

05

Размытый сегнетоэлектрический фазовый переход в керамике системы $\text{SrTiO}_3\text{—BiScO}_3$

© О.Н. Иванов, Е.П. Даньшина, В.В. Сирота, Ю.С. Тучина

Центр коллективного пользования научным оборудованием „Диагностика структуры и свойства наноматериалов“ Белгородского государственного университета

E-mail: Ivanov.Oleg@bsu.edu.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2010 г.

Впервые синтезированы керамические образцы системы $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}(x)\text{BiScO}_3$ с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 . Данные рентгеноструктурного анализа показали, что при комнатной температуре образцы с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 состоят из смеси двух фаз: кубической неполярной фазы с $Pm\bar{3}m$ структурой и тетрагональной полярной фазы с $P4mm$ структурой. Для этих образцов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь обнаружены аномалии, характерные для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.

Титанат стронция SrTiO_3 имеет при комнатной температуре кубическую структуру, при понижении температуры наблюдается фазовый переход в тетрагональную фазу при 110 К, затем в ромбическую фазу при 65 К, и ниже 10 К окончательно формируется ромбоэдрическая структура. Хотя SrTiO_3 и не является сегнетоэлектрически активным соединением, он рассматривается как потенциальный сегнетоэлектрик, в котором сегнетоэлектрический фазовый переход подавлен квантовыми флуктуациями [1]. Замещение в структуре SrTiO_3 (структура перовскита ABO_3) соответственно ионов Sr в подрешетке A и/или ионов Ti в подрешетке B другими ионами, введенными или как примеси, или в результате создания твердых растворов с SrTiO_3 в качестве одного из компонентов, может инициировать сегнетоэлектрический фазовый переход [2]. Соединение BiScO_3 при комнатной температуре имеет моноклинную структуру, вопрос же о наличии в этом соединении

каких-либо структурных фазовых переходов, в том числе сегнетоэлектрических, остается открытым [3].

Система $\text{SrTiO}_3\text{--BiScO}_3$ является новой и совершенно неизученной. В этой системе краевые компоненты при комнатной температуре имеют различную структуру, поэтому можно ожидать, что в системе $\text{SrTiO}_3\text{--BiScO}_3$ при некоторых концентрациях будет происходить переход от одной структуры к другой, в том числе и посредством формирования промежуточных фаз, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами за счет частичного замещения ионов Sr на ионы Bi и ионов Ti на ионы Sc. Следует заметить, что соединение BiScO_3 в последнее время активно используется при создании двух- и трехкомпонентных твердых растворов ($\text{BaTiO}_3\text{--BiScO}_3$ [4], $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BiScO}_3\text{--PbTiO}_3$ [5] и др.).

Целью настоящей работы явилось получение керамических образцов системы $\text{SrTiO}_3\text{--BiScO}_3$ и их исследование как возможных новых сегнетоэлектриков.

Исследуемые керамические образцы $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{--}(x)\text{BiScO}_3$ с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 были приготовлены из смеси порошков SrCO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 и Sc_2O_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез образцов осуществлялся в 2 стадии: первая стадия при температуре 1073 К в течение 4 h, вторая стадия при температуре 1123 К также в течение 4 h. Перед стадией спекания образцы компактировали с помощью метода холодного изостатического прессования при давлении 400 МПа. Скомпактированные образцы в форме цилиндров длиной 25 mm и диаметром 8 mm спекали при температуре, зависящей от состава материала (1623 К для образца с $x = 0$, при увеличении x температуру спекания уменьшали до 1543 К для образца с $x = 0.5$), в течение 5 h. Синтез и спекание образцов проводили в атмосфере воздуха. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Диэлектрическую проницаемость ϵ и диэлектрические потери $\text{tg } \delta$ измеряли на частоте 1 MHz с помощью RLC-метра BR2876.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов, снятые при температуре 295 К. Анализ дифрактограмм показал, что образцы с $x = 0.05$ и 0.1 имеют кубическую $Pm\bar{3}m$ структуру (т.е. сохраняют структуру, характерную для чистого SrTiO_3 при комнатной температуре). При дальнейшем возрастании x от 0.2 до 0.4

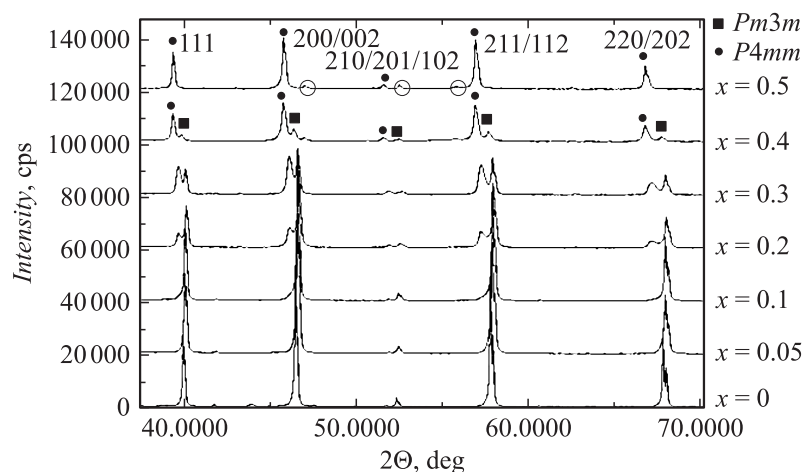


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(1-x)\text{SrTiO}_3-(x)\text{BiScO}_3$. Для образца с $x = 0.5$ кружками выделены рефлексы от оксидов Bi_2O_3 и Sc_2O_3 .

образцы становятся двухфазными, поскольку на дифрактограммах помимо рефлексов, характерных для кубической фазы, появляются дополнительные рефлексы, индицируемые как соответствующие фазе с тетрагональной $P4mm$ структурой. Так, наиболее характерно появление фазы с тетрагональной симметрией проявляется в расщеплении дифракционного пика (210), характерного для кубической структуры, на три пика, соответствующих отражениям от плоскостей (102), (201) и (210) тетрагональной структуры. В качестве примера на рис. 2 приведены дифрактограммы для образцов с $x = 0$ и 0.3. Следует заметить, что наличие двойных дифракционных пиков от каждой плоскости (наиболее хорошо видно для пика (210), пики (102)/(201) перекрываются и их точная структура на рис. 2 не видна) обусловлено не особенностями кристаллической структуры, а использованием одновременно $\text{CuK}\alpha_1$ - и $\text{CuK}\alpha_2$ -излучений, несколько различающихся длинами волн. Дифракционные пики от $\text{CuK}\alpha_1$ - и $\text{CuK}\alpha_2$ -излучений учитываются при полнопрофильном анализе дифрактограмм с целью точного определения положений пиков. Для уточнения профиля экспериментальных рентге-

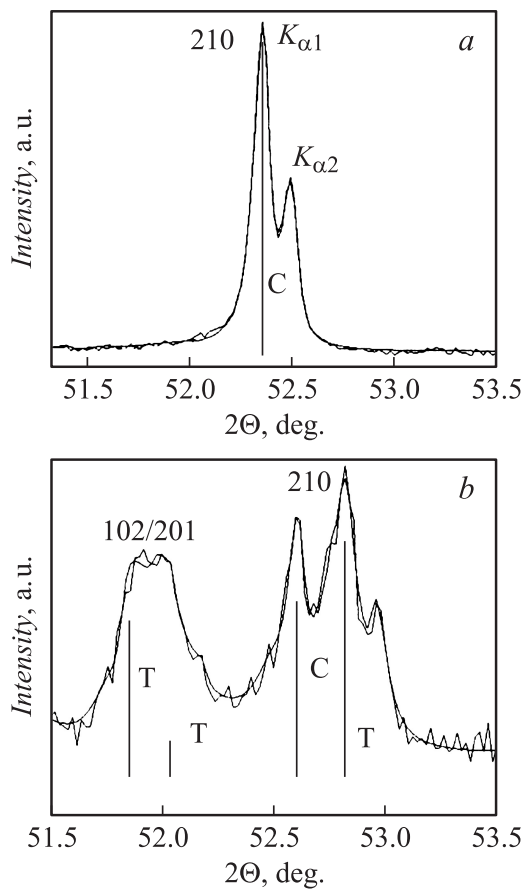


Рис. 2. Дифрактограмма образца с кубической фазой с $x = 0$ (a) и образца, состоящего из смеси кубической и тетрагональной фаз с $x = 0.3$ (b). C — кубическая фаза, T — тетрагональная фаза.

нограмм использовали программный пакет обработки экспериментальных рентгенограмм PDXL RIGAKU. Сглаживание экспериментального профиля производили методом Савицкого–Голая [6], вычитание фона методом Сонневельда–Виссера [7]. Для образца с $x = 0.5$ на дифракто-

грамме также присутствуют рефлексы от оксидов Bi_2O_3 и Sc_2O_3 , что свидетельствует о том, что при данной концентрации исходные компоненты не полностью вступают в реакцию образования керамического материала, поэтому данный образец был исключен из дальнейшего исследования.

Поскольку в образцах с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 по данным рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре наблюдается сосуществование двух фаз — полярной фазы с тетрагональной $P4mm$ структурой и неполярной фазы с кубической $Pm3m$ структурой, можно ожидать, что сосуществование этих фаз и их температурная эволюция приведут к специфическим особенностям диэлектрических свойств таких образцов, характерных для сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами. Температурные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ для образцов с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 представлены на рис. 3. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются широкие максимумы, высота ϵ_m и температурное положение T_m которых зависят от состава материала: при увеличении x максимумы возрастают по величине и смещаются в высокотемпературную область. Существенно, что при охлаждении образцов ниже температуры T_m диэлектрические потери возрастают. Такое поведение диэлектрических свойств характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [2]. Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода — характерная особенность многих многокомпонентных керамических систем. Оно может быть связано с флуктуациями состава, что приводит к ионному разупорядочению в подрешетке A и/или подрешетке B в структуре перовскита. Вследствие этого в кристалле существуют локальные области, отличающиеся как химическим составом, так и температурами Кюри. При изменении температуры эти области (полярные нанокластеры) последовательно включаются в процесс фазового превращения и, следовательно, фазовый переход происходит в некотором температурном интервале. Показанный на рис. 3, b рост зависимости $\text{tg } \delta(T)$ при нагревании исследуемых образцов выше ~ 500 К может быть обусловлен увеличением их проводимости при возрастании температуры.

Известно, что в отличие от обычных сегнетоэлектриков с неразмытым („острым“) фазовым переходом для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом температурная зависимость ϵ в сегнетоэлектрической фазе подчиняется закону Кюри–Вейсса не сразу выше температуры T_m , а начиная с более высокой температуры T_d , называемой тем-

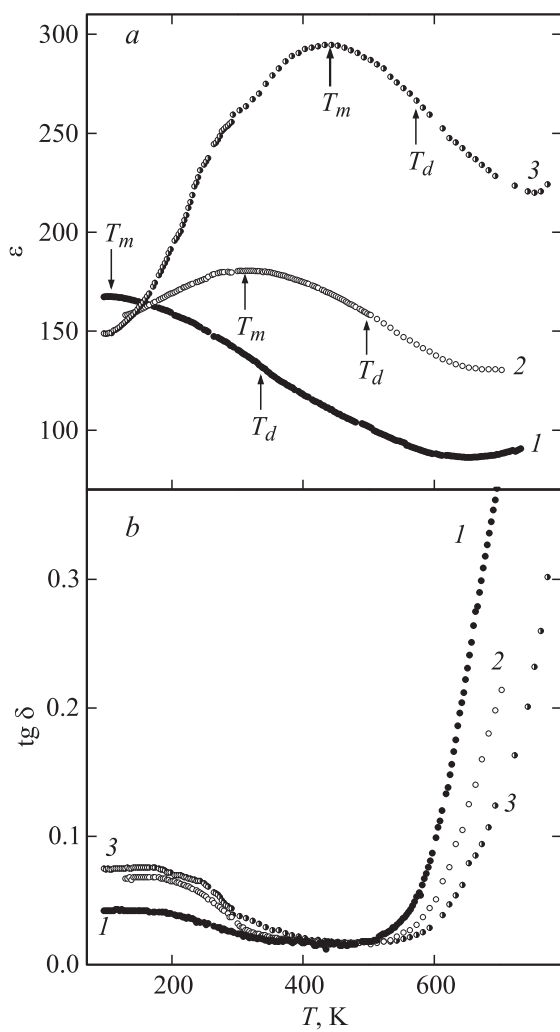


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ (a) и $\text{tg } \delta$ (b) образцов $(1-x)\text{SrTiO}_3-(x)\text{BiScO}_3$ с $x = 0.2$ (кривые 1), 0.3 (2) и 0.4 (3).

Экспериментальные данные и рассчитанные характеристики образцов $(1-x)\text{SrTiO}_3-(x)\text{BiScO}_3$

Состав, x	T_m , К	ϵ_m	$C_{CW}, 10^4$ К	T_d , К
0.2	100	167	6.84	320
0.3	312	180	10.42	505
0.4	443	295	19.08	570

пературой Бёрнса [7]. Температура Бёрнса соответствует температуре, при которой при размытом фазовом переходе из высокотемпературной параэлектрической в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу в параэлектрической матрице начинают появляться полярные нанокластеры [8]. Экспериментально температура T_d определяется как температура, при которой зависимость $\epsilon(T)$, полученная при $T > T_m$, начинает отклоняться от поведения, соответствующего закону Кюри–Вейсса:

$$\epsilon(T) = \frac{C_{CW}}{T - T_m}, \quad (1)$$

где C_{CW} — постоянная Кюри–Вейсса.

Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости исследованных в настоящей работе образцов при $T > T_m$ позволил найти постоянную Кюри–Вейсса и определить температуру Бёрнса. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные и рассчитанные на их основе характеристики образцов $(1-x)\text{SrTiO}_3-(x)\text{BiScO}_3$ с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 сведены в таблице.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены экспериментальные подтверждения, что в новой двухкомпонентной системе $\text{SrTiO}_3\text{--BiScO}_3$, где каждый отдельный компонент не является сегнетоэлектриком, могут быть синтезированы составы, демонстрирующие аномалии диэлектрических свойств, характерные для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.

Данная работа выполнялась в рамках государственного контракта № П415 (ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.).

Список литературы

- [1] Müller K.A., Burkard H. // Phys. Rev. B. V. 19. N 7. P. 3593–3602.
- [2] Леманов В.В., Смирнова Е.П., Тараканов Е.А. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 4. С. 714–717.
- [3] Trolier-McKinstry S., Biegalski M.D., Wang Ju., Belik A.A., Takayama-Muromachi E., Levin I. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 044102-1–044101-7.
- [4] Orihara H., Randall C.R., Trolier-McKinstry S. // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. V. 92. N 2. P. 110–118.
- [5] Yao Z., Liu H., Liu Y., Chen L., Hao H. // Materials Research Bulletin. 2009. V. 44. P. 1511–1514.
- [6] Savitzky A., Golay M.J.E. // Analytical Chemistry. 1964. V. 36. N 8. P. 1627–1639.
- [7] Sonnevold E.J., Visser J.W.J. // Appl. Cryst. 1975. V. 8. N 1. P. 1–7.
- [8] Burns G., Dacol F.H. // Phys. Rev. B. V. 28. N 5. P. 2527–2530.