

Диэлектрические свойства твердых растворов $(1-x)[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ в окрестностях фазовых переходов

© Л.Н. Коротков, С.П. Рогова, Н.Г. Павлова

Воронежский государственный технический университет,
394053 Воронеж, Россия

(Поступило в Редакцию 15 декабря 1997 г.)

В интервале температур 150–600 К изучены диэлектрические свойства поликристаллических твердых растворов $(1-x)[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$, где $x = 0-0.7$. Обнаружено последовательное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода с увеличением содержания титаната стронция. Для состава с концентрацией $x \simeq 0.7$ исследована дисперсия диэлектрической проницаемости на частотах $10^{-1}-10^6$ Hz. Установлено наличие двух релаксационных процессов, характеризующихся размытыми спектрами времен релаксации, расширяющимися с понижением температуры. Предполагается, что в составе с $x \simeq 0.7$ имеет место переход в стеклоподобное состояние.

К настоящему времени известно значительное число сегнетоэлектриков (СЭ) с размытым фазовым переходом, или релаксоров [1], многие из которых нашли широкое применение в технике. Причины, приводящие к размытию СЭ фазового перехода (ФП), в настоящее время активно дискутируются в литературе [2–6], при этом выделяются следующие подходы к данной проблеме. Наибольшее распространение получила концепция, которая для объяснения размытого ФП рассматривает сосуществование полярной и неполярной фаз в широком интервале температур [3]. Возможными причинами, обуславливающими такое сосуществование, считают пространственно неоднородные флуктуации состава [1,3], медленные стеклоподобные либрации диполей [4], наличие микрообластей с различной степенью упорядочения ионов [5], неоднородное композиционное упорядочение [6].

Таким образом, изучение причин, приводящих к релаксаторному "поведению" СЭ материалов, является актуальной задачей. Для ее решения целесообразно расширить круг объектов, демонстрирующих свойства релаксоров. При этом наибольший интерес для исследователей представляют такие системы, в которых наблюдается последовательное размытие СЭ фазового перехода с изменением состава твердого раствора. К таковым можно отнести, например, системы типа $x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3$ [7] и $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{SrTiO}_3$ [8], для которых, в частности, была обнаружена существенная зависимость степени размытия ФП от концентрации компонент.

Данные твердые растворы содержат в качестве первой компоненты СЭ с размытым ФП $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, вторыми компонентами являются соответственно антисегнетоэлектрик PbZrO_3 и виртуальный СЭ SrTiO_3 [9]. При этом в обоих случаях [7,8] наблюдается уменьшение размытия ФП с ростом концентрации второй компоненты.

Представляет интерес проанализировать влияние состава на размытие ФП в твердом растворе, содержащем все три из перечисленных компонент $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{PbZrO}_3-\text{SrTiO}_3$. С этой целью был синтезирован ряд

твердых растворов $(1-x)[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$, которые получили по двухстадийной керамической технологии [10] из оксидов висмута, титана, стронция, циркония, свинца и карбоната калия марки ОСЧ. Температура синтеза составляла 900°C , продолжительность синтеза — 3 h. Спекание образцов проводили при температуре 1200°C в течение 1 h.

Рентгенофазовый анализ, выполненный с использованием дифрактометра ДРОН-1, показал образование однофазных твердых растворов. Согласно данным эмиссионного спектрального анализа, концентрация примесей в синтезированных материалах не превышала 10^{-3} wt%.

Металлизацию образцов в форме дисков диаметром 10 mm и толщиной 1 mm после предварительной шлифовки осуществляли путем вжигания скипидарной серебряной пасты при температуре 800°C в течение 30 min.

Исследуемые образцы помещали в термостат, где температура изменялась в процессе эксперимента от 150 до 600 К и контролировалась с помощью дифференциальной алюминиево-хромелевой термопары с погрешностью не более ± 1 К.

Температурные зависимости действительной $\epsilon'(T)$ и мнимой $\epsilon''(T)$ компонент комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) получены с использованием мостов Р-571 на частотах $f = 30-10\,000$ Hz и Е7-12 на частоте 1 MHz. На частоте 0.1 Hz измерения проводили с помощью устройства, описанного в [11]. Все измерения осуществляли в режиме нагрева (охлаждения) со скоростью 1–2 K/min.

Результаты измерений температурных зависимостей ϵ' для составов с различной концентрацией x приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением содержания титаната стронция имеет место смещение максимумов зависимостей $\epsilon'(T)$ в направлении более низких температур, а также их уменьшение по абсолютной величине и размытие. Последнее, по-видимому, обусловлено существенным размытием фазового перехода с увеличением x . Количественно степень размытия ФП характеризуется

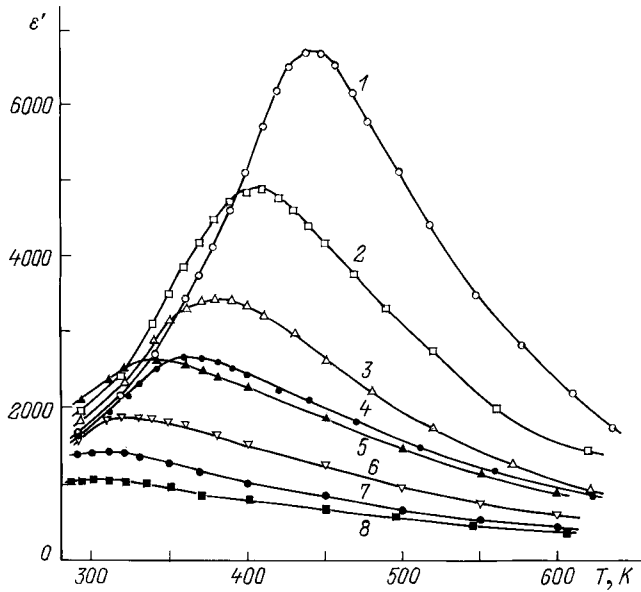


Рис. 1. Температурные зависимости ε' для твердых растворов $(1-x)[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ с $x = 0$ (1), 0.12 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7) и 0.7 (8), полученные в процессе нагрева на частоте 10 kHz.

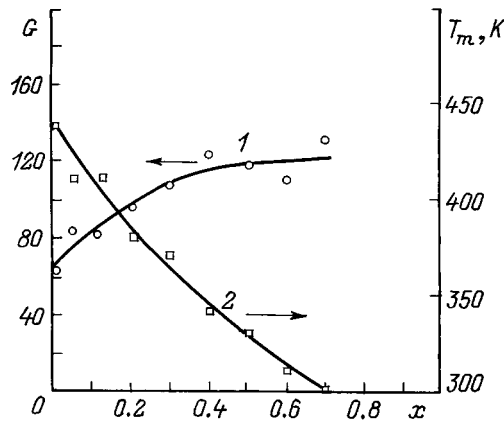


Рис. 2. Концентрационные зависимости G (1) и T_m (2).

параметром размытия G [3], который может быть определен из температурной зависимости ε' . Согласно [3], в случае размытого СЭ ФП в параэлектрической фазе зависимость $\varepsilon'(T)$ подчиняется закону

$$\varepsilon'^{-1} = \varepsilon_m^{-1} + (2\varepsilon_m^{-1}G^\nu)^{-1}(T - T_m)^\nu, \quad (1)$$

где ε_m — значение ε' в максимуме, наблюдаемом при температуре $T = T_m$, $\nu = 2$.

Анализ зависимостей $\varepsilon'(T)$, полученных в условиях эксперимента, показал, что для исследуемых составов $\nu = 1.7 \pm 0.10$ и не зависит заметно от x . В то же время параметр размытия G существенно возрастает с увеличением концентрации SrTiO_3 . Это видно из рис. 2, где показана зависимость $G(x)$, а также зависимость $T_m(x)$.

Вместе с тем в случае "родственной" системы $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{SrTiO}_3$, как это следует из данных, опубликованных в [8], имеет место уменьшение размытия максимума ε' с увеличением концентрации SrTiO_3 , что существенно отличается от результатов, представленных выше. Наблюдаемые различия предположительно можно объяснить следующим образом.

Согласно [12], в твердых растворах значительного размытия СЭ ФП вследствие флуктуации состава может не происходить, если образующаяся при ФП полярная фаза характеризуется высокими значениями спонтанной поляризации и(или) спонтанной деформации. Это, например, наблюдается для твердых растворов $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{PbTiO}_3$, в которых спонтанная деформация и спонтанная поляризация резко возрастают с увеличением концентрации второй компоненты [12].

Вероятно, аналогичная ситуация имеет место в случае систем $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{PbZrO}_3$ [7] и $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{SrTiO}_3$ [8]. В тройной системе $[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-\text{SrTiO}_3$, исследуемой в данной работе, замещение Pb^{2+} на Sr^{2+} , по-видимому, приводит к уменьшению величин спонтанной поляризации и спонтанной деформации, что и обуславливает увеличение размытия фазового перехода. Отметим, что наблюдаемое с ростом концентрации SrTiO_3 увеличение размытия ФП находится в согласии с высказанными в работе [13] соображениями о постепенной "классификации", т.е. о постепенном переходе в твердом растворе от СЭ с относительно слабым размытием ФП к СЭ к существенно размытым фазовым переходам, а затем к дипольным стеклам. Действительно, зависимости $\varepsilon'(T)$, полученные для составов с $x \approx 0.6$ и 0.7 в окрестностях T_m , имеют вид, характерный для дипольных стекол, например, реализующихся в смешанных кристаллах сегнето-антисегнетоэлектрика дигидрофосфата калия-аммония [14]. В окрестностях T_m обнаружена существенная дисперсия обеих компонент диэлектрической проницаемости (рис. 3). При этом имеет место заметное смещение максимума ε' с частотой. Так, для твердого раствора с $x \approx 0.7$ температура $T_m \approx 245$ и 335 К при измерениях на частотах 10^{-1} и 10^6 Hz соответственно.

Наблюдаемый процесс диэлектрической релаксации является термоактивированным. Однако температурная зависимость характерного времени τ релаксационного процесса не может быть описана законом Аррениуса

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}, \quad (2)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, U — энергия активации, k — постоянная Больцмана.

Это проиллюстрировано на вставке к рис. 3, где показана зависимость $\ln \tau$ от T^{-1} (экспериментальные точки соответствуют температурам, при которых наблюдается максимум зависимостей $\varepsilon''(T)$ на частотах $f = 1/2\pi\tau$).

Предварительный анализ дисперсии ε^* был проведен с помощью уравнения Коул-Коула [15]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i(\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

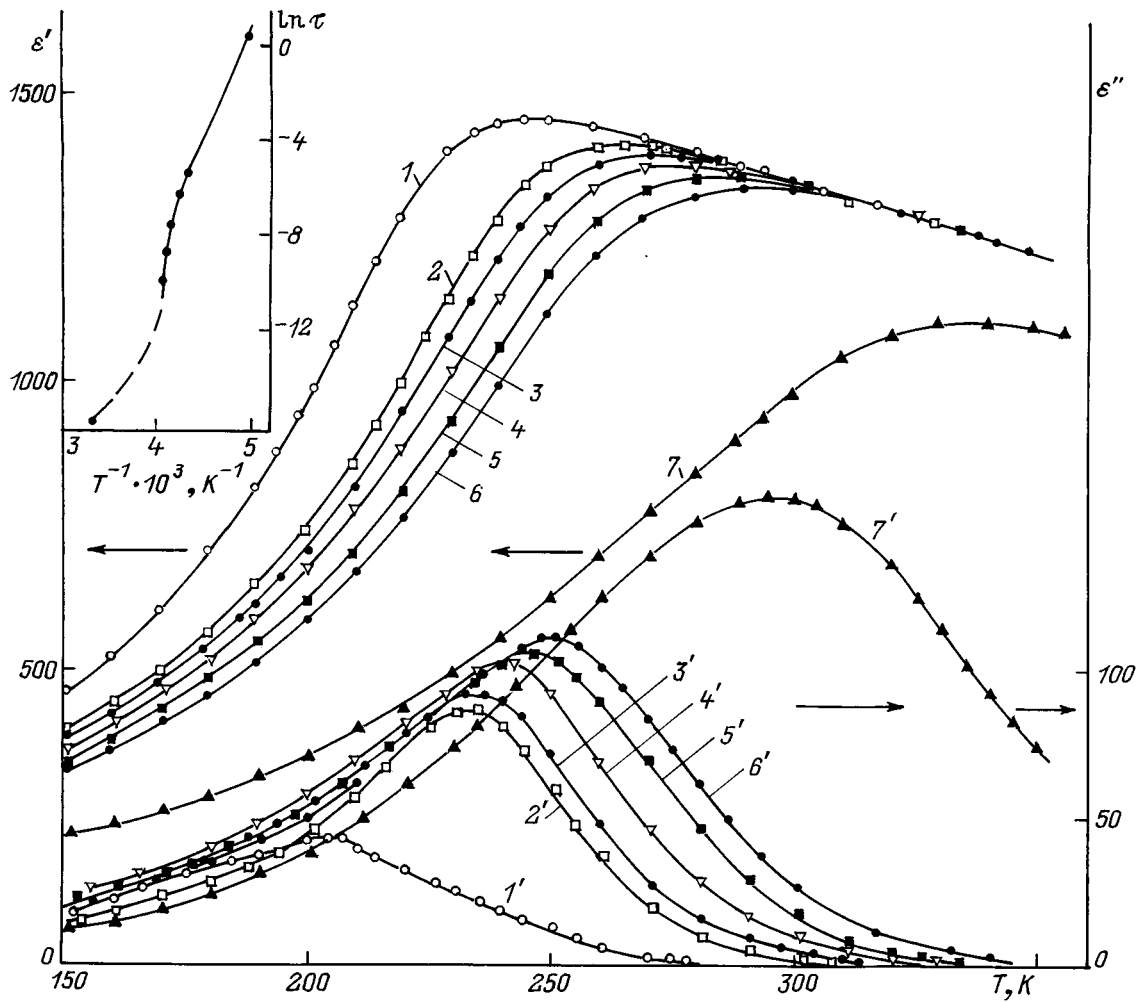


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ' (1-7) и ϵ'' (1'-7'), измеренные на частотах 0.1 (1, 1'); 30 (2, 2'); 80 (3, 3'); 300 (4, 4'); 1000 (5, 5'); 3000 (6, 6') и 1000000 (7, 7') Hz для состава с $x \approx 0.7$. На вставке — зависимость $\ln \tau$ от $1/T$.

где $\omega = 2\pi f$, ϵ_s и ϵ_∞ — значения диэлектрической проницаемости при $\omega \Rightarrow 0$ и $\omega \Rightarrow \infty$ соответственно, α — параметр распределения времен релаксации.

Обнаружено, что наблюдаемая дисперсия диэлектрической проницаемости в окрестностях T_m обусловлена по крайней мере двумя релаксационными процессами, каждый из которых характеризуется размытым спектром времен релаксации, существенно расширяющимся с понижением температуры. Это видно из диаграмм Коул-Коула (рис. 4), с помощью которых можно оценить величину параметров распределения $\alpha_1 = 2\varphi_1/\pi$ и $\alpha_2 = 2\varphi_2/\pi$, где углы φ_1 и φ_2 определяются, как показано на рис. 4.

Вместе с тем уравнение Коул-Коула удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные для интервала температур $\sim 200-300$ К (рис. 4, кривые 1-4). Ниже ~ 200 К дисперсия ϵ^* не может быть описана соотношением (3), поскольку ϵ'' здесь практически не зависит от ω . Последнее обстоятельство указывает на то, что плотность распределения времен

релаксации становится практически равномерной в интервале, существенно превышающем $f_1^{-1} - f_2^{-1}$, где $f_1 = 10^{-1}$ Hz и $f_2 = 10^6$ Hz — соответственно наимень-

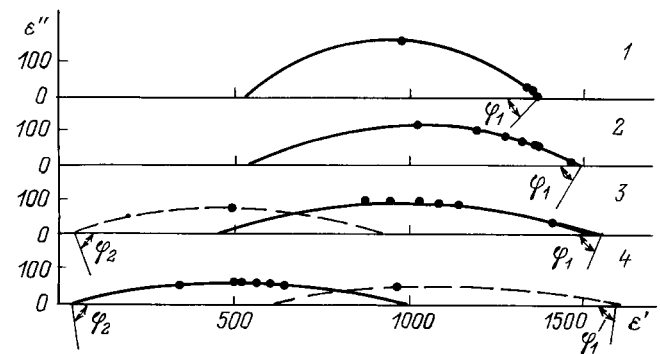


Рис. 4. Диаграммы Коул-Коула для состава с $x \approx 0.7$ при температурах 300 (1), 250 (2), 230 (3) и 200 К (4). Штриховые линии — предполагаемые зависимости.

шая и наибольшая измерительные частоты. Подобный эффект наблюдается как для дипольных [14], так и для спиновых стекол [16].

Интересно отметить, что при термоциклировании в окрестностях T_m для состава $[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]$ имел место существенный термический гистерезис диэлектрической проницаемости [7]. В случае состава $0.3[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-0.7\text{SrTiO}_3$ при аналогичных условиях наблюдается весьма незначительный гистерезис ε' . Расхождения в значениях ε' , измеренных в процессе нагрева и охлаждения, не превышали 5%. Следовательно, можно предположить, что состав, содержащий 70% SrTiO_3 , не испытывает структурного фазового перехода в окрестности T_m .

Таким образом, по совокупности экспериментальных результатов можно заключить, что в твердых растворах $(1-x)[0.7\text{PbZrO}_3-0.3\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ с увеличением концентрации титаната стронция наблюдается последовательное размытие СЭ ФП. В случае состава с концентрацией $x \simeq 0.7$ структурный фазовый переход, по-видимому, не реализуется, а имеет место переход в стеклоподобное состояние. На это указывают характерная для стеклоподобных систем [14,16] дисперсия ε^* , а также практическое исчезновение термического гистерезиса диэлектрической проницаемости.

Авторы выражают благодарность С.А. Гридневу за внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-17131).

Список литературы

- [1] Исупов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 559–565.
- [2] Abstracts Intern. Seminar on Relaxor Ferroelectrics. Dubna, 1996. 102 p.
- [3] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [4] Schmidt G. // Ferroelectrics. 1988. Vol. 78. P. 199–204.
- [5] Randall C.A. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. P. 327–332.
- [6] Боков А.А., Молицкая М.А., Раевский И.П., Шопов В.Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 8. С. 2488–2490.
- [7] Гридnev С.А., Попов С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 2. С. 232–237.
- [8] Емельянов С.М., Раевский И.П., Прокопало О.И. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 5. С. 1542–1544.
- [9] Вевецев Ю.Н., Политова Е.Д., Шипов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
- [10] Гридnev С.А., Павлова Н.Г., Рогова С.П., Коротков Л.Н. // А.С. № 1682352.
- [11] Гридnev С.А., Коротков Л.Н., Шувалов Л.А. // Релаксационные процессы в диэлектриках. Воронеж: ВПИ, 1990. С. 4–10.
- [12] Исупов В.А., Стрелец П.Л., Серова И.А. и др. // ФТТ. 1964. Т. 6. Вып. 3. С. 790–795.

- [13] Исупов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1131–1134.
- [14] Gridnev S.A., Korotkov L.N., Shuvalov L.A. // Ferroelectrics. 1995. Vol. 167. P. 99–108.
- [15] Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: КПИ, 1972. 313 с.
- [16] Гинзбург С.Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989. 152 с.