

©1995

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 

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 10 марта 1995 г.)

Проведены исследования диэлектрических свойств керамических образцов твердых растворов  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ . Основное внимание уделено твердым растворам со стороны  $\text{SrTiO}_3$ . Сделан вывод о том, что при концентрациях  $\text{BaTiO}_3$  выше 4 mol% в системе имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход, а при меньших концентрациях в области низких температур реализуется стеклоподобное состояние.

Исследования сегнетоэлектрических твердых растворов на основе  $\text{BaTiO}_3$  начались в 50-х годах вскоре после открытия сегнетоэлектрических свойств  $\text{BaTiO}_3$ . Большое число работ посвящено, в частности, твердым растворам  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ . Однако исследования в основном ограничивались относительно высокими концентрациями  $\text{BaTiO}_3$  и температурами около 100 К и выше [1-3]. Нам известны только две работы [4,5], в которых твердые растворы  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  исследовались при малых концентрациях  $\text{BaTiO}_3$  и соответственно при низких температурах. Представлялось интересным более подробно изучить фазовые переходы в этой системе, уделив особое внимание составам со стороны  $\text{SrTiO}_3$ , т.е. при малых концентрациях  $\text{BaTiO}_3$ . Как хорошо известно,  $\text{SrTiO}_3$  является потенциальным сегнетоэлектриком, в котором сегнетоэлектрический фазовый переход не реализуется из-за влияния квантовых флуктуаций [6], но малые концентрации примеси могут в принципе инициировать такой переход с промежуточным стеклоподобным поведением, как это имеет место в  $\text{KTaO}_3$  с малыми концентрациями  $\text{KNbO}_3$  (КТН) или  $\text{LiTaO}_3$  (КТЛ).

В настоящей работе была поставлена задача изучить фазовые переходы в системе  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ , в том числе на составах с малыми концентрациями  $\text{BaTiO}_3$ . Исследования проводились на керамических образцах, для которых измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости.

## 1. Методика эксперимента

Образцы изготавливались по обычной керамической технологии [2,3]. В качестве исходных материалов использовались карбонат бария ( $\text{BaCO}_3$ ) марки ОСЧ 9-3, карбонат стронция ( $\text{SrCO}_3$ ) марки ЧДА и биоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) марки ОСЧ 5-2. Предварительный обжиг проводился в течение 3 часов при температуре 1150 °С. Из вновь растертой

шихты прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм при давлении 50 МПа. Окончательный обжиг проводился в платиновых тиглях при температуре 1400–1450 °С в течение часа. Все образцы, по данным рентгеноструктурного анализа, были однофазными.

Измерения диэлектрической проницаемости проводились на частотах 100 Гц, 1 кГц и 1 МГц с помощью мостов типа E7 = 14 и E7 = 12. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образец при температуре около 500 °С.

Низкотемпературные измерения проводились в гелиевом продувном криостате типа «Утрекс».

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамических образцов  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  для некоторых составов. Температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости, принималась за температуру фазового перехода  $T_c$ .

На рис. 2 представлена общая фазовая диаграмма системы  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ . Для концентраций  $\text{BaTiO}_3$  от 100% до примерно 30% существуют, как уже отмечалось, многочисленные литературные данные по зависимости температуры фазовых переходов от состава твердых растворов [1–3]. Наши результаты в целом удовлетворительно согласуются с литературными данными. В связи с этим мы ограничимся лишь несколькими замечаниями по поводу общей фазовой диаграммы на рис. 2.

Диэлектрические аномалии для переходов  $C_{4v}\text{-}C_{2v}$  и  $C_{2v}\text{-}C_{3v}$  по мере уменьшения концентрации  $\text{BaTiO}_3$  постепенно размываются и при  $x(\text{BaTiO}_3) \lesssim 0.2$  практически полностью исчезают. В то же время сильная диэлектрическая аномалия, соответствующая при больших концентрациях  $\text{BaTiO}_3$  переходу  $O_h\text{-}C_{4v}$ , казалось бы, наследуется и при

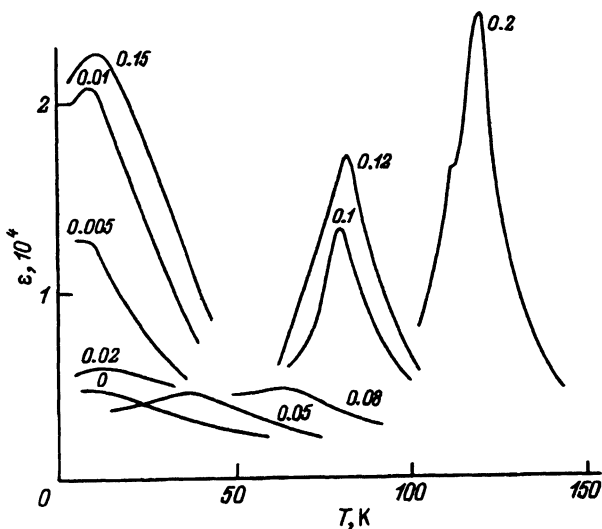


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц керамических образцов  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

Цифры у кривых — значения  $x$ .

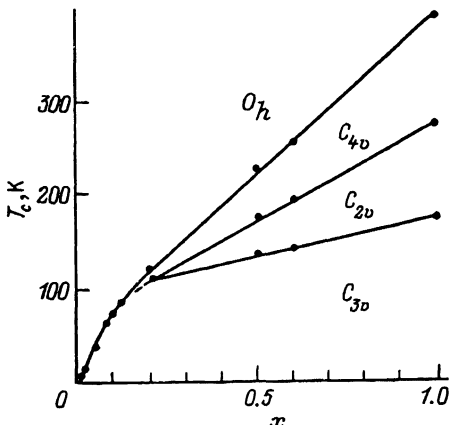


Рис. 2. Общий вид фазовой диаграммы системы  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

малых значениях  $x$ . В таком случае следует считать, что верхняя линия на фазовой диаграмме рис. 2 при всех значениях  $x$  соответствует переходу из кубической фазы  $O_h$  в тетрагональную фазу  $C_{4v}$ . Тогда в области концентраций  $x \approx 0.2$  должна была бы существовать морфотропная фазовая граница, разделяющая фазу  $C_{4v}$  с одной стороны и фазы  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$  — с другой. Альтернативой такой возможности может быть ситуация, когда линии фазовых переходов  $C_{4v}-C_{2v}$  и  $C_{2v}-C_{3v}$  смыкаются при  $x \lesssim 0.2$  с линией фазовых переходов  $O_h-C_{4v}$ . Тогда при соответствующем значении  $x$  в равновесии будут находиться четыре фазы: кубическая  $O_h$ , тетрагональная  $C_{4v}$ , ромбическая  $C_{2v}$  и тригональная  $C_{3v}$ . Это не противоречит правилу фаз Гиббса, согласно которому при числе параметров системы, равному трем, как в нашем случае (температура, давление, концентрация), в равновесии может существовать до четырех фаз. Для рассмотренного случая при малых  $x$  низкотемпературная фаза будет иметь тригональную симметрию  $C_{3v}$ , а не тетрагональную  $C_{4v}$ , как в первом случае.

Окончательное решение вопроса о симметрии низкотемпературной фазы при малых  $x$  могут дать рентгеноструктурные исследования и/или исследования доменной структуры.

Отметим также, что линейный участок зависимости температуры верхнего фазового перехода от концентрации  $x$  (рис. 2) описывается выражением  $T_c(x) \cong (360x + 40) \text{ K}$  и экстраполируется при  $x = 0$  на температуру 40 K, что практически совпадает с температурой, при которой возникает фаза Мюллера [7].

Обсудим теперь вид фазовой диаграммы при малых значениях  $x$ . Эта диаграмма приведена на рис. 3. Отметим, что наши данные в целом согласуются с данными работ [4,5], хотя в нашем случае зависимость  $T_c$  от  $x$  оказывается не столь резкой, как в [5].

Для выяснения свойств низкотемпературной фазы мы провели измерения петель диэлектрического гистерезиса  $P(E)$  в режиме охлаждения в нулевом поле (zero field cooling — ZFC). Оказалось, что при концентрации  $\text{BaTiO}_3$   $x > 0.04$  и температурах ниже  $T_c$  наблюдаются типичные петли сегнетоэлектрического гистерезиса.

При  $x < 0.04$  петли гистерезиса в низкотемпературной фазе, точнее говоря, при температурах ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости отсутствуют.

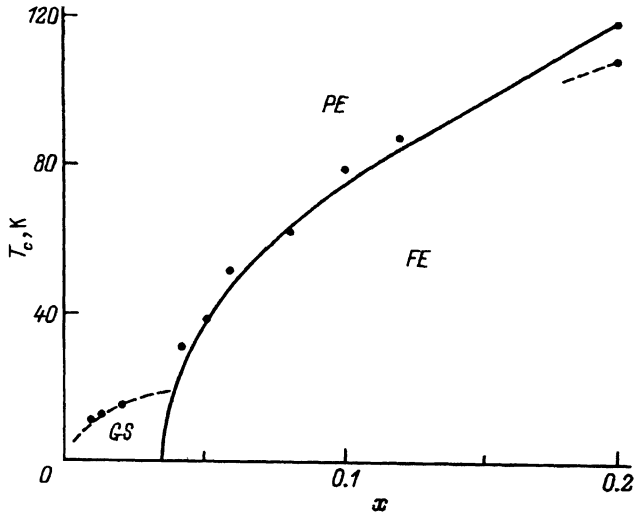


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3-SrTiO_3$  при малых концентрациях  $BaTiO_3$ .

PE — параэлектрическая фаза, FE — сегнетоэлектрическая фаза, GS — стеклоподобное состояние. Сплошная кривая — расчет по формуле  $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ , где  $A = 300$  К,  $x_c = 0.035$ .

На основании этих экспериментов можно сделать вывод о том, что в потенциальном сегнетоэлектрике  $SrTiO_3$  возникает сегнетоэлектрический фазовый переход при введении примеси Ba с концентрацией  $x \gtrsim 0.04$ . Как уже отмечалось,  $SrTiO_3$  является квантовым параэлектриком, в котором квантовые флуктуации препятствуют реализации сегнетоэлектрического состояния [6]. Соответствующие примеси могут инициировать такое состояние с температурой перехода, зависящей от концентрации по закону  $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ , где  $x_c$  — критическая концентрация [8–10]. Экспериментальные точки, приведенные на рис. 3, удовлетворительно описываются этой формулой при  $A = 300$  К и  $x_c = 0.035$ . Вопрос о природе фазы, которая реализуется при меньших значениях  $x$ , остается пока открытым. Отсутствие петель гистерезиса при измерениях в режиме ZFC при  $T < T_c$ , где  $T_c$  — температура максимума диэлектрической проницаемости, позволяет предположить, что мы имеем дело со стеклоподобным состоянием (GS). Это предположение подтверждается наличием частотной дисперсии диэлектрической проницаемости и ее временной зависимостью при малых  $x$ .

Отметим, что фазовая диаграмма на рис. 2, 3 очень похожа на фазовую диаграмму  $KTaO-KNbO_3$  (КТН) [8,10], а низкотемпературная ее часть (рис. 3) имеет много общего и с фазовой диаграммой  $KTaO_3-LiTaO_3$  (КТЛ) [8–10]. Известно, что примеси  $Nb^{5+}$  в КТН и  $Li^+$  в КТЛ являются нецентральными и дипольный момент, связанный с такими примесями, и его реориентация определяют в значительной степени свойства данных систем.

Аналогичная зависимость температуры фазового перехода от концентрации примеси,  $T_c = A(x - x_c)^{1/2}$ , наблюдается и в  $SrTiO_3$  с примесью  $CaTiO_3$  [11], где  $Ca^{2+}$  также рассматривается как нецентральная

	$\Delta R/R$	$x_c$	$r_c, \text{Å}$
$\text{KTaO}_3:\text{Li}$	+0.5	0.02	15
$\text{KTaO}_3:\text{Na}$	+0.3	0.13	8
$\text{SrTiO}_3:\text{Ca}$	+0.1	0.0018	32
$\text{KTaO}_3:\text{Nb}$	0.0	0.008	20
$\text{SrTiO}_3:\text{Ba}$	-0.2	0.04	11

Примечание.  $\text{SrTiO}_3:\text{Ba}$  — данные настоящей работы, остальные системы — данные [8–11].

примесь. В системе  $\text{SrTiO}_3\text{--BaTiO}_3$  ион  $\text{Ba}^{2+}$  имеет больший радиус (1.35 Å), чем ион  $\text{Sr}^{2+}$  (1.13 Å), который он замещает, т.е. примесный ион  $\text{Ba}^{2+}$  не может занимать нецентральное положение в решетке  $\text{SrTiO}_3$ .

Интересно сопоставить критические концентрации  $x_c$  в исследуемой нами системе  $\text{SrTiO}_3\text{--BaTiO}_3$  и в других перечисленных выше системах с размерами ионов [8]. В таблице приведены относительные изменения радиусов ионов  $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R-R_i}{R}$ , где  $R$  — радиус основного иона решетки, а  $R_i$  — радиус иона примеси, а также значения критических концентраций  $x_c$  по данным работ [8–11] и значения критических радиусов  $r_c$ , определенных как  $r_c = d/\sqrt[3]{x_c}$  ( $d$  — постоянная решетки). Потенциальные сегнетоэлектрики  $\text{KTaO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  с различными примесями расположены в таблице в порядке уменьшения величины  $\Delta R/R$ . Из таблицы видно, что не существует никакой четкой корреляции между  $r_c$  и  $\Delta R/R$ . Зависимость  $r_c$  от  $\Delta R/R$  не является монотонной, а имеет скорее периодический характер, хотя сомнительно, чтобы эта периодичность отражала какие-то закономерности поведения рассматриваемых систем. Отметим также отсутствие корреляции между  $T_c$  и относительными изменениями массы ионов. Таким образом, поведение рассматриваемых систем определяется не только и не столько размерами ионов и их массами, сколько характером связи и положениями примесных ионов в решетке перовскита.

Работа поддержана Международным научным фондом (грант R3U000).

#### Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. (1971). С. 476.
- [2] Йоне Ф., Шираке Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М. (1965). С. 555.
- [3] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М. (1974). С. 288.
- [4] Hegenbarth E. Phys. Stat. Sol. **9**, 191 (1965).
- [5] Miura S., Marutake M., Unaki H., Uwe H., Sakudo T. J. Phys. Soc. Jap. **38**, 4, 1056 (1975).
- [6] Müller K.A., Burkard H. Phys. Rev. **B19**, 3593 (1979).
- [7] Müller K.A., Berlinger W., Tosatti E. Z. Phys. **B84**, 277 (1991).
- [8] Höchli U.T., Knorr K., Loidl A. Adv. Phys. **39**, 5, 405 (1990).
- [9] Vugmeister B.E., D Glinchuk M. Rev. Mod. Phys. **62**, 4, 993 (1990).
- [10] Kleemann W.J. Mod. Phys. **B7**, 13, 2469 (1993).
- [11] Bednorz J.G., Müller K.A. Phys. Rev. Lett. **52**, 25, 2289 (1984).