

Исследование теплового расширения твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$

© М.В. Горев^{*,**}, И.Н. Флёров^{*,**}, Ph. Sciau^{***}, S. Guillemet-Fritsch^{****}

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

** Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*** CEMES-CNRS, Universite de Toulouse, Toulouse, France

**** CIRIMAT CNRS/UPS/INPT, Universite de Toulouse, Toulouse, France

E-mail: gorev@iph.krasn.ru, flerov@iph.krasn.ru, sciau@cemes.fr

(Поступила в Редакцию 10 июня 2008 г.)

Выполнены исследования деформации и коэффициента теплового расширения керамических образцов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ с $x = 0, 0.026, 0.036, 0.054$ в температурном диапазоне 120–700 К. На основе анализа полученных данных уточнена фазовая диаграмма температура–состав и рассчитаны зависимости поляризации от температуры. Результаты обсуждаются совместно с данными диэлектрических измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00069) и гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-1011.2008.2).

PACS: 64.70.-p, 65.40.De, 77.84.Dy

1. Введение

Титанат бария BaTiO_3 является одним из наиболее изученных и широко используемых материалов. В области комнатных температур он является сегнетоэлектриком с большой диэлектрической проницаемостью, а при нагреве выше температуры Кюри $T_C \approx 400$ К претерпевает фазовый переход в параэлектрическую кубическую фазу $Pm\bar{3}m$. Для модификации электрических свойств BaTiO_3 используется катионное допирование как по положениям A , так и по положениям B решетки перовскита [1–5].

Изовалентное допирование по положениям B обычно применяется для изменения температуры T_C и более низких температур фазовых переходов из тетрагональной в орторомбическую фазу (T_1) и из орторомбической в ромбоэдрическую фазу (T_2). Так, допирование несегнетоактивными ионами Zr^{4+} и Sn^{4+} приводит к линейному уменьшению температуры T_C и возрастанию температур T_1 и T_2 [4,6]. При увеличении концентрации допирующего иона во многих таких системах наблюдаются сначала выклинивание тетрагональной и орторомбической фаз, а затем кроссовер от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному [6]. Изовалентное допирование не влияет существенным образом на состояние зарядов и не приводит к возникновению случайных электрических полей. Однако размер иона Zr^{4+} на ~ 20% больше размера иона Ti^{4+} в шестикординированном окружении; такое замещение должно приводить к образованию случайных упругих полей и,

вероятно, должно быть ответственным за возникновение релаксорных свойств в $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $x > 0.25$ [6].

Гетеровалентное замещение Ba^{2+} трехвалентным висмутом практически не влияет на температуру T_C до концентрации ~ 10%, однако аномалии диэлектрической проницаемости при T_1 и T_2 при 2% висмута сливаются в одну аномалию, которая возникает внутри сегнетоэлектрического состояния и характеризуется существенной частотной дисперсией [7]. Считается, что именно разница валентностей Ba^{2+} и Bi^{3+} ответственна за образование случайных электрических полей, разрушение сегнетоэлектрического порядка и возникновение релаксорного состояния при больших концентрациях Bi .

В противоположность висмуту добавка трехвалентного лантана вызывает быстрое понижение температур T_C , T_1 и T_2 [8,9]. При гетеровалентном замещении бария компенсация заряда может осуществляться или за счет образования вакансий по барию, как в случае добавок висмута (формула соединений $\text{Ba}_{1-x}\square_{x/3}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$) [7], или за счет образования вакансий по титану, как в случае добавок лантана (формула соединений $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$) [9]. В последнем случае допирование приводит к изменениям в сегнетоактивных положениях B решетки, как и в случае допирования цирконием, и, следовательно, к существенному изменению температур сегнетоэлектрических фазовых переходов. При концентрации $\text{La} \sim 4\text{--}10\%$ наблюдаются релаксорные явления, которые связывают с образованием кластеров La^{3+} и вакансий по Ti и возникновением сильных случайных электрических полей, разрушающих однородное сегнетоэлектрическое состояние [9].

Многие аспекты происходящих в этих материалах явлений остаются неясными до сих пор и требуют дополнительных исследований. Тепловое расширение является одним из основных свойств, которое связано со многими важными свойствами материалов (сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими). Кроме того, в титанате бария и его производных первичным параметром порядка является поляризация, вызванная смещением ионов, и фазовые переходы можно фиксировать при измерениях теплового расширения, поскольку макроскопическая деформация связана с микроскопической деформацией решетки. Знание теплового расширения необходимо как при создании различных технологических устройств, так и для выяснения физической природы явлений, происходящих в твердых растворах, в частности, кроссовера от обычного сегнетоэлектрического поведения к релаксорному.

В этой работе проведены исследования теплового расширения керамических образцов $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ с $x = 0, 0.026, 0.036, 0.054$ с целью уточнения фазовой диаграммы температура–состав. Кроме того, мы попытались определить поведение среднеквадратичной поляризации и его трансформацию при изменении концентрации лантана из данных по тепловому расширению, поскольку прямое определение поляризации традиционными методами на керамических материалах часто затруднительно.

2. Образцы и методы измерений

Соединения $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ с $x = 0, 0.026, 0.036$ и 0.054 были приготовлены по методике, описанной в [10,11], из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiCl_3$ и $LaCl_3 \cdot 7H_2O$. В водный раствор исходных реактивов добавлялся раствор щавелевой кислоты в этаноле. Реакция проводилась в течение 2 h, после чего выпавший осадок отделялся на центрифуге. Для получения оксидов промежуточные соединения в течение 4 h подвергались гидролизу при $850^\circ C$. Образцы в виде таблеток диаметром 6 mm и толщиной 2–4 mm были приготовлены прессованием при 250 MPa порошков с добавлением органической связки [10].

Химический состав образцов и их структура определялись с помощью плазменного спектрометра (ICP AES Thermo-Optec ARL 3580) и рентгенодифракционного анализа (дифрактометр SEIFERT XRD-3003-TT,

CuK_α -излучение, $\lambda = 0.15418$ nm). Результаты представлены в таблице. Чистый $BaTiO_3$, полученный совместным осаждением при комантной температуре, является тетрагональным, тогда как соединения, допированные La^{3+} ($x \geq 0.026$), имеют кубическую структуру.

Измерения теплового расширения проводились на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 120–700 K в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 K/min. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленного кварца и корунда.

Для различных образцов одного и того же состава (см. таблицу) проводилось несколько серий измерений. Результаты, как правило, совпадали с точностью до ошибки измерений.

3. Результаты и обсуждение

3.1. $BaTiO_3$. Результаты исследований деформации ($\Delta L/L(T)$) и коэффициента теплового расширения ($\alpha(T)$) для керамического образца чистого $BaTiO_3$ представлены на рис. 1. Аномалии $\alpha(T)$, связанные с фазовыми переходами $Pm3m \rightarrow P4mm \rightarrow C2mm \rightarrow R3m$, обнаружены при температурах $T_C = 401.8$ K, $T_1 = 299.5$ K, $T_2 = 216.1$ K. Аномалии при T_1 и T_2 расщеплены, что может быть связано с неоднородностью и керамической природой образца. Полученные значения коэффициента теплового расширения хорошо согласуются с данными [12,13], особенно в области выше температуры перехода между кубической и тетрагональной фазами.

Из термодинамической теории фазовых переходов следует, что деформация в $BaTiO_3$ в основном определяется квадратом поляризации

$$\frac{\Delta L}{L} = \int \alpha_L(T) dT + (Q_{11} + 2Q_{12}) \langle P^2 \rangle, \quad (1)$$

где $\alpha_L(T)$ — коэффициент теплового расширения решетки (не аномальный), Q_{11} и Q_{12} — электрострикционные коэффициенты, и может быть использована для оценки как спонтанной макроскопической поляризации сегнетоэлектриков, так и динамической поляризации в сегнетоэлектриках-релаксорах. Эта зависимость часто используется и для определения температуры Бернса T_d [12,14–16].

Для выделения аномального вклада в деформацию ($Q_{11} + 2Q_{12}) \langle P^2 \rangle$ и определения поляризации P необходимы корректное описание неаномального вклада в деформацию и коэффициент теплового расширения $\alpha_L(T)$. Мы выполнили оценку среднеквадратичной поляризации, используя три метода аппроксимации „решеточной“ деформации и выделения аномального вклада. Результаты представлены на рис. 2. Здесь же приведены данные [17], полученные в тетрагональной фазе на кристалле из петель диэлектрического гистерезиса, и оценка поляризации из данных по теплоемкости пленки $BaTiO_3$ толщиной 100 nm [18]. При вычислении поля-

Параметры образцов

x	Формула соединения	Плотность, %	Структура при 300 K
0	$BaTiO_3$	95.5	Тетрагональная
0.026	$Ba_{0.974}La_{0.026}Ti_{0.993}O_3$	90.0	Кубическая
0.036	$Ba_{0.964}La_{0.036}Ti_{0.991}O_3$	90.7	« «
0.054	$Ba_{0.946}La_{0.054}Ti_{0.986}O_3$	92.1	« «

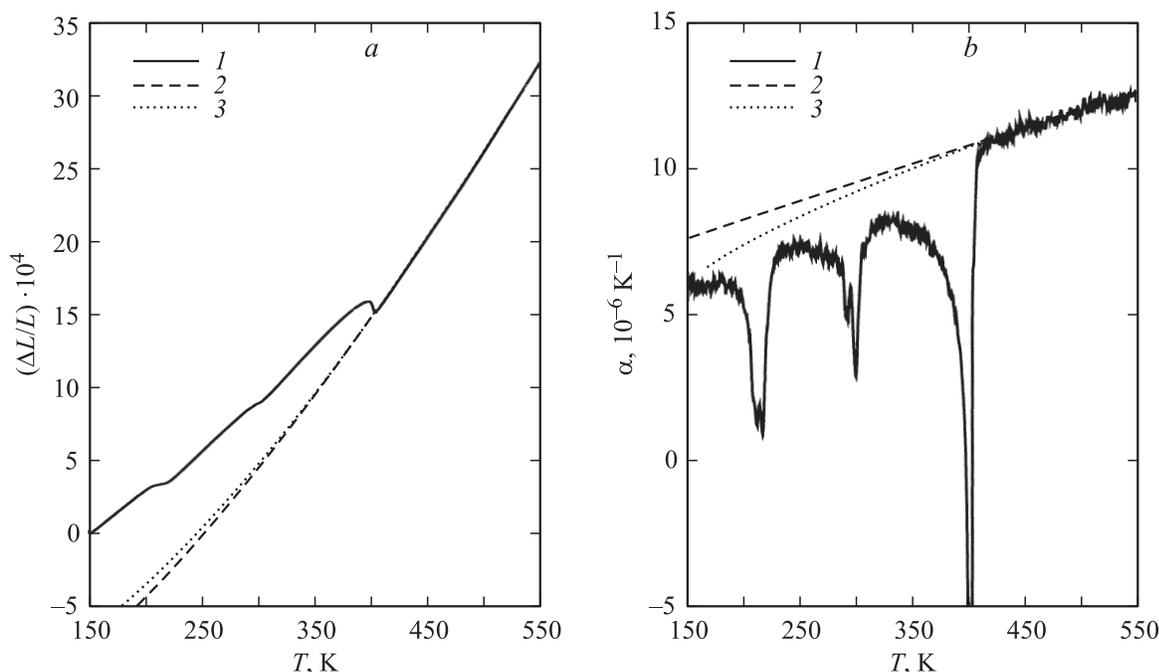


Рис. 1. Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (б) BaTiO_3 . 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимация неаномального вклада на основе уравнения (3); 3 — аппроксимация на основе уравнения (4).

ризации предполагалось, что значения электрострикционных постоянных Q_{11} и Q_{12} [19,20] не зависят от температуры.

В первом случае использовался традиционный подход [14–16], при котором удлинение $\Delta L/L(T)$ при высоких температурах аппроксимируется линейной зависимостью

$$\Delta L/L(T) = a + bT, \quad (2)$$

и считается, что температура отклонения от этой зависимости соответствует температуре Бернса T_d , при

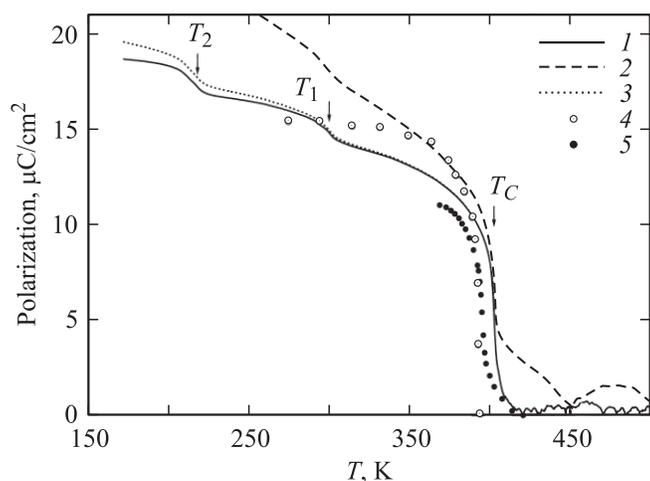


Рис. 2. Температурные зависимости поляризации BaTiO_3 , полученные при аппроксимации деформации на основе различных уравнений. 1 — (4), 2 — (3), 3 — линейная зависимость (2). 4 — данные [18], 5 — [17].

которой в образце начинают возникать полярные нанодомены. Однако определенные таким образом величины T_d , аномального вклада в деформацию и среднеквадратичной поляризации бывают, как правило, завышены и зависят от температурного диапазона, в котором осуществляется аппроксимация [12]. Кроме того, даже в соединениях, в которых полярная фаза в принципе невозможна, температурная зависимость $\Delta L/L(T)$ явно нелинейная, следовательно, коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ не является постоянным. При температурах $T > T_C$ в случае BaTiO_3 деформация плохо описывается линейной зависимостью, а среднеквадратичная поляризация явно завышается при удалении от T_C в низкотемпературную область (рис. 2, кривая 3).

Согласно теории теплового расширения Грюнаизена, коэффициент теплового расширения выше температуры Дебая хотя и слабо, но зависит от температуры, что приводит к нелинейности деформации. Кроме того, при высоких температурах существуют дополнительные вклады в деформацию, обусловленные термостимулируемыми дефектами, о чем свидетельствует и высокотемпературное поведение коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$. При высоких температурах $\alpha(T)$ в титанате бария практически линейно зависит от температуры [12]

$$\alpha(T) = a + bT. \quad (3)$$

Учет этих вкладов значительно улучшает аппроксимацию температурной зависимости $\alpha(T)$ и деформации при $T > T_C$ и понижает значение поляризации в низкотемпературной области (рис. 2, кривая 2). Однако и такой подход не является корректным. При уменьшении

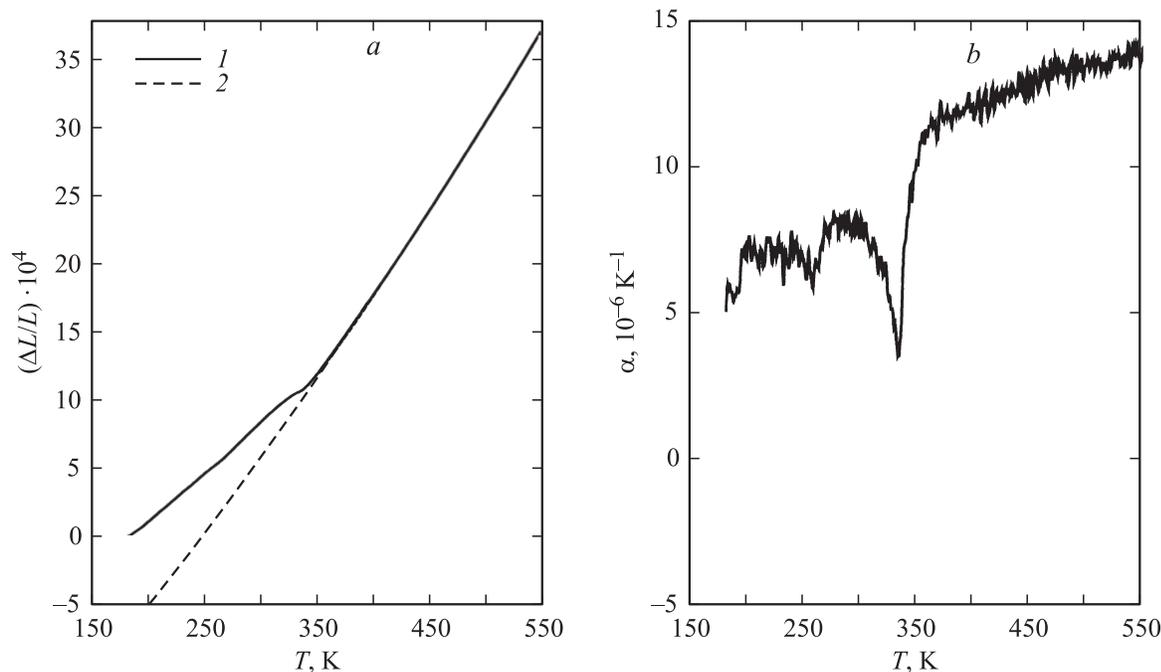


Рис. 3. Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (б) для $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ при $x = 0.026$. 1, 2 — то же, что на рис. 1.

температуры коэффициент теплового расширения должен стремиться к нулю и для оценки поляризации в низкотемпературной области ($T < T_C < \Theta_D$) необходимо учитывать связь теплового расширения и теплоемкости и ее температурную зависимость, хотя бы в рамках модели Дебая.

Поскольку коэффициент теплового расширения в кубической фазе ($T > T_C \approx \Theta_D$) слабо зависит от температуры и определить температуру Дебая из аппроксимации экспериментальных данных практически невозможно, мы воспользовались усредненным значением $\Theta_D \approx 432$ К [21]. Данные обрабатывались зависимостью

$$\alpha(T) = aT + bC_D(T), \quad (4)$$

где a, b — подгоночные параметры,

$$C_D(T) = 9R \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} t^4 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) - 1)^2} dt$$

$$= 3R \left[4D_3(x_D) - \frac{3x_D}{\exp(x_D) - 1} \right], \quad (5)$$

$x_D = \Theta_D/T$, $D_3(x_D)$ — функция Дебая третьего порядка. Результаты обработки экспериментальных данных в рамках уравнения (5) для BaTiO_3 показаны на рис. 1 (кривая 3), а результаты вычисления поляризации из соотношения (1) — на рис. 2 (кривая 1). На наш взгляд, такой метод выделения аномального вклада в деформацию и определения поляризации является более корректным.

В дальнейшем для всех твердых растворов выделение аномального вклада в деформацию и коэффициент теплового расширения и расчет поляризации выполнялись на основе такого подхода.

3.2. Твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$. Результаты исследования твердых растворов представлены на рис. 3–5. Аномалия $\alpha(T)$ при T_C в результате увеличения концентрации лантана становится все меньше, но остается достаточно острой и легко фиксируется при $x = 0.026$ и 0.036 . Предпереходные явления выше T_C выражены более ярко, что свидетельствует о структурной неоднородности и распределении температур перехода по объему образцов. Аномалии при T_1 и T_2 уменьшаются и размываются значительно быстрее. Уже при $x = 0.036$ они практически сливаются и превращаются в плечо на низкотемпературном участке аномалии при T_C . Появление в кубической фазе аномальной составляющей в $\alpha(T)$ для всех составов наблюдается примерно при одной температуре $T_d \approx 400$ – 420 К.

Поведение аномальной составляющей коэффициента теплового расширения α коррелирует с поведением диэлектрической проницаемости ε [8,9].

3.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 6, где помимо данных, полученных из теплового расширения, показаны результаты исследований диэлектрических свойств [8,9]. В изученном диапазоне концентраций данные для T_C и T_1 хорошо совпадают. Однако в отличие от [8] мы не обнаружили явного возрастания T_2 с концентрацией и выклинивания фазы $C2mm$.

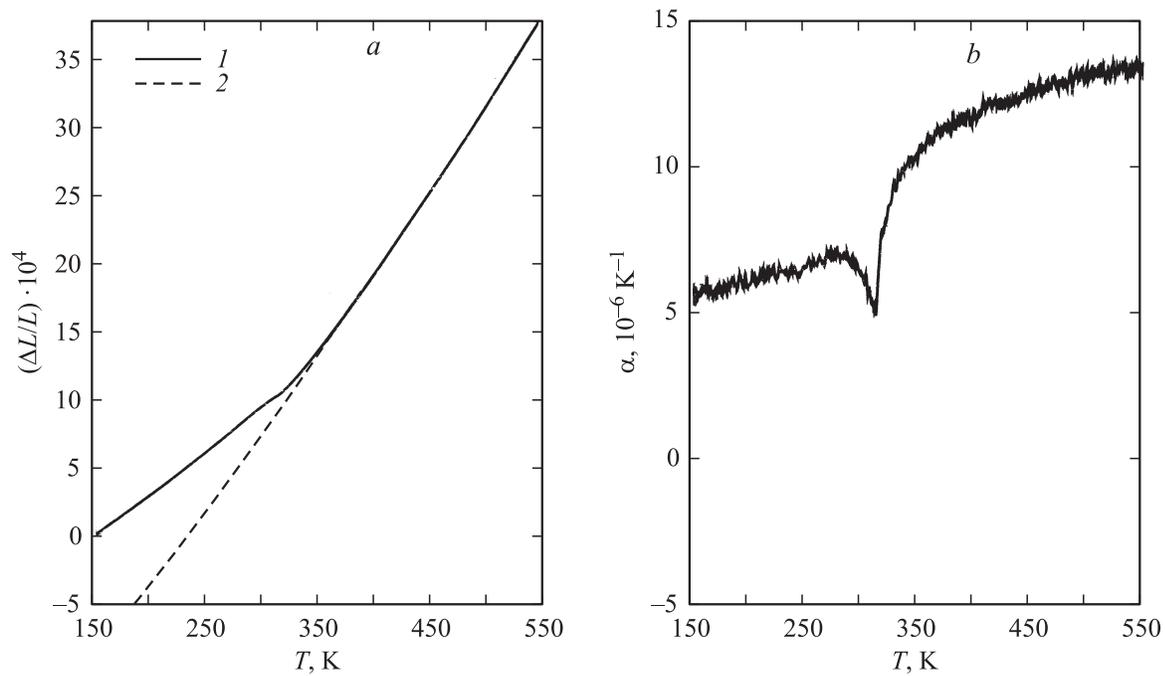


Рис. 4. Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (b) для $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ при $x = 0.036$. 1, 2 — то же, что на рис. 1.

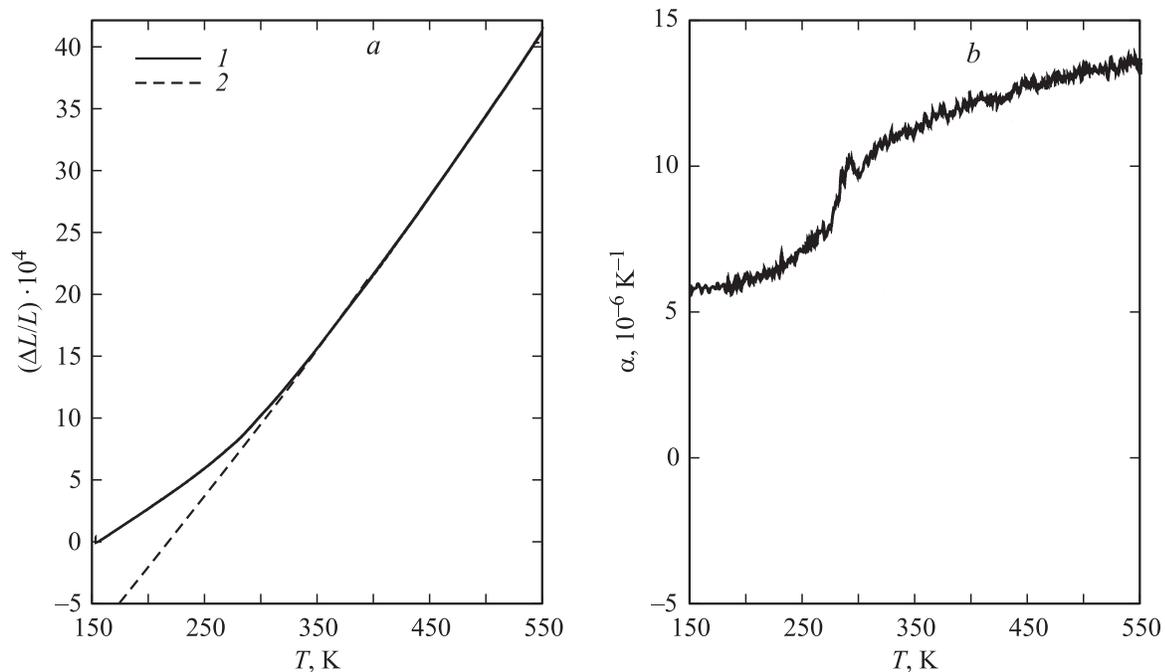


Рис. 5. Температурные зависимости деформации (а) и коэффициента теплового расширения (b) для $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ при $x = 0.054$. 1, 2 — то же, что на рис. 1.

Как уже отмечалось в разделе 1, фазовые диаграммы твердых растворов, основанных на замещении бария трехвалентным лантаном и трехвалентным висмутом, сильно различаются. Это обстоятельство может быть обусловлено различием механизмов компенсации заряда. В случае добавок висмута компенсация осуще-

ствляется за счет образования вакансий по барью, что приводит к формуле соединений $\text{Ba}_{1-x}\square_{x/3}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ [6]. При замещении бария лантаном, как показано на основе расчетов энергии решетки, компенсация заряда осуществляется за счет образования вакансий по титану (формула соединений $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\square_{x/4}\text{O}_3$) [9,22]. В по-

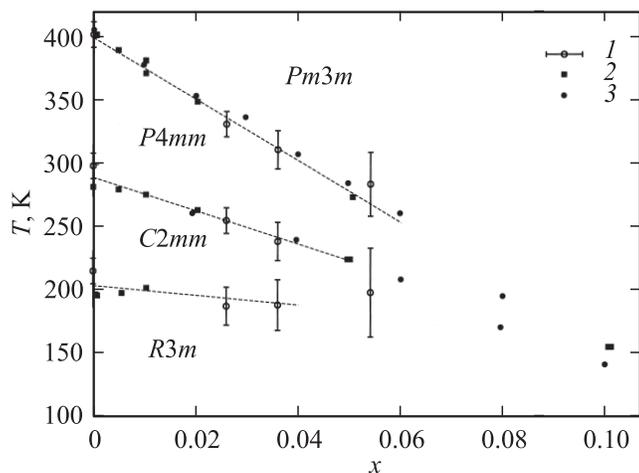


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$. 1 — дилатометрические исследования, 2 — данные [8], 3 — [9].

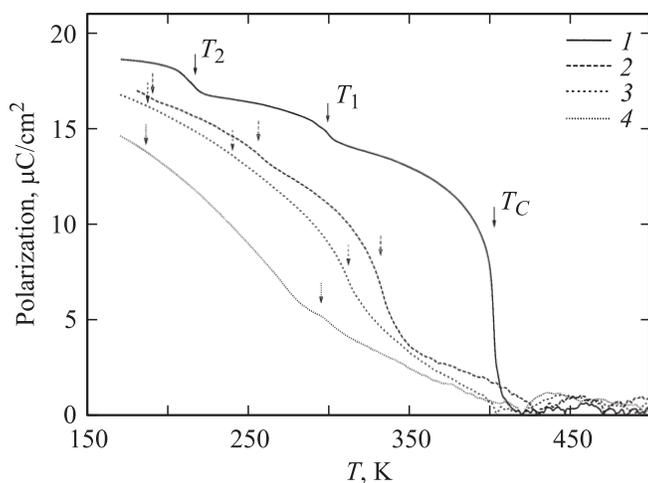


Рис. 7. Температурные зависимости поляризации $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$. x : 1 — 0, 2 — 0.026, 3 — 0.036, 4 — 0.054.

следнем случае допирование приводит к изменениям в сегнетоактивных положениях B решетки перовскита и, следовательно, к существенному изменению температур сегнетоэлектрических фазовых переходов, как в системах $BaTi_{1-x}M_xO_3$ ($M = Zr, Sn, \dots$) [4,6].

Допирование висмутом приводит, согласно [7], к выклиниванию фазы $C2mm$ и возникновению достаточно необычных релаксорных явлений при T_m внутри сегнетоэлектрического состояния. Не исключено, что подобные явления происходят и при допировании лантаном, однако интервалы между температурами фазовых переходов в этом случае значительно меньше и локализовать T_1 , T_2 и T_m намного труднее из-за существенного размытия и перекрытия аномалий в области концентраций $x = 0.036-0.10$. Тем не менее в [9] уже при концентрации La $x \sim 0.04$ и температурах $T < T_C$ наблюдались

заметная дисперсия ϵ и релаксорные явления, которые нарастают по мере увеличения концентрации x .

Релаксорные явления в соединениях с гетеровалентным замещением бария, в частности лантаном, связывают с образованием кластеров La^{3+} и вакансий по Ti и возникновением сильных случайных электрических полей, разрушающих однородное сегнетоэлектрическое состояние [9].

3.4. Поляризация. Температурные зависимости поляризации, рассчитанные из деформации керамических образцов, показаны на рис. 7. Для твердых растворов $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ мы использовали те же самые значения электрострикционных коэффициентов, что и для $BaTiO_3$.

С увеличением концентрации лантана поляризация все больше размывается и существует в широком диапазоне температур выше T_C . Отклонение деформации от регулярного поведения и возникновение отличной от нуля поляризации в твердых растворах наблюдается при температурах, близких к ~ 420 К, значительно превышающих температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу T_C . Такого рода отклонения ниже температуры Бернса T_d связаны с возникновением полярных нанодоменов со случайной ориентацией поляризации внутри параэлектрической фазы и наблюдались как в сегнетоэлектриках $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, так и в сегнетоэлектриках-релаксорах при исследованиях различных физических свойств [14]. Так, в твердых растворах $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ обнаружено увеличение температуры Бернса с ростом концентрации Sn [12]. В нашем случае температура Бернса практически постоянна, однако температура T_C уменьшается значительно быстрее, чем в $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, так, что разность $T_d - T_C$ линейно изменяется с ростом концентрации лантана от ~ 10 К для $x = 0$ до ~ 150 К для $x = 0.054$.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено аномальное поведение деформации и коэффициента теплового расширения керамических материалов $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ и уточнена концентрационная $T-x$ -фазовая диаграмма. Установлено, что зависимость теплового расширения (деформации) не описывается линейной зависимостью, и предложен метод определения среднеквадратичной поляризации из данных дилатометрии.

Список литературы

- [1] D. Hennings, A. Schnell, G. Simon. J. Am. Ceram. Soc. **65**, 539 (1982).
- [2] J. Ravez, A. Simon. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **34**, 1199 (1997).
- [3] R. Farhi, M.El. Marssi, A. Simon, J. Ravez. Eur. Phys. J. B **9**, 599 (1999).

- [4] C. Ang, Z. Jing, Z. Yu. *J. Mater. Sci.* **38**, 1057 (2003).
- [5] J. Ravez, A. Simon. *Phys. Status Solidi A* **178**, 793 (2000).
- [6] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 963 (2004).
- [7] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *Solid State Sci.* **7**, 925 (2005).
- [8] M. Kchikech, M. Maglione. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 10 159 (1994).
- [9] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **86**, 6355 (1999).
- [10] M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, Q. Nguyen, Z. Valdez-Nava, J. Farenc, B. Durand. *Silicates industriels*. In press.
- [11] K. Aliouane, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez. *Solid State Sci.* **7**, 1324 (2005).
- [12] V. Mueller, L. Jager, H. Beige, H.-P. Abicht, T. Muller. *Solid State Commun.* **129**, 757 (2004).
- [13] Y. He. *Thermochim. Acta* **419**, 135 (2004).
- [14] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
- [15] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross, G. Burns, F.H. Dacol, R.R. Neurgaonkar. *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987).
- [16] S. Wongsanmai, R. Yimnirun, S. Ananta, R. Guo, A.S. Bhalla. *Mater. Lett.* **62**, 352 (2008).
- [17] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
- [18] B.A. Strukov, S.T. Davitadze, S.N. Kravchuk, S.A. Taraskin, M. Goltzman, V.V. Lemanov, S.G. Shulman. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 4331 (2003).
- [19] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Юсупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [20] S. Nomura, K. Uchino. *Ferroelectrics* **41**, 117 (1982).
- [21] W.N. Lawless. *Phys. Rev. B* **17**, 1458 (1978).
- [22] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Electroceram.* **6**, 219 (2001).