

Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0.7$), синтезированных при высоком и нормальном давлении

© Н.М. Олехнович, Ю.В. Радюш, Н.П. Вышатко, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, М.Н. Палатников*

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

* Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Российской академии наук, 184200 Апатиты, Мурманская обл., Россия

E-mail: olekhnov@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 25 марта 2004 г.
В окончательной редакции 15 июня 2004 г.)

Приводятся результаты исследования структурных характеристик и диэлектрических свойств (ϵ' , $\text{tg } \delta$) твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0.7$) (ТР), синтезированных при высоком и нормальном давлениях (керамика ВД и НД). Установлено, что ТР в параэлектрическом состоянии имеют ромбическую перовскитную структуру (пространственная группа *Pma*). Температурное и частотное поведение диэлектрических свойств ТР описывается в терминах микронеоднородности системы, содержащей сегнетоактивные кластеры с повышенным содержанием Nb по сравнению с матрицей. Характеристики системы кластеров зависят от способа синтеза керамики. ВД керамика имеет большую степень микрооднородности. В области от 200 до 400 К обнаружен температурный гистерезис ϵ' , параметры которого сильно различаются для керамики ВД и НД. Температура максимума ϵ' на ветви охлаждения для керамики НД на 50–60 К и для ВД керамики на 110 К ниже, чем на ветви нагревания. Гистерезис может быть связан с эффектом взаимодействия конденсирующейся антиполярной моды при охлаждении с неполярными упорядоченными искажениями, из-за которого система переходит в состояние глобального минимума. Деконденсация этой моды при нагревании системы в условиях нахождения ее в указанном состоянии проходит при более высокой температуре.

Работа выполнена при поддержке Белорусского (грант № Ф02Р-070) и Российского (грант № 03-03-32964) фондов фундаментальных исследований.

В семействе сложных оксидов со структурой типа перовскита особое место занимают системы твердых растворов ниобатов-танталатов натрия и лития. В них наблюдаются температурные и концентрационные фазовые переходы, в том числе сегнето- и антисегнетоэлектрической природы. Они сопровождаются изменением характера упорядоченных искажений кристаллической решетки, связанных с кристаллохимическими особенностями исходных соединений и эффектом напряжения межатомных связей, обусловленным несоответствием размеров катионов объемам занимаемых ими полиэдров. Среди указанных систем выделяется квазибинарный ряд твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ [1], один крайний состав которого ($\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$) лежит в пределах морфотропной области сосуществования двух фаз с ромбической и ромбоэдрической структурами [2,3], а второй — на основе танталата натрия, который в области низких температур обладает аномальными диэлектрическими свойствами, проявляя признаки квантового параэлектрика [4]. В данном ряду твердых растворов обнаружены морфотропные области с особыми физическими свойствами и переход в состояние суперионной проводимости [1]. Характеристики морфотропных областей, кристаллической структуры отдельных фаз, их области существования и физические свойства зависят от степени микрооднородности и упорядочения катионов, а также стехиометрии, о чем свидетельствует чувствительность структурных и физических параметров

к условиям синтеза образцов и предыстории их термической обработки. В этой связи возникает необходимость получения и исследования твердых растворов указанной системы с различной, в первую очередь, с наиболее высокой степенью микрооднородности. При решении этой задачи перспективным является синтез при высоких давлениях и температурах, при которых может достигаться более высокая степень композиционного порядка и микрооднородности. Кроме того, при таком синтезе обеспечивается более высокая степень сохранения состава образцов, так как процесс происходит в закрытом объеме.

В данной работе ставилась задача проведения исследований структурных характеристик и диэлектрических свойств твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (LNTN) ($y \geq 0.7$) в виде керамики, синтезированной при высоком давлении и температурах, в сравнении со свойствами керамики того же состава, получаемой по обычной технологии при нормальном давлении.

1. Методики

Синтез керамики твердых растворов LNTN проводился в два этапа. На первом этапе из порошков оксидно-карбонатной смеси исходных реактивов (оксиды ниобия и тантала и карбонаты натрия и лития марки „осч“) прессовались таблетки, которые проходили обжиг при

температуре от 1100 до 1150 К. Продукт обжига растерялся в порошок, который служил исходной шихтой для второго этапа синтеза твердых растворов. Синтез образцов керамики LNTN высокого давления проводился при 6 ГПа и температурах от 1600 до 1800 К в течение от трех до пяти минут с последующим охлаждением под давлением. Получаемая при высоком давлении керамика представляла собой плотные таблетки.

Образцы нормального давления получались из указанной шихты путем спекания при 1400 К.

Рентгенодифракционные исследования керамики LNTN проводились в $\text{CuK}\alpha$ на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3 и Rigaku D/Max-B с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Рентгеновские дифракционные спектры регистрировались в интервале углов $20^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ методом пошагового сканирования с шагом 0.02° и временем экспозиции в каждой точке до 10 с. Обработка полученных спектров проводилась методом полнопрофильного анализа с помощью компьютерной программы FullProf 2000.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) измерялись на образцах-конденсаторах с серебряными электродами с использованием измерителей иммитанса E7-12 и E7-14 для частот 0.1, 1, 10 кГц и 1 МГц в интервале температур от 77 до 600 К при скорости изменения температуры 2 К/мин. Образцы предварительно отжигались на воздухе при 700 К. Для исследования температурного гистерезиса ϵ' и $\text{tg } \delta$ диэлектрические измерения проводились в атмосфере азота в следующем цикле: нагрев от комнатной температуры до 500 К–охлаждение до 77 К–нагрев до 600 К. Циклы измерения повторялись несколько раз. Кроме того, проводились измерения также по циклу: нагрев до 500 К–закалка в жидком азоте–нагрев до 600 К. Закалка проводилась как без наложения постоянного электрического поля (ZFQ), так и в поле (FQ) напряженностью до 22 кВ/см. Помимо этого исследовалась временная зависимость изменения диэлектрической проницаемости при температурах в области максимума ϵ'_m .

2. Экспериментальные данные

При анализе рентгеновского дифракционного спектра твердых растворов LNTN независимо от способа их синтеза в приближении приведенной псевдокубической решетки перовскита выявлены слабые сверхструктурные рефлексы типа $h + 1/2, k + 1/2, 0; h + 1/2, k + 1/2, l + 1/2; h + 1/2, k + 1/2, l$. Этот факт свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы (ТР) имеют упорядоченно искаженную кристаллическую структуру. Полнопрофильный анализ дифракционного спектра показал, что упорядоченные искажения кристаллической решетки при температурах выше температуры фазового перехода в антисегнетоэлектрическое состояние связаны с системой поворота кислородных октаэдров типа $[a^- b^+ a^-]$ [5,6], приводящей к ромбической структуре (пространственная группа $R\text{nta}$ (№ 62)).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

Состав, y	$a \cdot 10, \text{ nm}$	$b \cdot 10, \text{ nm}$	$c \cdot 10, \text{ nm}$
0.7	5.489	7.759	5.497
0.8	5.487	7.762	5.496
0.9	5.489	7.766	5.497

Таблица 2. Характеристики температурного гистерезиса ϵ' керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.38}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ высокого (ВД) и нормального (НД) давления

y	0.7		0.8		0.9	
	ВД	НД	ВД	НД	ВД	НД
$T'_{mc}, \text{ K}$	250	320	280	350	280	320
$T'_{mh}, \text{ K}$	360	380	390	400	390	380
$\epsilon'_{mc} (1 \text{ kHz})$	1290	490	570	320	285	220
$\epsilon'_{mh} (1 \text{ MHz})$	840	320	400	245	230	175

Параметры ромбической элементарной ячейки (табл. 1) связаны с параметром приведенной кубической ячейки (a_p): $a \simeq \sqrt{2}a_p$, $b = 2a_p$ и $c \simeq \sqrt{2}a_p$. Относительные величины упорядоченных смещений ионов кислорода слабо зависят от состава.

Из-за малой интенсивности сверхструктурных рефлексов и малого ее изменения с температурой в исследуемой области от 77 до 700 К не удалось определить тип антиполярных упорядоченных смещений катионов Ta(Nb).

Как показали исследования, диэлектрический отклик для твердых растворов LNTN имеет сложный характер. Для керамики высокого и нормального давлений наблюдается температурный гистерезис действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$. Зависимости $\epsilon'(T)$ на ветвях охлаждения и нагревания, получаемых в едином цикле измерений 500–77–600 К, имеют различный вид (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, на ветвях охлаждения и нагревания наблюдаются максимумы диэлектрической проницаемости (ϵ'_m). На ветви охлаждения для всех составов твердых растворов имеется один максимум ϵ'_m при некоторой температуре T'_{mc} . На ветви нагревания картина в общем случае более сложная и зависит от состава. Для составов $y = 0.9$ и 0.8 на этой ветви наблюдается один максимум ϵ'_m при температуре T'_{mh1} , а для состава $y = 0.7$ керамики высокого давления (рис. 2) кроме основного максимума при T'_{mh1} явно выделяется второй максимум при T'_{mh2} , который располагается в области максимума ветви охлаждения (T'_{mc}). Обращает на себя внимание тот факт, что для керамики нормального давления при $y = 0.7$ на ветви нагревания в области температуры, соответствующей максимумам ϵ'_m (T'_{mh2}, T'_{mc}), на кривых охлаждения–нагревания керамики высокого давления, также наблюдается некоторый слабо выраженный максимум (рис. 2).

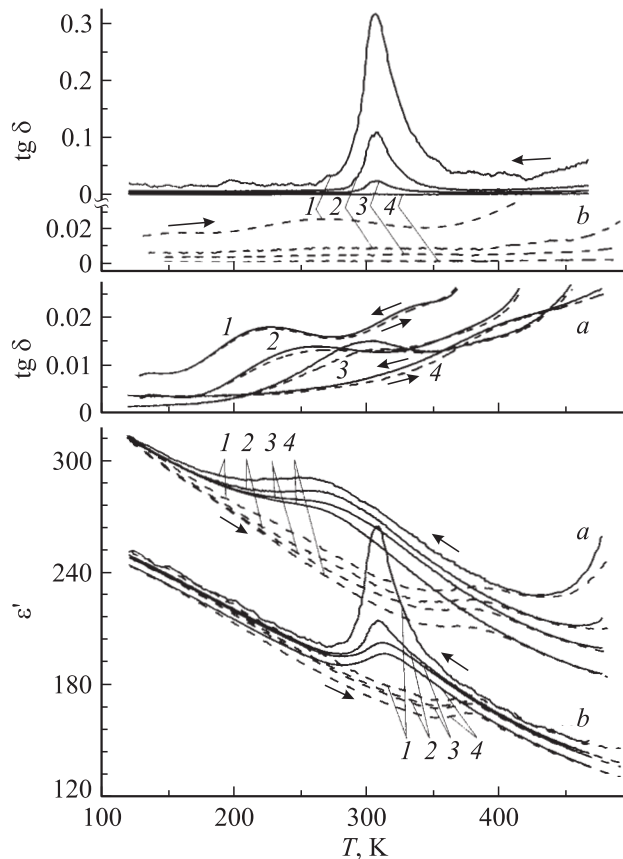


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ для керамики LNTN $y = 0.9$ высокого (a) и нормального (b) давлений (ветви охлаждения и нагревания указаны стрелками): 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — 10^4 и 4 — 10^6 Hz.

Температура максимума ϵ'_m на ветвях охлаждения (T'_{mc}) независимо от состава керамики и способа ее приготовления меньше температуры основного максимума на ветви нагревания (T'_{mh1}). Значения диэлектрической проницаемости ϵ' на ветвях охлаждения в области температурного гистерезиса выше, чем на ветвях нагревания. Величина ϵ' на ветвях охлаждения и нагревания уменьшается по мере увеличения частоты измеряемого поля. Степень уменьшения зависит от состава и типа керамики. Температуры максимумов диэлектрической проницаемости (T'_{mh1} , T'_{mc}) слабо изменяются с частотой поля.

Характеристики температурного поведения ϵ' как в области гистерезиса, так и за его пределами для керамики высокого давления существенно отличаются от соответствующих характеристик для керамики нормального давления (табл. 1, 2). Температура максимума ϵ'_m на ветви охлаждения (T'_{mc}) в случае керамики высокого давления смещена в область более низких температур по сравнению с T'_{mc} для керамики нормального давления. Различия в положении основного максимума ϵ'_m на ветви нагревания (T'_{mh1}) для двух типов керамики сравнительно невелики. Ширина температурного гистерезиса ϵ' для керамики высокого давления составляет примерно 110 K

для всех составов, а для керамики нормального давления — от 50 до 60 K. Величина ϵ' на соответствующих ветвях гистерезиса и за его пределами для керамики высокого давления намного больше, чем для керамики нормального давления, причем это различие увеличивается с ростом концентрации Nb в системе. Обращает на себя внимание факт, что с понижением температуры ниже области температурного гистерезиса характер изменения диэлектрической проницаемости зависит от состава керамики. При $y = 0.9$ и 0.8 для обоих ее типов наблюдается увеличение ϵ' с понижением температуры, причем для керамики высокого давления этот рост более крутой. Для состава $y = 0.7$ кривые зависимости $\epsilon'(T)$ в области низких температур выходят на насыщение.

В области температур от 20 до 30 K выше T'_{mc} и T'_{mh1} диэлектрическая проницаемость соответственно для ветви охлаждения и нагревания убывает для высоких частот в соответствии с законом Кюри–Вейсса. На низких частотах в области высоких температур величина ϵ' возрастает из-за вкладов, обусловленных микронеоднородностью системы и прыжковым переброном ионов.

При повторных циклах измерения характер зависимости ϵ' на обоих ветвях сохраняется, однако при этом наблюдается некоторая тенденция уменьшения ее величины. Для керамики высокого и нормального давлений

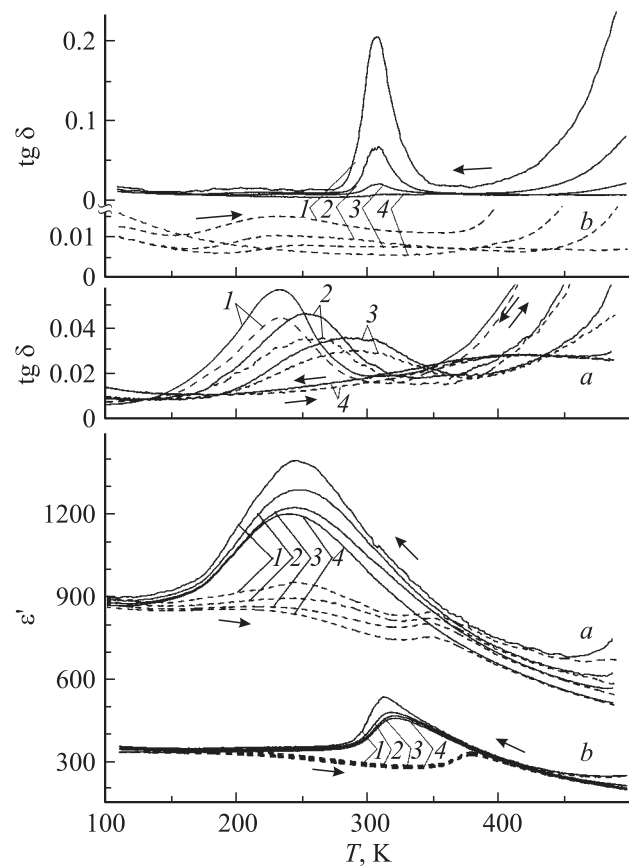


Рис. 2. Температурная зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ для керамики LNTN $y = 0.7$ высокого (a) и нормального (b) давлений (ветви охлаждения и нагревания указаны стрелками): 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — 10^4 и 4 — 10^6 Hz.

наблюдается качественно различный характер температурной зависимости $\text{tg } \delta$ как на ветвях охлаждения, так и нагревания (рис. 1, 2). В случае керамики нормального давления на ветвях охлаждения при некоторой температуре (T'_{mc}) наблюдается резкий максимум ($\text{tg } \delta$)_m. Положение его практически не зависит от частоты измеряемого поля, а величина ($\text{tg } \delta$)_m быстро уменьшается с частотой. На ветви нагревания $\text{tg } \delta$ с температурой изменяется плавно. Его величина для низких частот примерно на порядок меньше, чем на ветви охлаждения.

Для керамики высокого давления температурная зависимость $\text{tg } \delta$ на ветвях охлаждения и нагревания имеет сходный характер. В области температурного гистерезиса ϵ' зависимость $\text{tg } \delta(T)$ характеризуется кривой с максимумом. Главной особенностью зависимости $\text{tg } \delta(T)$ является высокая дисперсия температуры максимума $\text{tg } \delta$. Как видно из рис. 1, 2, с увеличением частоты измеряемого поля от 10^2 до 10^6 Hz максимум ($\text{tg } \delta$)_m смещается в область более высоких температур примерно на 170 K для всех исследуемых составов керамики.

В связи с существованием температурного гистерезиса ϵ' и релаксационного характера поведения диэлектрических свойств керамики LNTN возникает вопрос о стабильности состояния системы, соответствующего верхней ветви температурного гистерезиса. Для выяснения данного вопроса были предприняты исследования изменения со временем ϵ' при разных температурах в области максимума на ветви охлаждения от 500 до 77 K. Исследования проводились в следующем порядке. После нагревания до 500 K образец охлаждался со скоростью 2 K/min до заданной температуры в области максимума диэлектрической проницаемости (рис. 1, 2). Затем проводились измерения ϵ' в зависимости от времени выдержки (t) при заданной температуре. Эти изменения показали, что ϵ' со временем уменьшается. Скорость уменьшения зависит от температуры и частоты измеряемого поля (рис. 3). Оказалось, что наблюдаемая зависимость $\epsilon'(t)$ носит экспоненциальный характер и может быть аппроксимирована выражением

$$\epsilon'(t) = \epsilon'_h + (\epsilon'_c(0) - \epsilon'_h) \exp(-t/\tau_f), \quad (1)$$

где $\epsilon'_c(0)$ — значение диэлектрической проницаемости в начальный момент времени на ветви охлаждения при заданной температуре, ϵ'_h — величина диэлектрической проницаемости, соответствующая ветви нагревания гистерезиса при той же температуре, τ_f — постоянная времени перехода системы в стационарное состояние при данных условиях. Величина τ_f , как выяснилось, резко уменьшается по мере уменьшения температуры системы. Например, для керамики высокого давления состава $y = 0.7$ при $T = 282$ K для частоты измеряемого поля 10^2 Hz $\tau_f \approx 2.1 \cdot 10^4$ s, а при $T = 210$ K — $\tau_f \approx 3.0 \cdot 10^3$ s. С увеличением частоты до 10^6 Hz τ_f возрастает примерно в 1.6–2.1 раза в зависимости от температуры. Чем выше температура, тем больше дисперсия τ_f . Для керамики нормального давления τ_f на порядок больше. Из-за большого значения τ_f процесс

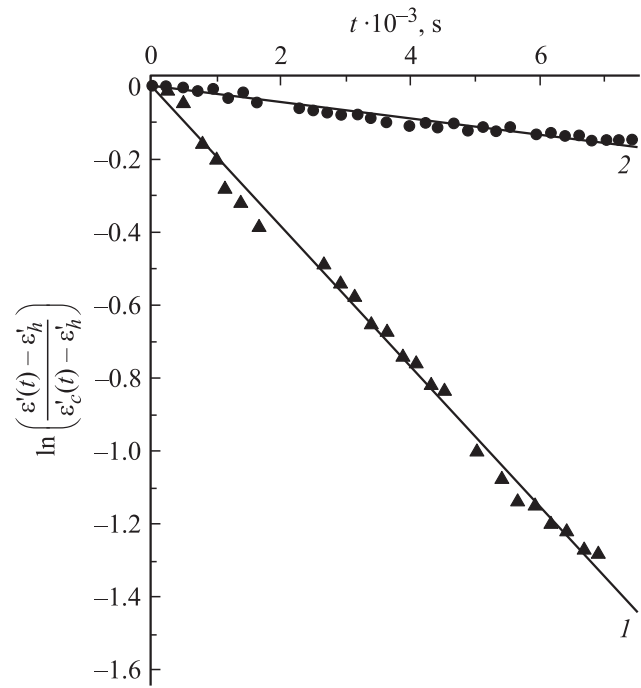


Рис. 3. Относительное уменьшение $\ln[(\epsilon'(t) - \epsilon'_h)/(\epsilon'_c(0) - \epsilon'_h)]$ со временем для керамики LNTN $y = 0.7$ высокого давления на ветви охлаждения (10^6 Hz): 1 — 210, 2 — 282 K.

перехода системы в стационарное состояние, которому соответствует нижняя ветвь температурного гистерезиса ϵ' , является очень медленным.

Измерение диэлектрических характеристик для закаленных образцов показало, что для обоих типов керамики всех составов температурные зависимости ϵ' на ветви нагревания от 77 K после закалки характеризуются наличием двух максимумов (рис. 4), наблюдаемых соответственно при температурах T'_{m1} и T'_{m2} ($T'_{m1} < T'_{m2}$). Температура T'_{m1} для обоих типов керамики практически одинакова и примерно соответствует или несколько меньше температуры T'_{mc} , соответствующей ϵ'_m ветви охлаждения для незакаленной керамики высокого давления (рис. 1, 2). Положение высокотемпературного максимума (T'_{m2}) соответствует положению ϵ'_m на ветви нагревания для незакаленной керамики высокого и нормального давлений T'_{mh1} . При последующем цикле измерений 600–77–600 K характер температурной зависимости ϵ' для обоих типов керамики восстанавливается, т. е. становится таким же, как и до закалки.

Наличие двух максимумов на температурной зависимости ϵ' для закаленных образцов свидетельствует о том, что в процессе нагревания в закаленной керамике LNTN протекают два фазовых перехода, связанных с изменением характера дипольного упорядочения. В поведении ϵ' и $\text{tg } \delta$ в области температуры T'_{m1} для закаленных образцов керамики высокого и нормального давлений имеются общие особенности (рис. 4). Температура T'_{m1} , при которой наблюдаются максимумы ϵ'_m и ($\text{tg } \delta$)_m, для обоих типов керамики практически не

зависит от частоты измеряемого поля, но сами значения ϵ'_m и $(\text{tg } \delta)_m$ испытывают сильную дисперсию. Их значения резко уменьшаются с увеличением частоты. Эффект закалки на величины ϵ' и $\text{tg } \delta$ в области T'_{m1} для керамики нормального давления намного больше, чем для керамики высокого давления. Однако максимум кривой $\epsilon'(T)$ в данной области для закаленной керамики высокого давления является более размытым, причем степень размытия возрастает с увеличением содержания Nb в системе.

Характер поведения ϵ' и $\text{tg } \delta$ в области второго максимума ϵ' (в области T'_{m2}) для закаленных образцов обоих типов керамики остается практически таким же, как для незакаленных.

Закалка образцов в постоянном электрическом поле напряженностью до 22 кВ/см (FQ) в жидком азоте приводит к изменению температурной зависимости характеристик диэлектрического отклика на ветви нагревания по сравнению с закалкой в нулевом поле (ZFQ) (рис. 4, 5). В области второго температурного максимума (T'_{m2}) характер поведения ϵ' и $\text{tg } \delta$ практически не изменяется при закалке образцов как в поле, так и без него. Это означает, что изменение состояния дипольной системы, обусловленное закалкой, отжигается (релаксирует) при более низких температурах, чем T'_{m2} .

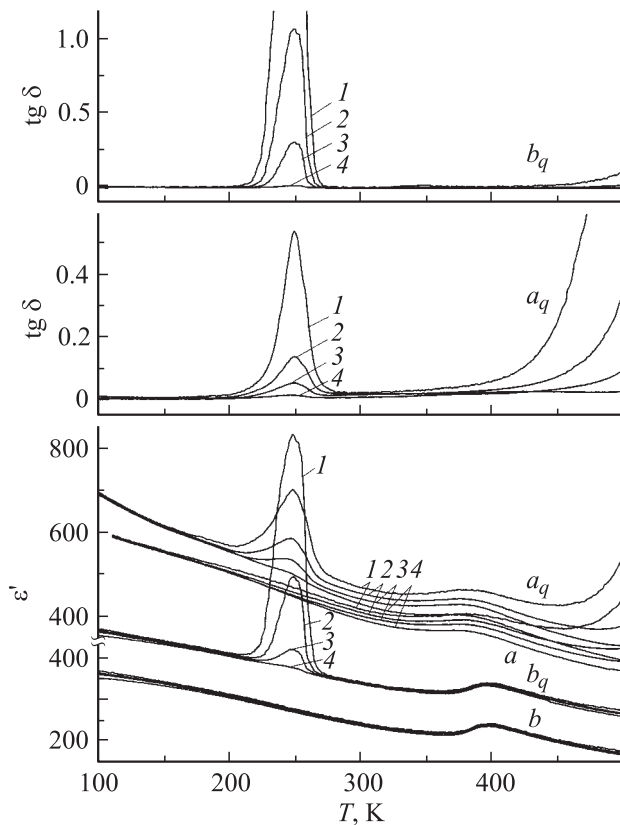


Рис. 4. Температурная зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ (ветвь нагревания) для керамики LNTN $y = 0.8$ высокого (a, a_q) и нормального (b, b_q) давлений (a_q, b_q — закалка в нулевом поле): 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — 10^4 и 4 — 10^6 Hz.

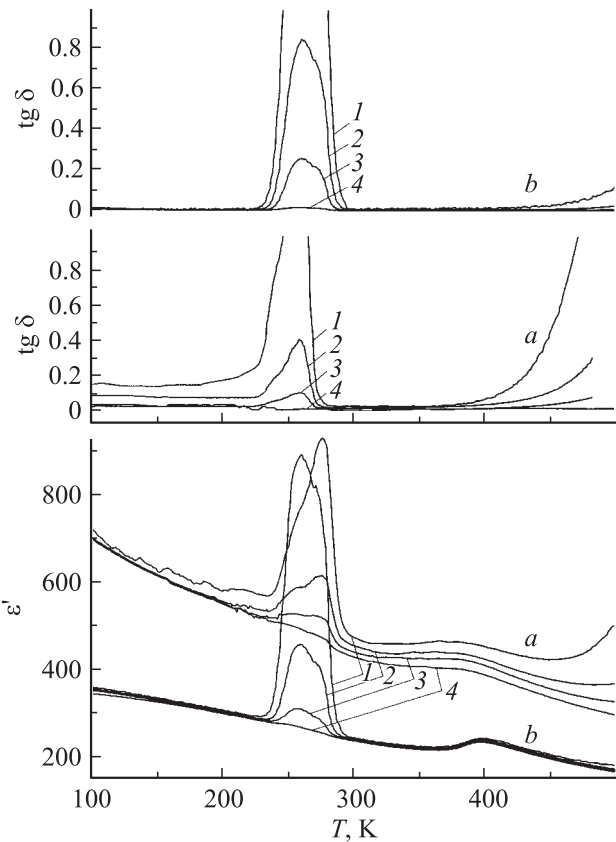


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ (ветвь нагревания) для керамики LNTN $y = 0.8$ высокого (a) и нормального (b) давлений после закалки в поле: 1 — 10^2 , 2 — 10^3 , 3 — 10^4 и 4 — 10^6 Hz.

3. Обсуждение результатов

Анализ приведенных экспериментальных данных показал, что они могут быть адекватно описаны, исходя из представления о микронеоднородности состава твердых растворов, в первую очередь по Ta и Nb. Микронеоднородное распределение этих катионов по октаэдрическим позициям решетки обуславливается тем, что они имеют практически одинаковые ионные радиусы и различаются по величине и характеру анизотропии ковалентной составляющей их связи с анионами [7]. Можно полагать, что в кристаллической матрице твердых растворов LNTN содержатся кластеры, у которых концентрация катионов Nb большая, чем в самой матрице. Матрица ведет себя, как квантовый параэлектрик, о чем свидетельствует непрерывный рост или выход на насыщение ϵ' в области температур ниже температурного гистерезиса (рис. 1, 2). С увеличением средней концентрации катионов в системе растет их доля и в матрице, что приводит к увеличению ϵ' . Дипольная система кластеров ниже некоторой температуры переходит в упорядоченное состояние. Можно полагать, что упорядочение является антиполярным подобно NaNbO_3 в данной области температур.

Кристаллическая решетка матрицы и кластеров в параэлектрическом состоянии является упорядоченно искаженной и имеет ромбическую симметрию (пространственная группа $Pnma$, № 62). Упорядоченные искажения связаны с поворотами кислородных октаэдров $[a^-b^+a^-]$. При дипольном упорядочении симметрия кристаллической решетки кластеров понижается.

Характер диэлектрического отклика такой неоднородной системы определяется размерами и концентрацией кластеров. Последние зависят от условий синтеза твердых растворов LNTN. В случае синтеза при высоких давлениях и температурах достигается более высокая степень микрооднородности системы. В результате уменьшается концентрация кластеров и их размеры, а доля катионов Nb в матрице при этом возрастает, что выражается в увеличении диэлектрической проницаемости. Из-за малой концентрации кластеры в керамике высокого давления слабо связаны между собой. В диэлектрическом отклике они ведут себя практически независимо, т.е. спектр времен релаксации для такой дипольной кластерной системы оказывается узким. Об этом свидетельствует тот факт, что наблюдаемая частотная зависимость температуры максимума (T_m'') тангенса угла диэлектрических потерь для керамики высокого давления (рис. 1, 2) удовлетворяет соотношению

$$\ln \omega = -\ln \tau_0 - \Delta E/kT_m'', \quad (2)$$

которое вытекает из дебаевского выражения для $\operatorname{tg} \delta$ системы независимых диполей с учетом соотношения Арениуса для времени релаксации ($\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$)

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{\varepsilon'_s} \frac{\omega \tau_0 \exp(\Delta E/kT)}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2\Delta E/kT)}. \quad (3)$$

Здесь использованы общепринятые обозначения. Энергия активации ΔE составляет около 0.4 eV и слабо зависит от состава системы LNTN, τ_0 — порядка 10^{-11} s.

Влияние матрицы на диэлектрический отклик кластеров может выразиться в величине ΔE и τ_0 .

Наблюдаемый характер частотно-температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для керамики нормального давления (ветвь охлаждения) свидетельствует о сильном размытии спектра времен релаксации дипольной системы кластеров, что обусловлено увеличением их концентрации и размеров и, следовательно, увеличением взаимодействия между ними.

Наблюдаемый температурный гистерезис ε' для твердых растворов LNTN может быть связан со следующими процессами.

При снижении температуры ниже некоторого значения в системе кластеров имеет место процесс смягчения и конденсации антиполярной моды. Он проходит при наличии в кристаллической решетке системы кооперативных неполярных искажений, связанных с поворотами кислородных октаэдров. В ходе такого процесса антиполярная мода взаимодействует с системой неполярных кооперативных искажений. При этом могут изменяться

не только величины неполярных кооперативных искажений, но и их тип. В результате реализуется такая система искажений, при которой кристаллическая решетка кластеров достигает состояния глобального минимума потенциала межатомного взаимодействия. При конденсации антиполярной моды без изменения величины и типа неполярных искажений она переходила бы в состояние локального минимума, более мелкого по сравнению с глобальным. Следовательно, процессы конденсации и де конденсации антиполярной моды протекают при разных энергетических состояниях кристаллической решетки кластеров, с чем и связан температурный гистерезис ε' .

Следует отметить, что степень взаимодействия антиполярной моды зависит от состава системы. При $y = 0.7$ образуется некоторая небольшая фракция кластеров, для которых температурный гистерезис ε' отсутствует.

Кинетика фазового перехода в состояние глобального минимума носит сложный характер, который определяется процессами конденсации неполярной моды, изменением величины и типа неполярных кооперативных искажений в кластерах, а также их взаимодействием с матрицей. Следующее из анализа экспериментальных данных выражение (1) для $\varepsilon'(t)$ позволяет оценить основные особенности кинетики указанного фазового перехода. Поскольку объем кластеров составляет малую часть от объема всей системы, в некотором приближении можно допустить, что относительное уменьшение диэлектрической проницаемости со временем $|\varepsilon'_c(0) - \varepsilon'_c(t)|/|\varepsilon'_c(0) - \varepsilon'_h|$ соответствует относительной доли превращения (v_t) исходной фазы в новую фазу. Тогда из (1) следует, что

$$v_t = 1 - \exp(-t/\tau_f). \quad (4)$$

Факт равенства единице показателя степени t в (4) согласно теории кинетики кристаллизации [8] означает, что зародыши новой фазы не растут, оставаясь нульмерными образованиями (кластерами). Этот результат является дополнительным подтверждением существования кластеров в исследуемой системе. Из найденных значений τ_f и характера его изменения с температурой следует, что работа образования зародыша новой фазы велика и что она закономерно уменьшается с понижением температуры. Величина τ_f керамики нормального давления намного больше, чем для керамики высокого давления. Это означает, что размеры кластеров в первой больше, чем во второй.

Поскольку процесс перехода в новую фазу проходит достаточно медленно, при закалке в жидком азоте система фиксируется в параэлектрическом состоянии, соответствующем температуре выше температурного гистерезиса ε' . При низких температурах такое состояние является метастабильным и при нагревании до некоторой температуры происходит переход в стабильное состояние глобального минимума.

Список литературы

- [1] M. Palatnikov, O. Voloshina, J. Serebryakov, V. Kalinnikov. *Ferroelectrics* **131**, 227 (1992).
- [2] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **39**, 1118 (1975).
- [3] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.А. Разумовская, С.И. Дудкина, Е.С. Гагарина, А.В. Бородин. *Неорганические материалы* **39**, 187 (2003).
- [4] K.A. Müller, H. Rukard. *Phys. Rev. B* **19**, 7, 3593 (1979).
- [5] A.M. Glazer. *Acta Cryst. B* **29**, 3384 (1972).
- [6] P.M. Woodward. *Acta Cryst. B* **53**, 32 (1997).
- [7] A. Villusuzanne, C. Elissalde, M. Pouchard, J. Kavez. *Eur. Phys. J. B* **6**, 307 (1998).
- [8] Н.Н. Сирота. В кн.: *Кристаллизация и фазовые переходы*. Изд-во АН БССР, Минск (1962). С. 11.