лучу (рис. 4,е). Изображение кристалла в скрещенных николях чернело. Выше  $T_2$ , по данным рассеяния света, неоднородности практически не наблюдались.

Таким образом, выше  $T_2$  возникает кубическая параэлектрическая фаза. Константа Кюри-Вейсса, определенная из зависимости  $\epsilon(T)$ , составляет  $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ , температура Кюри-Вейсса  $T_0$  равна  $137^\circ\text{C}$ . По совокупности полученных данных, в частности об отсутствии заметного сдвига  $T_2$  при изменении частоты измерения, можно сделать вывод о том, что  $T_2$  является температурой Кюри слабо размытого фазового перехода.

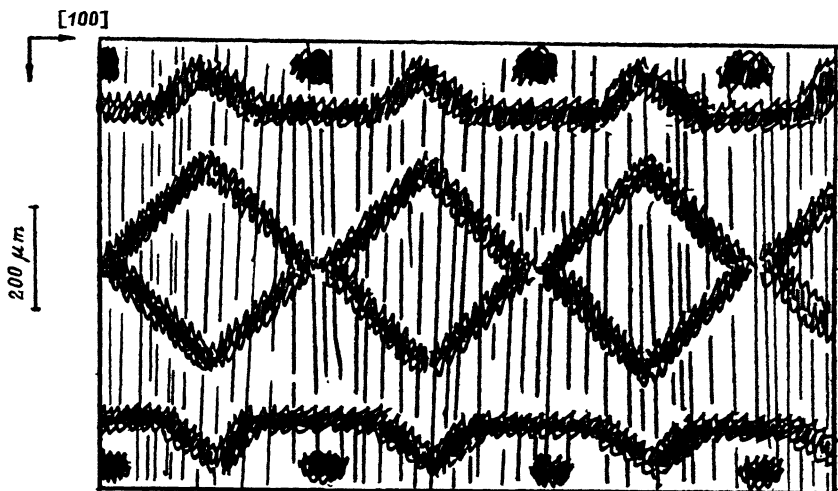


Рис. 5. Изображение кристалла в скрещенных николях при температуре  $T_1 + 0.3^\circ\text{C}$ .

Обсудим возможные причины обнаруженного повышения температуры Кюри  $\text{BaTiO}_3$  при допировании  $\text{Bi}^{3+}$ . В литературе имеются противоречивые сведения об изменении  $T_c$  при введении  $\text{Bi}^{3+}$ . В [7] было впервые обнаружено понижение  $T_c$  керамики  $\text{BaTiO}_3$  при введении  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ . В [8] утверждается, что в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$ , выращенных из раствора в расплаве  $\text{BaCl}_2$ , также наблюдается повышение  $T_c$  при введении  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В ряде работ наблюдалось повышение  $T_2$  при введении  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в матрицу  $\text{BaTiO}_3$ , выращенного по методу Реме́йки из раствора в расплаве  $\text{KF}$  [6,8]. Такое повышение  $T_c$  позволяет предполагать вхождение в решетку исследуемых нами кристаллов при их росте из раствора в расплаве  $\text{KF}$  не только ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , но также и ионов  $\text{K}^+$ , обеспечивающее электронейтральность решетки. При замещении ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  положений типа А в соединении  $\text{ABO}_3$  со структурой перовскита могут образовываться твердые растворы  $\text{BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Как известно [9], калий-висмутовый титанат имеет температуру Кюри  $380^\circ\text{C}$ , ниже  $300^\circ\text{C}$  он является тетрагональным сегнетоэлектриком [10,11]. Таким образом, при вхождении калий-висмутового титаната в решетку  $\text{BaTiO}_3$   $T_c$  может повышаться. Однако содержание в наших кристаллах  $0.3 \text{ mol.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$  может соответствовать средней концентрации калий-висмутового титаната не более  $1.2 \text{ mol.}\%$ . При равномерном распределении различных ионов в положениях типа А это может приводить к повышению  $T_c$  примерно на  $3^\circ$  при предположении линейной концентрационной зависимости  $T_c$ .

Наблюдаемое повышение  $T_c$  на  $20^\circ$  не может быть объяснено равномерным распределением различных ионов, а свидетельствует о возникновении в процессе роста кристалла неоднородностей в распределении  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  в объеме кристалла. Наиболее предпочтительным объяснением подобного повышения  $T_c$  является, по-видимому, предположение о вхождении в решетку  $\text{BaTiO}_3$  комплексов, образуемых ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , локализованных в соседних положениях А вдоль направлений типа  $\langle 100 \rangle$ , т.е. на минимальном расстоянии порядка периода элементарной ячейки. Эти комплексы в остальных ближайших

положениях типа А окружены ионами  $Va^{2+}$ . Образование комплексов такого типа является преимущественным как по электростатической энергии благодаря минимальному расстоянию вдоль  $\langle 100 \rangle$  между  $Bi^{3+}$  и  $K^+$ , так и по упругой энергии при учете упругого взаимодействия с ионами кислорода для различных расположений  $Bi^{3+}$  относительно  $K^+$  в элементарной ячейке. Подобные комплексы обладают большими электрическими дипольными моментами за счет различия зарядов  $Bi^{3+}$  и  $K^+$  в ближайших положениях А. Упорядоченное, например слоистое, расположение в матрице  $BaTiO_3$  подобных комплексов, возникающее при росте кристалла, может по-видимому, существенно повышать температуру Кюри кристалла благодаря взаимодействию таких комплексов с матрицей и между собой. При малых концентрациях таких комплексов в локальных объемах кристалла могут оставаться области практически недопированного  $BaTiO_3$  с более низкими температурами Кюри. Можно предположить, что при достижении температуры фазовых переходов в этих локальных областях практически чистого  $BaTiO_3$  инициируются изменения распределения механических напряжений за счет локального уменьшения спонтанной деформации. Эти изменения напряжений могут приводить к неустойчивости низкотемпературной сетчатой доменной структуры и вызывать наблюдаемое воспроизводимое скачкообразное ее разрушение. Возникновение и эволюция крупномасштабных неоднородностей в процессе разрушения низкотемпературной структуры и возникновение другой доменной структуры, предсказанное в [11] для фазовых переходов первого рода при учете влияния механических напряжений, согласуются с выдвигаемым нами предположением о скачкообразном включении изменений распределения механических напряжений в объеме кристалла как о причине наблюдаемой эволюции крупномасштабных неоднородностей.

Сходство воспроизводимой доменной структуры в исследуемых кристаллах с доменной структурой недопированных кристаллов  $BaTiO_3$ , подвергнутых кручению [8], и обнаруженное возникновение крупномасштабных неоднородностей, возможное в достаточно упорядоченных структурах, свидетельствуют в пользу предположения об упорядоченном вхождении в матрицу  $BaTiO_3$  калий-висмутовых комплексов, вызывающем воспроизводимое распределение механических напряжений. В исследуемом кристалле не обнаружено возникновения протекательных процессов, характеризующихся плавной угловой зависимостью интенсивности малоуглового рассеяния света в процессе прохождения фазового перехода. Возможно, это свидетельствует в пользу упорядоченного вхождения примесей в решетку  $BaTiO_3$ .

Природа состояния, возникающего в интервале температур  $T_1-T_2$ , нуждается в дальнейшем исследовании. Представляют интерес исследования системы твердых растворов титаната бария с калий-висмутовым титанатом, а также дальнейшие исследования возможных формирований различных комплексов при допировании титаната бария и их влияния на процесс фазового перехода.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность О.Е.Квятковскому за плодотворное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-14156).



## Список литературы

- [1] Корженевский А.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 1069 (1984).
- [2] Кругляков С.Б., Петров А.А., Анистратов А.Т. ФТТ **30**, 8, 2505 (1988).
- [3] Корженевский А.Л. ФТТ **29**, 9, 2754 (1987).
- [4] Камзина Л.С., Корженевский А.Л. Письма в ЖЭТФ **50**, 3, 146 (1989).
- [5] Синяков Е.В., Дудник Е.Ф., Флерова С.А. Кристаллография **16**, 4, 788 (1971).
- [6] Флерова С.А., Самченко Ю.И., Горбенко В.М. ФТТ **23**, 9, 2775 (1981).
- [7] Сканави Г.И., Ксендзов Я.М., Тригубенко В.А., Прохвятилов В.В. ЖЭТФ **33**, 320 (1957).
- [8] Кудзин А.Ю. Автореф. докт. дисс. Воронеж (1978).
- [9] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. ФТТ **2**, 11, 2982 (1960).
- [10] Иванова В.В., Капышев А.Г., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. Изв. АН СССР. Сер. физ. **26**, 3, 354 (1962).
- [11] Пронин И.П., Парфенова Н.Р., Зайцева Н.В., Исупов В.А., Смоленский Г.А. ФТТ **24**, 6, 1860 (1982).