

Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{--PbTiO}_3$

© В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов

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

(Поступила в Редакцию 17 декабря 1996 г.)

Проведены исследования диэлектрических свойств керамических образцов твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ при изменении x от 0 до 0.3. Установлено, что сегнетоэлектрический фазовый переход в этих твердых растворах существует вплоть до значений $x = 0.005$. Показано, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c в интервале значений x от 0.002 до 0.05 изменяется по закону $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$, где $A = 440 \text{ K}$ и $x_c = 0.002$.

Титанат стронция, SrTiO_3 , так же как танталат калия, KTaO_3 , рассматривается обычно как квантовый параэлектрик (или потенциальный сегнетоэлектрик), в котором сегнетоэлектрический фазовый переход подавлен квантовыми флуктуациями [1]. В твердых растворах на основе SrTiO_3 и KTaO_3 уже при малых добавках x второго компонента возникает сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого T_c изменяется по закону $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ [2–4]. В случае KTaO_3 наиболее изучены твердые растворы $\text{KTaO}_3\text{--LiTaO}_3$ (KLT) и $\text{KTaO}_3\text{--KNbO}_3$ (КТН). Сегнетоэлектрические фазовые переходы, индуцированные в твердых растворах на основе SrTiO_3 , изучались на примере $\text{SrTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ [5,4], где получено критическое значение концентрации $x_c = 0.0018$.

Специфическое поведение всех перечисленных выше систем связывается обычно с нецентральной позицией примесных ионов (Li^+ , K^+ и Ca^{2+} соответственно).

Недавно были подробно изучены твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [6,7] и показано, что при $x > x_c = 0.035$ в системе существует сегнетоэлектрический фазовый переход с температурой перехода, которая изменяется по закону $T_c(\text{K}) = 300(x - x_c)^{1/2}$ при $0.035 < x < 0.2$ и линейно зависит от x при $x > 0.2$. При $x < 0.035$ в системе наблюдается стеклоподобное поведение. Таким образом, твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ведут себя в целом аналогично другим твердым растворам на основе KTaO_3 и SrTiO_3 , хотя, по-видимому, ион примеси Ba^{2+} не может быть нецентральным ионом, так как его радиус (1.35 \AA) больше, чем радиус основного иона Sr^{2+} (1.12 \AA).

Наряду с влиянием размеров примесного иона представлялось интересным исследовать влияние поляризуемости ионов примеси на квантовые параэлектрики. Подходящим ионом примеси с этой точки зрения может быть ион Pb^{2+} , для которого поляризуемость почти на порядок превышает поляризуемость иона Ca^{2+} . В соответствии с этой задачей в настоящей работе проведены исследования сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$.

Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ являются классическим примером сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. Впервые эту систему

исследовал Смоленский [8] еще в 1949 г. Номура и Савада [9], а также Богданов и Хомутецкая [10] провели более подробное изучение этих твердых растворов. Во всех указанных работах использовались относительно большие значения x (0.1 и более). Александров и др. [11], Хегенбарт и др. [12] исследовали диэлектрические и ультразвуковые свойства $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ при меньших значениях x , однако полная картина сегнетоэлектрических свойств этой системы, особенно при малых x , в настоящее время отсутствует.

1. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0\text{--}0.3$) изготавливались по обычной керамической технологии. В качестве исходных материалов использовались карбонат стронция, SrCO_3 , марки ОСЧ 7-2, диоксид титана, TiO_2 , марки ОСЧ 5-2 и оксид свинца, PbO , марки ОСЧ 5-3. Обжиг образцов проводился в платиновых тиглях в атмосфере оксида свинца в две стадии: предварительный обжиг при температуре 1150°C в течение 3 ч и окончательный обжиг при температуре 1400°C в течение 1 часа. Образцы в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 2 мм прессовались при давлении 50 МПа. В качестве связки при прессовании использовался 5% раствор поливинилового спирта, который вводился в количестве 3 wt.%.

Рентгеноструктурный анализ показал, что все синтезированные твердые растворы были однофазными и имели структуру перовскита. В зависимости от состава плотность образцов изменялась от 90 до 97% от расчетной плотности. Измерения параметра решетки a в образцах различного состава при комнатной температуре показали, что параметр изменяется практически линейно по x с наклоном $da/dx = 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Интересно сравнить этот результат с линейным законом Вегарда. Если для чистого PbTiO_3 при комнатной температуре определить средний параметр решетки как $\bar{a} = (a^2c)^{1/3}$, то при $a = 3.896 \text{ \AA}$ и $c = 4.136 \text{ \AA}$ [13] получаем $\bar{a} = 3.974 \text{ \AA}$. Для чистого SrTiO_3 параметр решетки $a = 3.905 \text{ \AA}$, и тогда для закона Вегарда имеем линейную зависимость с наклоном $da/dx = 7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, что примерно в 2 раза выше экспериментального значения.

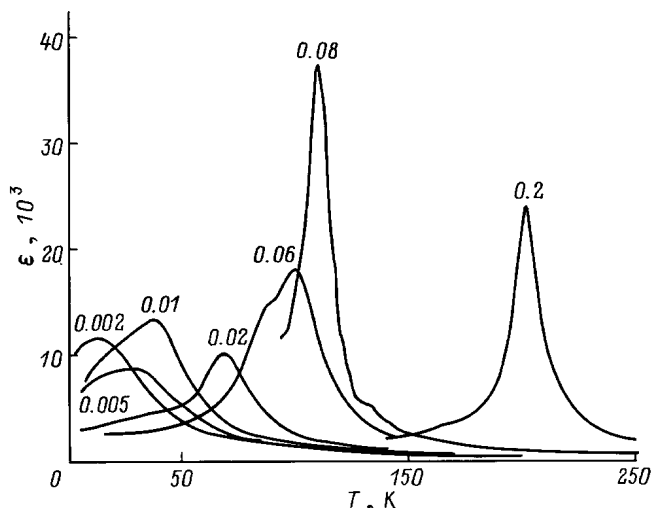


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ на частоте 1 кГц. Числа у кривых обозначают концентрацию x .

Хорошо известно, что при работе со свинецсодержащими соединениями очень сложной оказывается проблема получения стехиометрических образцов. Поскольку достижение точной стехиометрии, особенно при малых концентрациях PbTiO_3 , практически невозможно, в процессе синтеза образцов осуществлялся тщательный контроль за изменением веса образцов. Образцы взвешивались до и после спекания с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ г, и из этих данных с учетом связи определялся недостаток или избыток в образцах оксида свинца, PbO . Отсюда устанавливалась степень нестехиометрии образцов. Условия синтеза изменялись таким образом, чтобы для заданной концентрации x получить образцы с разной степенью нестехиометрии, а в лучшем случае получить образцы как с избытком ($\delta x > 0$), так и с недостатком ($\delta x < 0$) свинца. Проводя далее измерения на образцах с различными значениями δx , можно было из зависимости измеряемой величины от δx получить ее значение для стехиометрических образцов, т.е. для $\delta x = 0$.

Для определения фазовой диаграммы и для исследования сегнетоэлектрических свойств полученных твердых растворов проводились измерения диэлектрической проницаемости и петель сегнетоэлектрического гистерезиса. Диэлектрическая проницаемость измерялась на частотах 10^2 , 10^3 и 10^4 Hz с помощью автоматического измерителя емкостей Е 7-14. Амплитуда измерительного поля составляла около 10 В/см. Использовались образцы диаметром 8 мм и толщиной около 1 мм. В качестве электродов применялась серебряная паста, которая вжигалась в образец при температуре около 500 °С. Измерения проводились в интервале температур от комнатной до температуры жидкого гелия. Для низкотемпературных измерений использовался гелиевый криостат типа "Утрекс".

Результаты измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в образцах с различными значениями x приведены на рис. 1. Для всех исследованных нами образцов, включая образец с наименьшим значением $x = 0.002$, наблюдались максимумы в температурной зависимости ϵ . Положение максимумов практически не зависит от частоты измерительного поля для всех образцов, за исключением образца с $x = 0.002$. Для этого образца дисперсия, определенная как $T_m(10^4 \text{ Hz}) - T_m(10^2 \text{ Hz})$, составляет около 4 К.

Измерения показали, что температура T_m максимума диэлектрической проницаемости сильно зависит от степени нестехиометрии образца. На рис. 2 показана зависимость T_m от относительного избытка или недостатка свинца δx при номинальной концентрации $x = 0.1$ и 0.06. Под номинальной концентрацией x понимается такая концентрация, которая соответствует исходному соотношению реактивов перед началом процесса обжига. Как видно из рис. 2, смещение T_m при изменении δx может быть достаточно большим: так, для $x = 0.06$ относительное уменьшение концентрации PbO на величину $\delta x = 0.013$ приводит к сдвигу температуры T_m от примерно 100 до 60 К. Изменение δx сопровождается и изменением постоянной решетки, измеренной при комнатной температуре (рис. 2). Используя зависимости типа приведенных на рис. 2, можно определить T_m для стехиометрических образцов с $\delta x = 0$.

С помощью схемы Соейра-Тауера на частоте 50 Hz измерялись петли сегнетоэлектрического гистерезиса при амплитуде переменного поля до 8 кВ/см. Достаточно четкие петли наблюдались для всех образцов, за исключением образца с $x = 0.002$ (рис. 3). В соответствии с этими измерениями спонтанная поляризация образ-

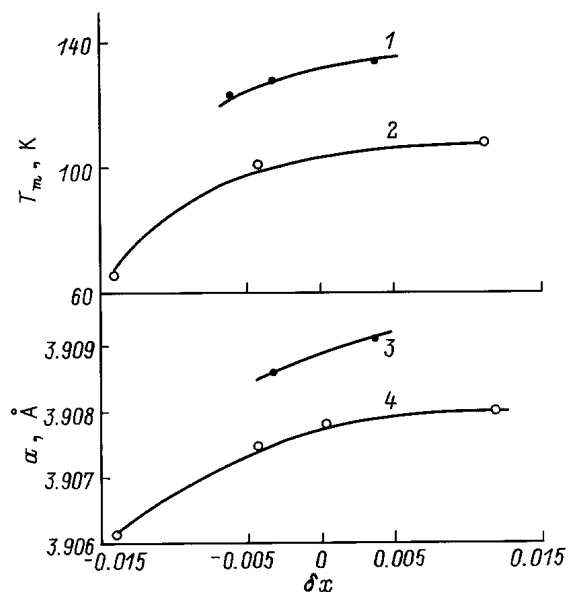


Рис. 2. Зависимость температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости (1, 2) и параметра решетки (3, 4) от изменения δx концентрации PbO в образцах с концентрацией $x = 0.1$ (1, 3) и 0.06 (2, 4).

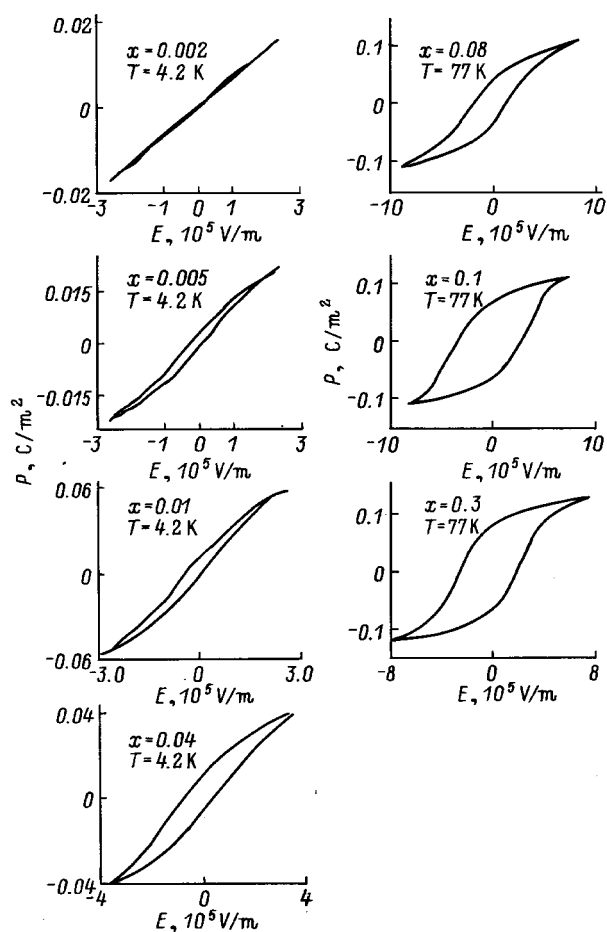


Рис. 3. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$.

цов уменьшается от значения примерно $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $x = 0.3$ до примерно $0.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при $x = 0.005$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что максимумы диэлектрической проницаемости на рис. 1 связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом (за исключением $x = 0.002$), т.е. температуру T_m можно рассматривать как температуру T_c сегнетоэлектрического фазового перехода. На рис. 4, 5 приведены фазовые диаграммы твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ в $(T_c - x)$ -плоскости, построенные на основании измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Отметим, что для зависимости $\epsilon(T)$ наблюдается температурный гистерезис, т.е. различие в температурах T_m при нагревании и охлаждении. Это различие составляет около 3 К при $x = 0.3$ и практически отсутствует при $x < 0.06$. Все данные на рис. 1, 2, 4, 5 получены при охлаждении.

2. Обсуждение результатов

Вначале рассмотрим кратко влияние нестехиометрии по свинцу на температуру фазового перехода T_c ($T_c = T_m$). Как показывают измерения, сдвиг температу-

ры перехода при изменении концентрации x на величину δx не сводится просто к сдвигу фазового перехода для образца с концентрацией $(x + \delta x)$. Действительно, как следует из рис. 2 и 4, при $x = 0.06$ и $\delta x = -0.013$ температура перехода равна $T_c = 62$ К, а для образца с $x = 0.006 - 0.013 = 0.047$ эта температура составляет (рис. 4) около $T_c = 90$ К. Такое различие представляется естественным, поскольку нарушение стехиометрии сопровождается образованием определенных вакансий в решетке. Так, для рассматриваемого случая значению $x = 0.06$ при сохранении стехиометрии соответствуют шесть ионов Pb^{2+} на 94 иона Sr^{2+} . При дефиците $\delta x = -0.013$ из шести ионов Pb^{2+} на долю вакансий Pb^{2+} приходится около 20% (и каждой вакансии Pb^{2+}

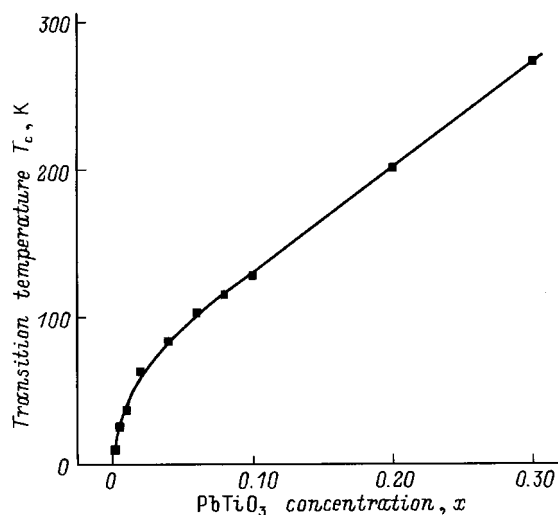


Рис. 4. Фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$.

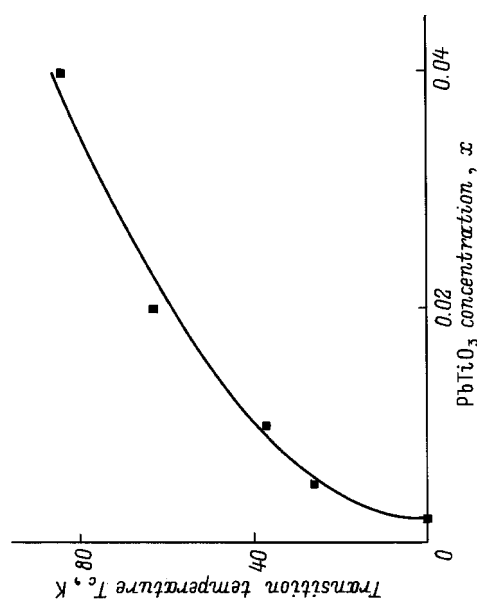


Рис. 5. Фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ при малых x . Сплошная кривая — расчет по формуле $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$, где $A = 440$ К и $x_c = 0.002$.

отвечает вакансии иона кислорода $[O^{2-}]$. Другими словами, при таком дефиците на 94 иона Sr^{2+} приходится примерно пять ионов Pb^{2+} и одна пара вакансий $[Pb^{2+}][O^{2-}]$. При этом химическая формула твердого раствора записывается в следующем виде: $Sr_{1-x}Pb_{x-\delta x}[Pb^{2+}]_{\delta x}TiO_{3-\delta x}[O^{2-}]_{\delta x}$. Именно наличие вакансий и приводит к таким сильным изменениям T_c при недостатке свинца.

Избыток PbO в образцах также должен приводить к образованию вакансий. Так, на каждую лишнюю пару ионов Pb^{2+} и O^{2-} , если они встраиваются в решетку, могут возникать вакансии $[Ti^{4+}]$ и две вакансии $[O^{2-}]$. Химическая формула твердого раствора будет при этом иметь следующий вид: $Sr_{1-x}Pb_{x+\delta x}Ti[Ti^{4+}]_{\delta x}O_{3+\delta x}[O^{2-}]_{2\delta x}$.

При избытке PbO ситуация осложняется тем, что часть оксида свинца может выделяться на границах зерен. При этом постоянная решетки должна изменяться только за счет оксида свинца, вошедшего в решетку. Возможно, что асимметрия зависимости T_m и a от δx при $\delta x > 0$ и $\delta x < 0$ (рис. 2) связана именно с тем обстоятельством, что только часть избыточного PbO входит в решетку, а остальная часть выделяется на границах зерен.

Перейдем теперь к обсуждению фазовой диаграммы изучаемой системы (рис. 4, 5). Как показывают измерения, гистерезис для температурной зависимости диэлектрической проницаемости составляет около 3 К при $x = 0.3$, в то время как при $x = 1.0$, т.е. для чистого $PbTiO_3$ этот гистерезис составляет, по литературным данным, 10 К. При значениях x , равных около 0.05 и менее, гистерезис практически не наблюдается. Отсюда можно сделать предварительный вывод о том, что значение $x = 0.05$ является трикритической точкой на фазовой диаграмме, в которой линия фазовых переходов первого рода переходит в линию переходов второго рода.

Из рис. 4 следует, что в интервале значений x от 0.3 до 0.04 температура перехода T_c линейно зависит от x , причем выполняется соотношение T_c (К) = (770 x + 40). С другой стороны, при меньших значениях x экспериментальные точки на рис. 5 соответствуют зависимости $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$, где $A = 440$ К и $x_c = 0.002$. Отметим, что при построении этой зависимости мы предположили, что при $x = 0.002$ сегнетоэлектрический фазовый переход отсутствует ($T_c = 0$), поскольку при этой концентрации нам не удалось наблюдать петли сегнетоэлектрического гистерезиса (рис. 3). Можно, однако, предположить, что сегнетоэлектрический фазовый переход имеется и при $x = 0.002$, а отсутствие экспериментально наблюдаемых петель гистерезиса связано, скажем, с очень большими коэрцитивными полями. В таком случае значению $x = 0.002$ будет соответствовать температура сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c = 10$ К (при $\delta x = 0$). При этом оказывается, что параметры в расчетной зависимости $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ изменяются незначительно, и эта зависимость совпадает с экспериментом при $A = 430$ К и $x_c = 0.0015$.

Зависимость вида $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ является типичной для квантовых параэлектриков, в которых сегнетоэлектрический фазовый переход инициирован примесями [2–4], причем концентрацию x_c можно рассматривать как квантовый предел.

Таким образом, для системы $Sr_{1-x}Pb_xTiO_3$ получена фазовая диаграмма, подобная фазовой диаграмме для других твердых растворов на основе потенциальных сегнетоэлектриков, в частности для систем $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ [5] и $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ [6, 7].

Радиус иона Pb^{2+} (1.20 Å) несколько больше, чем радиус основного иона Sr^{2+} (1.12 Å), т.е., как и в случае Ba^{2+} (1.35 Å), нецентральное положение иона примеси хотя в принципе и возможно, но маловероятно. Отсюда следует, что размер иона примеси не играет определяющей роли. В то же время большая поляризуемость иона Pb^{2+} приводит к величине критической концентрации x_c примерно в 20 раз меньшей, чем для системы $SrTiO_3 : Ba$. Однако такая корреляция отсутствует в случае $SrTiO_3 : Ca$. Действительно, поляризуемость иона Pb^{2+} на порядок больше, чем поляризуемость иона Ca^{2+} . Между тем критические концентрации для $SrTiO_3 : Ca$ и $SrTiO_3 : Pb$ практически одинаковы: $x_c = 0.0018$ и 0.002 соответственно. Таким образом, для полного понимания механизмов инициирования фазовых переходов в квантовых параэлектриках с примесями необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования, в частности с другими примесными ионами.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгеноструктурных измерений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02 17822).

Список литературы

- [1] K.A. Müller, H. Burkard. Phys. Rev. **B19**, 3593 (1979).
- [2] U.T. Höchli, K.Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [3] В.Е. Вугmeister, М.Д. Глинчук. Rev. Mod. Phys. **62**, 993 (1990).
- [4] W.Kleemann. J. Mod. Phys. **B7**, 2469 (1993).
- [5] J.G. Bednorz, K.A. Müller. Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [6] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. ФТТ **37**, 2476 (1995).
- [7] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. **B54**, 3151 (1996).
- [8] Г.А. Смоленский. ЖТФ **20**, 137 (1950).
- [9] S. Nomura, S. Sawada. J. Phys. Soc. Jap. **10**, 108 (1995).
- [10] А.Г. Богданов, Р.А. Хомутецкая. Изв. АН СССР. Сер. физ. **21**, 433 (1957).
- [11] K.S. Aleksandrov, A.I. Krupny, V.J. Fritzberg, A.N. Rubulis. Phys. Stat. Sol. (a)**15**, K177 (1973).
- [12] E. Hegenbarth, E. Klinger, V.J. Fritzberg. Ferroelectrics **20**, 291 (1978).
- [13] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972).