

Симметрия и параметр решетки твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{--PbTiO}_3$

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

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

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2006 г.)

Измерены постоянные решетки керамических образцов твердого раствора $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ при комнатной температуре. При изменении x от нуля до 0.3 образцы сохраняют кубическую симметрию, при $x > 0.3$ симметрия становится тетрагональной. Параметр решетки a сначала практически не зависит от концентрации, при $x = 0.8\text{--}1.0$ слегка уменьшается, при этом параметр решетки c увеличивается с ростом x . Приведенный кубический параметр нелинейно меняется при изменении x и отклоняется от линейного закона Vegарда.

Работа поддержана РФФИ (грант № 06-02-16376), грантом НШ-5169.2006.2 и программой ОФН РАН.

PACS: 64.70.Kb, 77.84.Dy

В работе [1] исследованы сегнетоэлектрические свойства керамических образцов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ при $x = 0.0\text{--}0.3$. Было установлено, что сегнетоэлектрический фазовый переход в потенциальном сегнетоэлектрике SrTiO_3 возникает при $x > x_c = 0.002$, при этом температура фазового перехода зависит от концентрации по закону $T_c = 440(x - x_c)^{1/2}$. При больших концентрациях ($x > 0.1$) температура перехода следует линейной зависимости по примерному соотношению

$$T_c = 40(1-x) + 770x = 730x + 40. \quad (1)$$

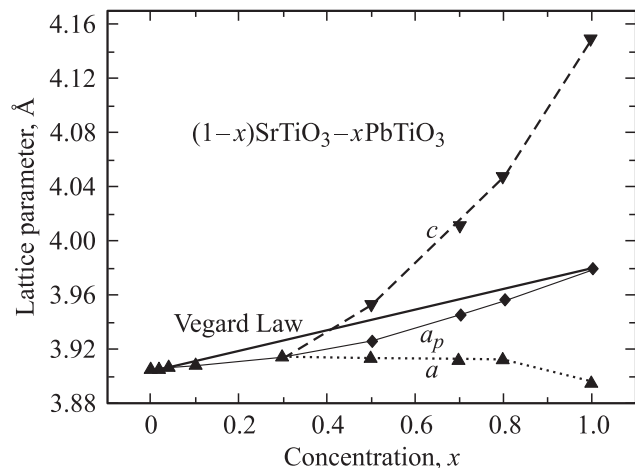
В работе [1] показано, что наклон экспериментальной зависимости параметра $a(x)$ при $x \leq 0.3$ составляет $da/dx = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, в то время как закон Vegарда, который определялся как линейная зависимость от $a(\text{SrTiO}_3) = 3.905 \text{ \AA}$ до $a_p(\text{PbTiO}_3) = (a^2c)^{1/3} = 3.98 \text{ \AA}$, дает величину $da/dx = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, т.е. в два раза больше, чем экспериментальное значение. Такой результат может быть связан либо с тем, что действительная концентрация x в образце оказывается существенно меньше заданной, что обусловлено высокой летучестью оксида свинца PbO , либо с тем, что в данной системе существуют заметные отклонения от линейного закона Vegарда. Для выяснения этого вопроса мы провели измерения параметров решетки во всем диапазоне концентраций от $x = 0.0$ (SrTiO_3) до $x = 1.0$ (PbTiO_3).

Образцы изготавливались по обычной керамической технологии, как в работе [1]. В качестве исходных использовались особо чистые реактивы: карбонат стронция SrCO_3 и оксиды титана и свинца TiO_2 и PbO . Обжиг образцов проводился в платиновых тиглях в атмосфере оксида свинца в две стадии: предварительный обжиг при температуре 1150°C в течение трех часов и окончательный обжиг при 1400°C в течение одного часа. Образцы в виде дисков диаметром 8 и толщиной 2 mm прессовались под давлением 50 МПа.

Рентгендифракционный анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре. Все образцы были

однофазными. Параметры решетки определялись по рефлексам 323 и 332. При $x \leq 0.1$ в качестве эталона использовался Ge. Зависимость параметров решетки от концентрации приведены на рисунке. При $x < 0.3$ образцы были кубическими, при $x > 0.3$ — тетрагональными. Действительно, согласно (1) при $x = 0.4$ получаем $T_c = 332 \text{ K}$, т.е. при комнатной температуре образец с такой концентрацией является сегнетоэлектриком с тетрагональной симметрией.

Поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения в образец составляет порядка $1 \mu\text{m}$, дифрактограммы записывались как с поверхности исходных образцов толщиной 2 mm, так и после удаления шлифовкой слоя около 1 mm. При этом оказалось, что параметр решетки, а следовательно, и концентрация x в центре образца отличаются от параметра решетки на поверхности, но это различие не превышает 0.005 \AA , что составляет около 0.1%.



Концентрационная зависимость параметров решетки твердого раствора $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ (a_p — параметр решетки истинной ($x < 0.3$) и приведенной кубической ячейки ($x > 0.3$), $a_p = (a^2c)^{1/3}$). Сплошная линия — закон Vegарда.

Если при $x > 0.3$ использовать параметр приведенной кубической ячейки $a_p = (a^2c)^{1/3}$, то зависимость $a_p(x)$ (при $x < 0.3$, a_p представляет собой параметр истинной кубической ячейки) оказывается нелинейной и не соответствует линейному закону Вегарда. Таким образом, сильное отличие экспериментальных значений da/dx и значений da/dx из закона Вегарда связано не с потерями оксида свинца, а с отклонением зависимости $a_p(x)$ от закона Вегарда.

В заключение отметим, что в целом наши данные соответствуют результатам Nomura и Sawada [2], несмотря на неизбежные различия в деталях технологии и в качестве образцов (например, в наших образцах при $x = 0.2$ максимальное значение диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz составляет 23000, что примерно в 7 раз больше, чем в работе [2]).

Список литературы

- [1] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **39**, 714 (1997).
- [2] S. Nomura, S. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **10**, 108 (1955).