

Czesław Kajtoch

**Uporządkowanie elektryczne  
dalekiego zasięgu  
w stałym roztworze  
 $\text{BaTiO}_3$  —  $\text{BaSnO}_3$**

Wydawnictwo Naukowe WSP  
Kraków 1998



**UPORZĄDKOWANIE ELEKTRYCZNE  
DALEKIEGO ZASIĘGU  
W STAŁYM ROZTWORZE  
 $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$**

**Wyższa Szkoła Pedagogiczna  
im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie  
Prace Monograficzne nr 248**

**Czesław Kajtoch**

**UPORZĄDKOWANIE ELEKTRYCZNE  
DALEKIEGO ZASIĘGU  
W STAŁYM ROZTWORZE  
 $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$**

*rozprawa habilitacyjna*

Kraków 1998 • Wydawnictwo Naukowe WSP

**Recenzenci:**

**Prof. zw. dr hab. Aleksander OPILSKI**

**Prof. dr hab. Wiesław S. PTAK**

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe WSP, Kraków 1998

**Redaktor: *Adam Ruta***

**Projekt okładki: *Marek Sajduk***

**ISBN 83-87513-43-1**

**ISSN 0239-6025**

**Wydawnictwo Naukowe WSP. Kraków, ul. Karmelicka 41**

**Zam. 29/98**

## Spis treści

1. Wstęp . . . . .	7
1.1. Własności fizyczne ferroelektryków o strukturze perowskitu . . . . .	7
1.2. Rola badań podstawowych rozmytych przejść fazowych w rozumieniu zjawisk występujących w materiałach ferroelektrycznych . . . . .	13
1.3. Ferroelektryczne własności BTS. . . . .	16
2. Cel i metodyka pracy . . . . .	20
2.1. Tworzenie uporządkowania dalekiego zasięgu jako podstawa analizy własności fizycznych i charakteru przejść fazowych ferroelektryków . . . . .	20
2.2. Wybór metod pomiarowych . . . . .	24
2.2.1. Metody słabo ingerujące w badany materiał . . . . .	25
2.2.2. Metody silnie ingerujące w badany materiał . . . . .	26
3. Wyniki badań . . . . .	28
3.1. Badania dylatometryczne . . . . .	28
3.2. Pomiary kalorymetryczne. . . . .	33
3.3. Badania strukturalne . . . . .	36
3.4. Pomiary względnej przenikalności elektrycznej i dyspersji dielektrycznej . . . . .	39
3.5. Badania przewodnictwa elektrycznego . . . . .	52
3.6. Pomiary prądu piroelektrycznego i polaryzacji pozostałej . . . . .	58
3.7. Badania elektromechaniczne . . . . .	61
3.8. Badania czasowe przenikalności elektrycznej i deformacji indukowanej. . . . .	67
4. Zachowanie materiału w fazie paraelektrycznej. . . . .	71
5. Rola podstawień cyny w zmianie charakteru przejść fazowych . . . . .	75
6. Model przejścia fazowego na bazie stopnia uporządkowania elektrycznego dalekiego zasięgu . . . . .	80
7. Podsumowanie. . . . .	86
8. Literatura. . . . .	88
Streszczenia . . . . .	91
Spis oznaczeń i skrótów używanych w pracy . . . . .	92





# 1. Wstęp

W rozdziale tym zostaną w skrócie przedstawione własności fizyczne ferroelektryków o strukturze perowskitu. Omówione zostanie też znaczenie badań ferroelektrycznych przejść fazowych w tych materiałach. Podane zostaną również przyczyny wyboru tematyki i prezentowanego w pracy materiału badawczego.

## 1.1. Własności fizyczne ferroelektryków o strukturze perowskitu

Wiele ciał stałych występujących w przyrodzie wykazuje w pewnym zakresie temperaturowym swoiste własności elektryczne lub magnetyczne. Poniżej tzw. temperatury Curie powstaje w nich stan spontanicznego uporządkowania elektrycznego (piroelektryki) lub magnetycznego (magnetyki). Ciała krystaliczne charakteryzujące się uporządkowaniem budowy wewnętrznej można przyporządkować do 32 klas krystalograficznych. Brak środka symetrii w 20 klasach krystalograficznych warunkuje występowanie w nich własności piezoelektrycznych. Polegają one na indukowaniu ładunków elektrycznych na powierzchni kryształu pod wpływem naprężenia mechanicznego. Piezoelektryki należą do 10 klas krystalograficznych posiadają biegunowe osie symetrii i wykazują różną od zera polaryzację elektryczną. Nazywamy je piroelektrykami. Występująca w nich polaryzacja spontaniczna  $P_S$  zależy od temperatury. W niektórych piroelektrykach polaryzacja zależy nie tylko od temperatury, ale i od wartości oraz kierunku zewnętrznego pola elektrycznego. Kryształy, w których zewnętrzne pole elektryczne może zmienić wartość i kierunek polaryzacji nazywamy ferroelektrykami.

Wektor indukcji elektrycznej  $\vec{D}$  związany jest z wektorem natężenia pola elektrostatycznego  $\vec{E}$  w ośrodku izotropowym równaniem:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (1)$$

gdzie:  $\varepsilon$  jest względną przenikalnością elektryczną ośrodka, a  $\varepsilon_0$  przenikalnością elektryczną próżni. Zapiszmy teraz związek między wartościami indukcji elektrostatycznej w danym ośrodku i w próżni oznaczając ich różnicę jako polaryzację  $\vec{P}$ .

$$\vec{D} = \vec{D}_0 + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 \vec{E} = \vec{D}_0 + \chi \vec{D}_0 \quad (2)$$

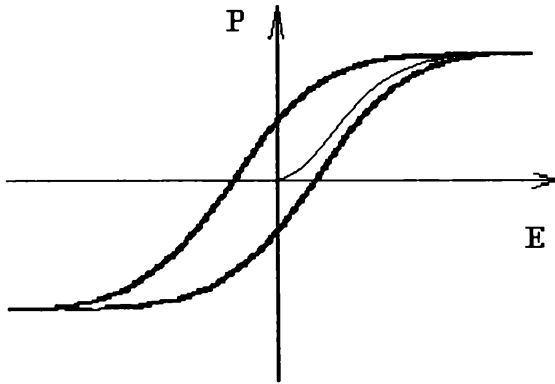
Obserwowana w fazie ferroelektrycznej polaryzacja  $\vec{P}$  jest efektem kolektywnego i dalekozasięgowego wzajemnego oddziaływania dipoli elektrycznych w obrębie domeny ferroelektrycznej materiału. Pod pojęciem dipola elektrycznego będzie tu rozumiany obszar komórki elementarnej struktury typu  $ABO_3$  z przesuniętym z położenia centralnego ferroaktywnym jonem B. W ferroelektrykach zmiana orientacji dipoli elektrycznych (ew. jej porządkowanie) polega na zmianie (ew. uzgodnieniu) wyróżnionego kierunku przesunięć ferroaktywnych jonów B w komórce elementarnej. W niskotemperaturowych fazach wyróżnienie kierunku polarnego dotyczy dużej liczby sąsiednich komórek tworzących domenę ferroelektryczną. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego prowadzi do rozrostu domen zgodnych i zaniku niezgodnych z kierunkiem zewnętrznego pola elektrycznego, co powoduje wzrost wartości rejestrowanej polaryzacji. Cykliczne (sinusoidalne, piłokształtne) zmiany zewnętrznego pola prowadzą do powtarzania się procesu przepolaryzowania próbki i uzyskania tzw. pętli histerezy dielektrycznej próbki (rys. 1).

Ferroelektryki charakteryzują się występowaniem anomalii w pomiarach temperaturowych pewnych wielkości fizycznych. Obserwuje się np. skokowy zanik polaryzacji przy ogrzewaniu próbki powyżej temperatury  $T_C$  przejścia fazowego. W temperaturze tej obserwuje się też skokową zmianę rozmiarów liniowych a także gwałtowny wzrost przenikalności elektrycznej próbki (rys. 2) opisany dla ostrych przejść fazowych prawem Curie-Weissa:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (3)$$

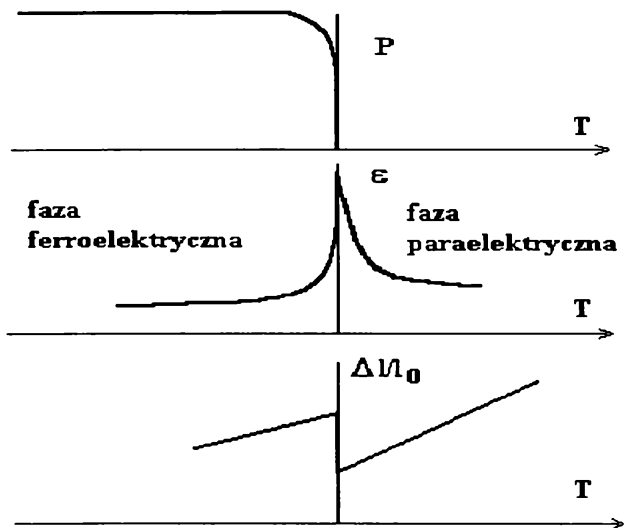
gdzie  $\varepsilon$  oznacza względną przenikalność elektryczną,  $C$  stałą Curie-Weissa,  $T$  – bieżącą temperaturę, a  $T_0$  – temperaturę Curie-Weissa. Wartości

względnej przenikalności elektrycznej w obszarze przejścia fazowego mogą w niektórych materiałach dochodzić do  $10^5$ .



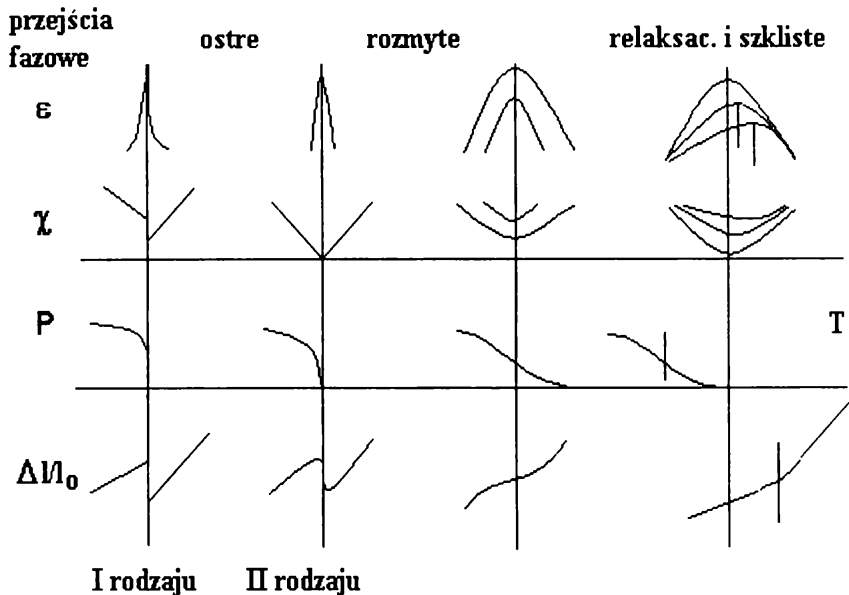
Rys. 1. Pętla histerezy dielektrycznej  $P(E)$   
Fig. 1. Dependence of  $P(E)$

W ferroelektrykach przejścia fazowe możemy podzielić ze względu na ich charakter na przejścia typu przemieszczenia (displacive) i przejścia typu porządek-nieporządek (order-disorder). Pierwsze z nich charakteryzuje się przesunięciami ferroaktywnych jonów i powstawaniem dipoli elektrycznych oraz polaryzacji dopiero w temperaturze przejścia fazowego. Drugi typ charakteryzuje się istnieniem dipoli elektrycznych już w fazie paraelektrycznej (w temperaturach wyższych od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego). W temperaturze przejścia fazowego następuje ich kolektywizacja (uporządkowanie) i wyróżnienie kierunku pola elektrycznego w obrębie domeny ferroelektrycznej. Wiele znanych obecnie ferroelektryków posiada mieszane przejście fazowe. Występujący w nich efekt typu porządek-nieporządek może, przez uporządkowanie kierunku dipoli i wzajemne ich oddziaływanie, wiązać się ze zwiększaniem wartości momentu dipolowego ujawniającym się efektem typu przemieszczenia. Typowym przedstawicielem tej grupy ferroelektryków jest tytanian baru –  $\text{BaTiO}_3$ .



Rys. 2. Temperaturowe zmiany polaryzacji, względnej przenikalności elektrycznej i względnej rozszerzalności liniowej w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego  
 Fig. 2. Temperature dependencies of  $P$ ,  $\epsilon$ , and  $\Delta l/l_0$  in the region of para-ferroelectric phase transition

Ze względu na obszar temperaturowy w jakim odbywa się przejście dzielimy je na ostre, rozmyte (RPF) oraz relaksacyjne i szkliste przemiany fazowe. Pierwsze z nich charakteryzują się bardzo wąskim obszarem temperaturowym występujących anomalii. Przy RPF anomalie występują w szerokim zakresie temperatur, jednak efekt rozmycia nie powoduje istotnego przesunięcia średnich temperatur tych anomalii. Przesunięcie takie występuje dopiero w materiałach relaksacyjnych i szklistych (rys. 3). W tych ostatnich średnia temperatura przejścia uzależniona jest od metody pomiarowej (przykładanie lub nie silnych pól elektrycznych i naprężeń mechanicznych) oraz od częstotliwości pola pomiarowego (np. w pomiarach przenikalności elektrycznej).



Rys. 3. Przejścia fazowe w materiałach ferroelektrycznych (ostre i rozmyte p.f. – zgodność  $T_m$  z temperaturami punktów przegięcia  $P(T)$  i  $\Delta M_0(T)$ ; przesunięcia tych temperatur w p.f. relaksacyjnych i szklistych)

Fig. 3. Phase transitions in the ferroelectric materials

Ze względu na interesujące własności elektryczne znajdują ferroelektryki, podobnie jak elektrety [1], wiele zastosowań technicznych. Szczególnie dużym zainteresowaniem, ze względu na bogactwo i różnorodność występujących własności fizycznych, cieszą się materiały ferroelektryczne o strukturze perowskitu. Materiały te charakteryzują się korzystnymi wartościami odpowiednich parametrów (np. dużymi wartościami przenikalności elektrycznej, polaryzacji, współczynników elektromechanicznych i małymi czasami przełączania) oraz dużymi możliwościami modyfikacji ich wartości. Dzięki tym własnościom znajdują one szerokie zastosowania techniczne w: elektronice i informatyce (ceramika kondensatorowa, pamięci ferroelektryczne), technice laserowej, fizyce nadprzewodników oraz w technice kosmicznej i militarnej (osłony termiczne i mechaniczne).

Przykładami najszerszych zastosowań elektronicznych materiałów ferroelektrycznych są:

- wielowarstwowe kondensatory MLC (Multilayer Capacitors) z wykorzystaniem  $\text{BaTiO}_3$  (BT) [2,3],
- mikrofalowe przesuwniki fazowe z wykorzystaniem  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST) [4],
- ferroelektryczne elektrody dla tranzystorów z bramką przepustową [5] i tranzystory polowe MFSFET (metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor) z  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) [6],
- pamięci ferroelektryczne o dostępie swobodnym FRAM (ferroelectric random access memory) o dużej stabilności charakterystyk nawet po  $10^{10}$  przełączeń [7] oraz pamięci RAM o gęstości 4 Gbit z BST [8,9],
- detektory podczerwieni, materiały piro- i piezoelektryczne z PZT [10], z BT [11],
- mikrowyłączniki i sensory z PZT [12, 13],
- warystory z  $\text{PbTiO}_3$  [14],
- elektronika medyczna [15].

Możliwości modyfikacji własności fizycznych perowskitów związane są z odstępstwami od stechiometrii składu, z występującymi defektami sieci krystalicznej oraz z otrzymywaniem ich roztworów stałych. Roztwory te uzyskiwane są w szerokim zakresie składów zarówno w układach ferroelektryk-ferroelektryk, jak i w układach ferroelektryk-nieferroelektryk. Oprócz możliwości aplikacyjnych materiały ferroelektryczne o strukturze perowskitu stanowią grupę materiałów, której badania podstawowe mogą dać ogromny wkład do zrozumienia procesów powstawania stanu ferroelektrycznego (wzajemnego, dalekozasięgowego, kolektywnego oddziaływania elektrycznego) i możliwości uzyskiwania zadanych własności fizycznych. Fakt ten potwierdzony jest przez ogromną liczbę prowadzonych w tym kierunku badań i publikacji ukazujących się w ostatnich latach. Przykładem tego może być znaczny udział prac poświęconych perowskitom na międzynarodowej konferencji naukowej (The Ninth International Meeting on Ferroelectricity, Seoul, Korea), która odbyła się w Seulu w 1997 roku.

## **1.2. Rola badań podstawowych rozmytych przejść fazowych w zrozumieniu zjawisk występujących w materiałach ferroelektrycznych**

Szybko rozwijająca się fizyka fazy skondensowanej, do której należy fizyka ferroelektryków i jej lawinowo rosnące, współczesne zastosowania techniczne zmuszają do dalszych badań podstawowych tych materiałów. Celem bliższym takich badań jest pełniejsze poznanie fizyki zjawisk przyrodniczych rządzących procesami obserwowanymi w tych materiałach. Celem dalszym jest wykorzystanie uzyskanych w ten sposób wniosków w tzw. inżynierii materiałowej. Zadaniem tej ostatniej jest projektowanie materiałów o zadanych własnościach fizycznych i opracowanie technologii ich uzyskiwania.

Jednym z głównych celów badań podstawowych materiałów ferroelektrycznych jest wypracowanie modelu, który opisywałby w sposób jednolity własności fizyczne i charakter występujących w nich przejść fazowych. Do dziś występują, na przykład, różnice w interpretacji źródeł rozmycia przejścia fazowego a także przy klasyfikacji RPF oraz przemian relaksacyjnych i szklistych. I tak w pracy [16] autor przedstawia klasyfikację dzieląc przejścia fazowe na trzy rodzaje: ostre, rozmyte i relaksacyjne (rys. 4). O ile pierwsze z nich nie wzbudzają zastrzeżeń, to już przy RPF pojawiają się wątpliwości. Po pierwsze poszerzenie zakresu temperaturowego przejścia fazowego nie musi się wiązać z rozejściem się średnich temperatur anomalii różnych wielkości fizycznych (np.  $\epsilon$  i  $P$  w PMN). Przykładem takiego materiału jest BTS- $x$  ( $x=0.05$ ). Z drugiej strony do materiałów z RPF zalicza się często w literaturze PMN, który wykazuje silną zależność temperatury anomalii  $\epsilon$  od częstotliwości  $T_m(\omega)$  i zanik korelacji średnich temperatur anomalii różnych wielkości fizycznych. Dlatego autor zaproponował w poprzednim rozdziale podział na trzy rodzaje przejść fazowych:

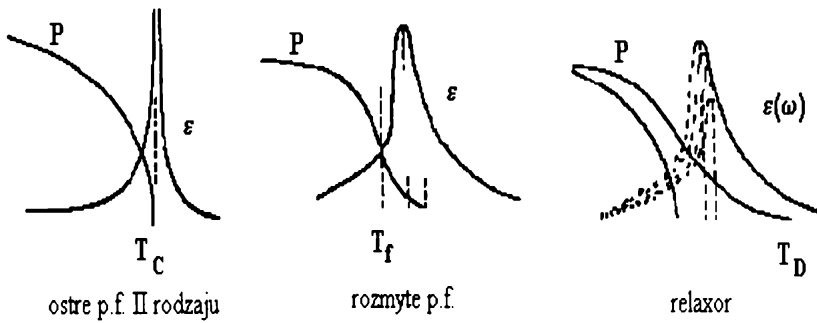
- ostre (I i II rodzaju),
- rozmyte (zachowanie korelacji ww. temperatur i poszerzenie temperaturowego przedziału przejścia fazowego),
- relaksacyjne i szkliste (zanik korelacji tych temperatur, silna zależność od częstotliwości pola pomiarowego i zmiana charakteru przejścia w kierunku przemiany szklistej).

Innym istotnym problemem jest interpretacja przyczyn prowadzących do rozmycia przejścia fazowego lub zachowania relaksacyjnego ewentualnie szklistego. Jako przyczynę można przyjąć zasadniczo dwa procesy. Jeden z nich to niejednorodności składu i zanieczyszczenia (wtarcenia obcych elementów) powodujące rozkład statystyczny temperatur Curie [17–20] w różnych częściach kryształu. Drugim może być występowanie mikroobszarów polarnych (domenoidów, klastrów – [20–25]), których dynamika i rozrost zależą od temperatury i wpływają na odpowiedź próbki przy zmianie częstotliwości przykładanego pola pomiarowego. Pierwsza z tych przyczyn powinna prowadzić do poszerzenia obszaru temperaturowego przejścia fazowego. Wydaje się, że w tym przypadku nie powinna mieć miejsca istotna zależność średniej temperatury  $T_m$  (np. temperatury maksymalnej wartości  $\epsilon$ ) od częstotliwości przykładanego pola pomiarowego. Również w tej temperaturze powinny mieć miejsce najszybsze zmiany polaryzacji (minimalna wartość jej pochodnej po temperaturze). Oznacza to, że w  $T_m$  powinien występować punkt przegięcia zależności  $P(T)$ . Przy takiej interpretacji słuszna wydaje się klasyfikacja podana w poprzednim rozdziale w części dotyczącej rozmytych przejść fazowych i przyjmująca zgodność temperatury  $T_m$  (maksimum  $\epsilon$ ) oraz temperatur odpowiadających punktom przegięcia na wykresach zależności  $P(T)$  –  $T_f$  i  $\Delta I/I_0(T)$ . Poniżej przedstawiono taką klasyfikację [16] przyjmującą chyba niestlusnie brak korelacji między  $T_m$  i  $T_f$  przy rozmytych przejściach fazowych. Niezgodność ww. temperatur łączy się przy takiej klasyfikacji z niejednoznacznością określenia temperatury przejścia fazowego (50% fazy ferroelektrycznej i 50% fazy paraelektrycznej) i jej związkiem z temperaturą  $T_m$ . Jak widać na rysunku 4, ta ostatnia zależy od częstotliwości pola pomiarowego. Lecz w próbce nie poddanej działaniu czynników zewnętrznych temperatura przejścia fazowego powinna być ściśle ustalona. Przesunięcia piku  $\epsilon(T)$  są związane głównie z odpowiedzią obszarów polarnych na zmienne, zewnętrzne pole elektryczne.

Autor powyższej klasyfikacji (rys. 4) wprowadził przy trzecim rodzaju przejść fazowych polaryzację dipolową, która wydaje się być przyczyną wszystkich zmian obserwowanych w relaksorach, szczególnie jeśli uwzględni się wyniki badań związane z obszarem przejściowym (tzw. obszarem crossover) występującym w fazie paraelektrycznej. Powyższe zależności sugerują istnienie obszarów polarnych w temperaturach znacznie wyższych od średniej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia



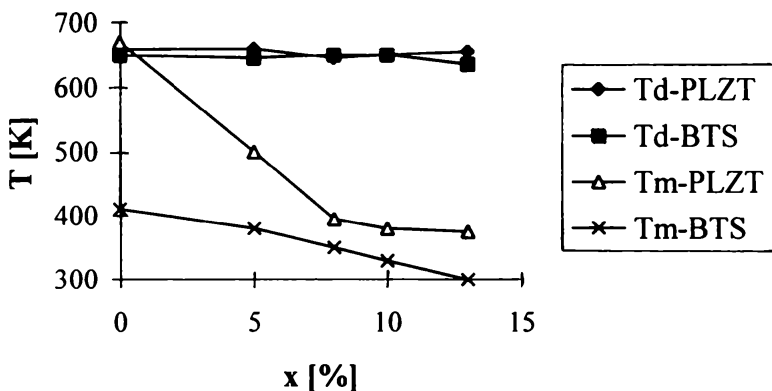
fazowego w wielu ferroelektrykach [23]. W znacznej liczbie perowskitów temperatura początku tego obszaru wynosi ok. 620 K. Poniżej tej temperatury powstają obszary polarne, które w obrębie przejścia fazowego prowadzą do zachowania typu porządek-nieporządek i do towarzyszących mu efektów typu przemieszczenia [24]. Okazuje się, że górna temperatura obszaru crossover jest względnie niezależna od koncentracji nieferroaktywnego składnika w BTS, a także od koncentracji lantanu w PLZT, co obserwowano (rys. 5) zarówno w badaniach dylatometrycznych [25], jak i optycznych [26].



Rys. 4. Ferroelektryczne przejścia fazowe [16]

Fig. 4. Ferroelectric phase transition [16]

Występowanie obszarów polarnych powinno w relaksorach prowadzić do silnych zależności anomalii niektórych wielkości fizycznych (np.  $\epsilon$ ) od częstotliwości pola pomiarowego a także do przesunięcia ich maksimum w stronę temperatur wyższych (wskutek „unieruchamiania” większych obszarów polarnych w niższych temperaturach i przy wyższych częstotliwościach). Występowanie tych obszarów powinno też wiązać się ze skokiem wartości niektórych wielkości fizycznych przy przekraczaniu pewnej granicznej wartości częstotliwości pola pomiarowego. Efekt ten obserwowano w wielu materiałach ferroelektrycznych.



Rys. 5. Zależności temperatur:  $T_D$  i  $T_m$  od koncentracji La dla  $x/65/35$  PLZT [26] oraz od koncentracji Sn dla  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  (w skrócie BTS) [25]

Fig. 5. The dependencies of temperatures  $T_D$  and  $T_m$  on concentration of La for  $x/65/35$  PLZT [26] and on concentration Sn for  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  (BTS) [25]

Podsumowując można przyjąć, że w realnych kryształach występują obie omówione wyżej przyczyny zmian charakteru przejścia fazowego. Pierwsza z nich prowadzi głównie do rozmycia przejścia fazowego, a druga do efektów relaksacyjnych i szklistych. Powyższe rozważania były jedną z przyczyn podjęcia badań prezentowanych w tej pracy.

### 1.3. Ferroelektryczne własności BTS

Podjęcie badań podstawowych materiałów ferroelektrycznych i wpływu czynników zewnętrznych lub strukturalnych na ich własności fizyczne powinno zaczynać się od wyboru materiału bazowego o stosunkowo dobrze określonych własnościach wyjściowych. Do materiałów takich należy niewątpliwie, najbardziej wszechstronnie badany, modelowy ferroelektryk o strukturze perowskitu, jakim jest tytanian baru  $BaTiO_3$  (BT). Jego wieloletnie badania ograniczały się głównie do wąskiego przedziału temperatur w pobliżu temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Uzyskiwane wyniki sugerowały występowanie w tym materiale

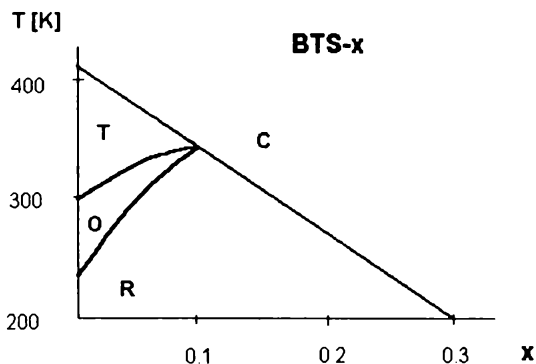
para-ferroelektrycznego przejścia fazowego typu przemieszczenia. Wiązano to również z przesunięciem ferroaktywnego jonu Ti zajmującego centralne położenie w komórce elementarnej perowskitu. Prowadzone w ostatnich latach badania rentgenowskie [21–24], neutronograficzne [27], dylatometryczne [28], optyczne [29,30], ramanowskie [23] i dielektryczne [31] tytanianu baru w temperaturach dużo wyższych od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego zasugerowały konieczność zmiany poglądów dotyczących charakteru przejścia fazowego w BT. Wyniki powyższych badań (odchylenia od wysokotemperaturowych prostoliniowych zależności: miękkiej mody ferroelektrycznej, rozszerzalności liniowej, współczynnika załamania światła oraz pojawienie się dyspersji częstotliwościowej przenikalności elektrycznej) zasugerowały przyjęcie w BT oraz w innych perowskitach tzw. obszaru crossover [23]. Obszar ten charakteryzuje się zmianą zachowania materiału od typowego dla materiału typu przemieszczenia (displacive) z występującymi przesunięciami jonów centralnych Ti w temperaturach wyższych, do typowego dla materiałów, w których zachodzi przemiana typu porządek-nieporządek (order-disorder). Powyższa zmiana została powiązana z tworzeniem się w BT poniżej 620K dipoli elektrycznych (ew. obszarów polarnych), ich wzrostem, a następnie z ich porządkowaniem w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Wspomniane wnioski wiążą się ze zmianą interpretacji przejścia fazowego w BT. Obecnie przyjmuje się zgodnie z powyższymi faktami, że jest to przejście mieszane typu porządek-nieporządek z dodatkowym wkładem typu przemieszczenia. O koegzystencji tych dwóch rodzajów przejść fazowych świadczą takie fakty, jak: obserwowane w badaniach rentgenowskich względne przesunięcia jonów Ti oraz O i Ba powyżej  $T_C$ , a także zauważany w materiałach polikrystalicznych skok rozmiarów liniowych próbki i dodatkowe przesunięcia jonów Ti w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

Czysty tytanian baru może występować w czterech fazach krystalograficznych. Powyżej 400 K istnieje w paraelektrycznej fazie kubicznej C. Poniżej tej temperatury przechodzi kolejno do ferroelektrycznych faz: tetragonalnej T, rombowej O (ok. 300 K) i romboedrycznej R (ok. 200 K) charakteryzujących się coraz niższym stopniem symetrii.

Chemiczny diagram fazowy w układzie  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-BaO}$  prezentowany w literaturze [32] przedstawia obszar, w którym uzyskiwano roztwory BTS. W oparciu o te dane i na bazie czystego tytanianu baru wyko-

nano polikrystaliczne próbki roztworu stałego  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  o sumarycznym składzie  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (BTS-x), gdzie x oznacza udział molowy cyny w podsieci B tego perowskitu. Drugi z tych składników – cynian baru – nie jest ferroelektrykiem, a jego koncentracja w badanych próbkach zmieniała się od 0% do 30%.

Uzyskany materiał, w zależności od koncentracji cyny, wykazuje szerokie spektrum własności ferroelektrycznych przejść fazowych (od ostrych, przez rozmyte przemiany fazowe aż do zachowania szklistego). Wzrost koncentracji cyny prowadzi do obniżenia temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego C-T i podwyższenia temperatur ferro-ferro-elektrycznych przejść fazowych T-O i O-R (rys. 6). Obserwuje się też nakładanie się na siebie obszarów niskotemperaturowych przejść fazowych. Po osiągnięciu 10% koncentracji cyny widoczne jest już tylko jedno para-ferroelektryczne przejście fazowe C-R. Od 20% zawartości cyny obserwuje się też zmianę charakteru przejścia fazowego w kierunku przemiany szklistej.

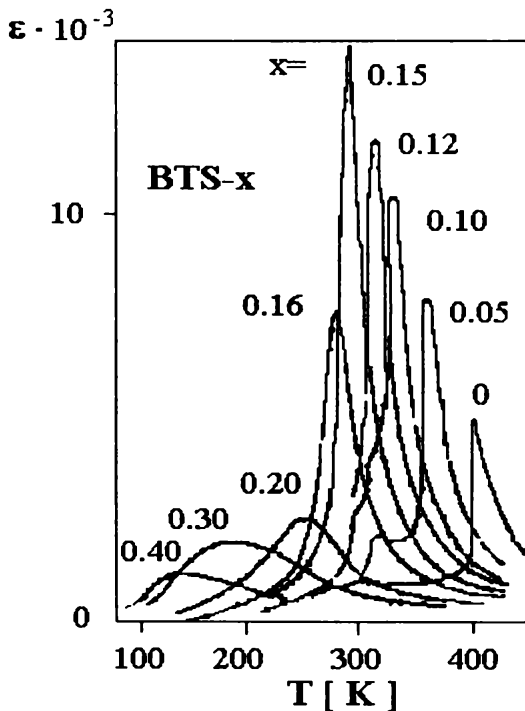


Rys. 6. Diagram fazowy dla BTS-x uzyskany na podstawie badań rentgenowskich oraz pomiarów przenikalności elektrycznej i polaryzacji pozostałej (T – średnia temperatura przejścia fazowego, x – koncentracja cyny)

Fig.6. Phase diagram for BTS-x (T – temperature of phase transition, x – Sn-concentration)

Uzyskany przez autora, na bazie pomiarów kalorymetrycznych, dielektrycznych i dylatometrycznych, powyższy diagram fazowy (rys. 6) jest zgodny z diagramami prezentowanymi w literaturze [32–35].

Wzrost koncentracji cyny wiąże się również ze wzrostem labilności układu w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, co powoduje wzrost wartości maksymalnej i rozmycie piku względnej przenikalności elektrycznej (rys. 7) i zmniejszenie rejestrowanych wartości polaryzacji.



Rys. 7. Temperaturowe zmiany względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  dla polikrystalicznego BTS-x [32]

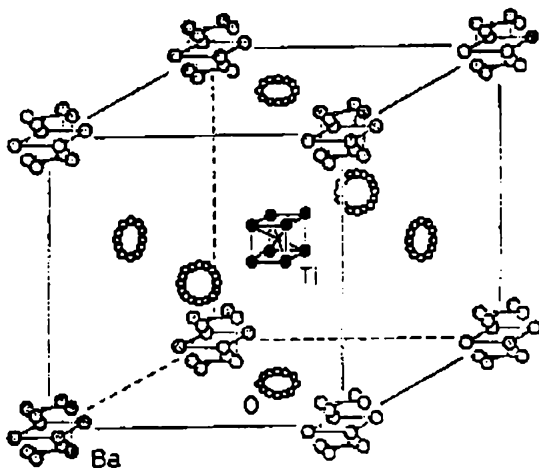
Fig. 7. Temperature dependence of dielectric constant  $\epsilon$  for polycrystalline BTS-x [32]

## 2. Cel i metodyka pracy

Zgodnie z przedstawioną wcześniej sugestią powstawania obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej i ich wpływem na własności fizyczne i charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego zostanie w tym rozdziale przedstawiona analiza obszaru crossover związanego z tym zjawiskiem. Następnie zostanie omówiony wpływ powstających w nim obszarów polarnych na własności ferroelektryczne materiału oraz ich podatność na czynniki zewnętrzne. Wpływ ten ma istotny związek z problemami występującymi przy interpretacji wyników uzyskiwanych metodami silnie lub słabo ingerującymi w strukturę materiału.

### 2.1. Tworzenie uporządkowania dalekiego zasięgu jako podstawa analizy własności fizycznych i charakteru przejść fazowych ferroelektryków

Przedstawione w rozdziale 1.3 fakty mają istotny wpływ na analizę zjawisk zachodzących w obszarach para-ferroelektrycznego i ferro-ferroelektrycznych przejść fazowych. Doprowadziło to do zaproponowania przez Comesę i Lamberta [21,22] modelu, według którego w fazie paraelektrycznej, w obszarze displacive-order-disorder-crossover (w skrócie crossover) [23] powstają dipole elektryczne wskutek przesunięcia jonów centralnych Ti w kierunkach  $\langle 111 \rangle$ . Kolejne badania strukturalne przeprowadzone przez Itoha [24] doprowadziły do zaproponowania modelu, z którego wynikały przesunięcia jonów Ba, Ti oraz O w kubicznej fazie paraelektrycznej jak na rysunku 8.

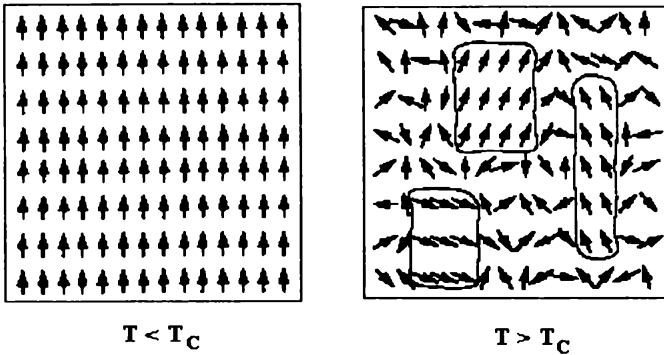


Rys. 8. Nieuporządkowana struktura w fazie kubicznej [24]  
 Fig. 8. Disordered structure in the cubic phase [24]

Powstające w fazie kubicznej dipole elektryczne łączą się w niewielkie zespoły (zwane w literaturze domenoidami, obszarami Kaenzinga, lub klastrami) o wyróżnionym kierunku polaryzacji dipolowej  $P_d$ . Ze względu na dużą dynamikę tych obszarów i związane z tym występowanie w nich wewnętrznych, silnych pól elektrycznych i naprężeń mechanicznych nie dają się one porządkować przez zewnętrzne pole elektryczne lub naprężenie mechaniczne (brak zmian w temperaturowych zależnościach  $\Delta l/l_0$ ). Dopiero obniżenie temperatury próbki poniżej temperatury przejścia fazowego prowadzi do ich kolektywizacji oraz dalekozasięgowego, wzajemnego oddziaływania elektrycznego (ferroelektrycznego) i powstawania domen ferroelektrycznych (rys. 9) [36].

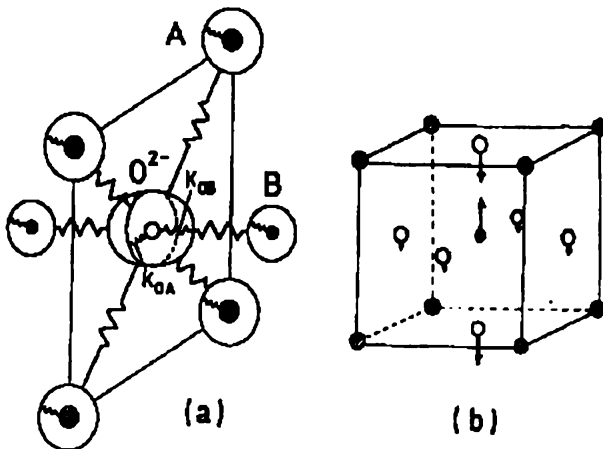
Tak więc obszar crossover charakteryzuje się przejściem od zachowania typu przemieszczenia do zachowania typu porządek-nieporządek. Przyjęcie tego modelu spowodowało, podobnie jak w czystym tytanianie baru, konieczność weryfikacji obrazu para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w kilku innych materiałach o strukturze perowskitu. Przesunięcie jonu centralnego w kierunku środka ściany (001) w fazie tetragonalnej (rys. 10) jest w przypadku tego modelu wektorową sumą przesunięć (111) w kierunkach czterech naroży górnej ściany. Prowadzi to do deformacji

tetragonalnej komórki elementarnej. W niższych temperaturach wg modelu Comesa mamy do czynienia z wyróżnieniami przesunięć jonu centralnego (Ti) w kierunkach naroży jednej krawędzi (deformacja rombowa), a następnie w kierunku jednego naroża (deformacja romboedryczna).



Rys. 9. Uporządkowanie elektryczne krótkozasięgowe powyżej  $T_C$  i dalekozasięgowe poniżej  $T_C$  [36]

Fig. 9. Variation of the ferroelectric order below and above  $T_C$  [36]



Rys. 10. (a) Model powłokowy nieliniowej polaryzowalności dla perowskitów  $ABO_3$ , uwzględniający polaryzację elektronową. Elipsoida w pozycji tlenu reprezentuje symetrię tej polaryzowalności. (b) Wektor własny ferroelektrycznej miękkiej mody [37]

Fig. 10. (a) Nonlinear polarizability model for  $ABO_3$  perovskites. The ellipsoid at the oxygen site represents the symmetry of its polarizability. (b) Eigenvector of the ferroelectric soft mode [37]



Wyniki badań monokryształu BT w zewnętrznym polu elektrycznym i przy naprężeniu mechanicznym [38] pozwalają stwierdzić, że omawiany wyżej obszar crossover nie jest podatny na działanie zewnętrznych pól elektrycznych i mechanicznych. Podatność na te czynniki ujawniła się dopiero w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, w którym powstaje dalekozasięgowe, wzajemne oddziaływanie elektryczne.

## CEL PRACY

Powstaje pytanie czy obszar crossover jest równie niewrażliwy na inne czynniki, np. strukturalne. Aby odpowiedzieć na to pytanie przeprowadzono bardzo obszerne badania dylatometryczne, kalorymetryczne, rentgenowskie, dielektryczne i elektryczne oraz obserwacje mikrostruktury próbek  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (BTS-x). Istotna jest również odpowiedź na pytanie jak powyższe fakty wpływają na interpretację zachowania się materiału ferroelektrycznego w obszarach przejść fazowych i odpowiednie jego własności fizyczne oraz jak zmienia się stabilność obszarów polarnych i ich zachowanie w obszarach przejść fazowych i w fazach ferroelektrycznych. Ważne jest też określenie możliwości modyfikacji tych własności, jak również próba wprowadzenia prostego kryterium klasyfikacji materiałów ferroelektrycznych.

Zadania te zostaną zrealizowane na bazie analizy stopnia kolektywizacji powstających dipoli i zasięgu wzajemnego ich oddziaływania elektrycznego przy tworzeniu fazy ferroelektrycznej.

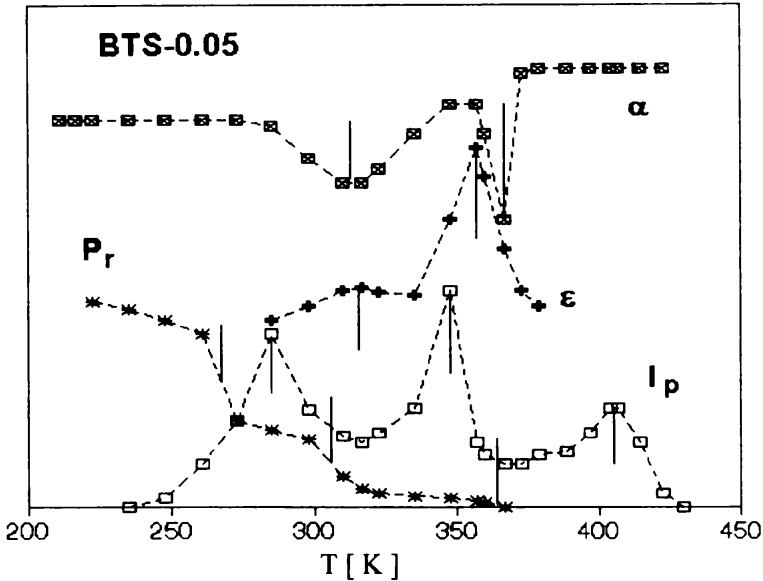
## WYBÓR MATERIAŁU BADAWCZEGO

Dla tak sprecyzowanej tematyki badawczej wybrano tytanium baru z podstawieniami cyny w podsięci B. BTS-x jest znakomitym materiałem do tego typu analizy. W zależności od koncentracji cyny pokazuje on przejścia fazowe od ostrych (czysty BT), przez rozmyte ( $0 < x < 0.15$ ) aż do zachowania szklстого ( $x > 0.15$ ). Jako uzupełniające zostaną też przedstawione niektóre wyniki badań materiałów z typowym zachowaniem

relaksacyjnym lub szklistym, jak np.  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PCN) lub  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (PCT). Badane materiały zostały uzyskane przez autora w IF UŚ w Katowicach (PCN i PCT) oraz w IFil WSP w Krakowie i w Zakładach Ceramicznych Hermsdorf w Niemczech (BTS).

## 2.2. Wybór metod pomiarowych

Dla realizacji celów postawionych w poprzednim rozdziale postanowiono wykorzystać różnorodne metody, które umożliwiłyby jak najbardziej wszechstronną analizę zjawisk występujących w badanych perowskitach. Jak wykazały wcześniejsze badania materiały ferroelektryczne są bardzo podatne na działanie czynników zewnętrznych w fazach ferroelektrycznych i w obszarach przejść fazowych. Dlatego też metody te zostały podzielone na dwie grupy. Pierwszą z nich nazwano umownie metodami próbki quasi-swobodnej i należą do niej metody, w których nie stosuje się zewnętrznego pola elektrycznego i naprężeń mechanicznych o dużych wartościach (pomiarы dylatometryczne, kalorymetryczne i strukturalne oraz niskonapięciowe pomiarы dielektryczne i pomiarы przewodnictwa). Drugą grupę stanowią metody silnie ingerujące elektrycznie i mechanicznie w strukturę próbki (pomiarы prądu piroelektrycznego, polaryzacji indukowanej i pozostałej, pomiarы dylatometryczne deformacji indukowanej). Obie grupy metod dają niejednokrotnie znacznie różniące się wyniki, szczególnie w materiałach o dużym udziale fazy szklistej i mogą prowadzić do indukowania przejść fazowych w niektórych tego typu materiałach. Przykładem takiego materiału, który powoduje różniące się między sobą odpowiedzi materiału jest BTS-0.05. Rysunek 11 przedstawia wyniki badań metodami nie ingerującymi (pomiarы dylatometryczne i przenikalności elektrycznej) oraz metodami ingerującymi (pomiarы prądu i polaryzacji pozostałej). Widać na nim, że pierwsze z nich ukazują dwie anomalie, a drugie trzy.



Rys. 11. Temperaturowe zależności współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej- $\alpha$ , przenikalności elektrycznej -  $\epsilon$ , piroprądu -  $I_p$  oraz polaryzacji pozostałej  $P_r$  polikrystalicznego BTS-0.05 [39]

Fig. 11. Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion- $\alpha$ , relative permittivity -  $\epsilon$ , pyrocurrent -  $I_p$  and remanent polarization  $P_r$  for polycrystalline BTS-.05 [39]

### 2.2.1. METODY SŁABO INGERUJĄCE W BADANY MATERIAL

Termiczne pomiary rozszerzalności liniowej [40] wykonano przy pomocy automatycznie sterowanego stanowiska wykorzystując metodę interferometryczną. Metoda ta umożliwiła badanie próbek o długości od 1 mm do kilku centymetrów z dokładnością bezwzględną  $10^{-8}$ m. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od ok. 100 K do ok. 850 K. Stanowisko badawcze (schemat ideowy przedstawiono w [25]) umożliwiała równoczesne pomiary deformacji i polaryzacji indukowanej w funkcji przykładanego, zewnętrznego pola elektrycznego (lub naprężenia mechanicznego). Pole to wytwarzane było przez automatyczny generator opisany w pracy [41].

Pomiary kalorymetryczne polikrystalicznego BTS w zakresie od ok. 280 K do 720 K przeprowadzono metodą DSC w MLU Halle-Wittenberg wykorzystując automatyczne stanowisko firmy Hewlett-Packard. Przeprowadzono też analizę DTA [42] obszaru crossover polikrystalicznych próbek BTS otrzymanych metodą półceramiczną [43]. Dla tych ostatnich powtórzono pomiary wykorzystując polarymetr skaningowy Unipan typ 606. Próbki o masach 1.5 – 2 g ogrzewano z prędkością 2 K/min.

W ramach badań strukturalnych przeprowadzono pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich na polikrystalicznych próbkach BTS z wykorzystaniem dyfraktometru typu TUR. Wstępne pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej, w zakresie kątowym od 20 do 80 stopni z odstępem 0.1 stopnia. Następnie do analizy składu fazowego i analizy zmian parametrów komórki elementarnej wybrano linie (200) i (110) i prowadzono pomiary z odstępem 0.05 stopnia w szerokim zakresie temperatur, który obejmował fazę paraelektryczną, obszar para-ferroelektrycznego przejścia fazowego i fazę ferroelektryczną. W temperaturze pokojowej przeprowadzono obserwacje struktury domenowej wytrawionych próbek polikrystalicznych BTS.

Do pomiarów przenikalności elektrycznej wykorzystano automatyczny mostek pojemności HP 4270A w zakresie częstotliwości od 1 kHz do 1 MHz oraz mostek pojemności TESLA BM 595 mierzący w zakresach od 100 Hz do 20 kHz takie wielkości fizyczne, jak: względna przenikalność elektryczna –  $\epsilon$ , tangens kąta stratności –  $\text{tg}\delta$ , rezystancja – R, impedancja – Z i dobroć układu – Q. Powyższe pomiary wykonywano z szybkością zmian temperatury (grzania lub chłodzenia) nie przekraczającą 3 K/min, co gwarantowało utrzymanie gradientu w próbce nie przekraczającego 1 K. Pomiary przewodnictwa elektrycznego przeprowadzono przy pomocy skonstruowanego we własnym zakresie automatycznego stanowiska pomiarowego przykładając pole elektryczne o wartości amplitudy natężenia  $E=100$  V/m.

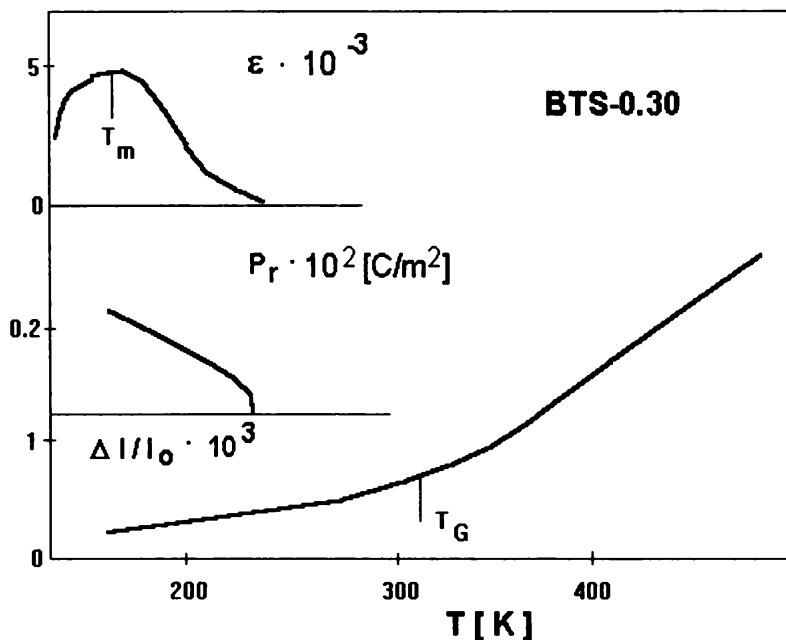
## 2.2.2. METODY SILNIE INGERUJĄCE W BADANY MATERIAŁ

W drugiej grupie pomiarowej stosowano metody powiązane z przykładaniem na próbkę pól elektrycznych rzędu  $10^5$  –  $10^6$  V/m. Przy pomiarach prądu piroelektrycznego stosowano szybkości grzania przekraczające wartości 10 K/min. Podobne wartości zewnętrznego pola elek-

trycznego stosowano przy zdejmowaniu pętli histerezy dielektrycznej i przy badaniu deformacji indukowanej (w układzie E-P-s).

Pomiary czasowe wykonywano dla, uprzednio wygrzanych w temperaturze 720 K, próbek schładzanych do temperatury pomiarowej i utrzymywanych w niej za pomocą automatycznego układu stabilizującego próbkę z dokładnością do 0.03 K. Uzyskane wyniki przedstawiano w skali logarytmicznej, co umożliwiało wyznaczenie przedziałów o określonych wartościach stałych czasowych.

Rysunek 12 ukazuje, jak bardzo zanika zgodność między temperaturami anomalii wybranych wielkości fizycznych obserwowanych przy stosowaniu różnych metod pomiarowych w materiałach o dużym udziale fazy szklistej (BTS-0.30 [44]).



Rys. 12. Temperaturowe zależności: względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ , polaryzacji pozostałej  $P_r$  i względnej rozszerzalności liniowej  $\Delta l/l_0$  dla polikrystalicznego  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  [44]

Fig. 12. Temperature dependencies of: the relative permittivity  $\epsilon$ , the remanent polarization  $P_r$  and the relative linear expansion  $\Delta l/l_0$  for polycrystalline  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  [44]

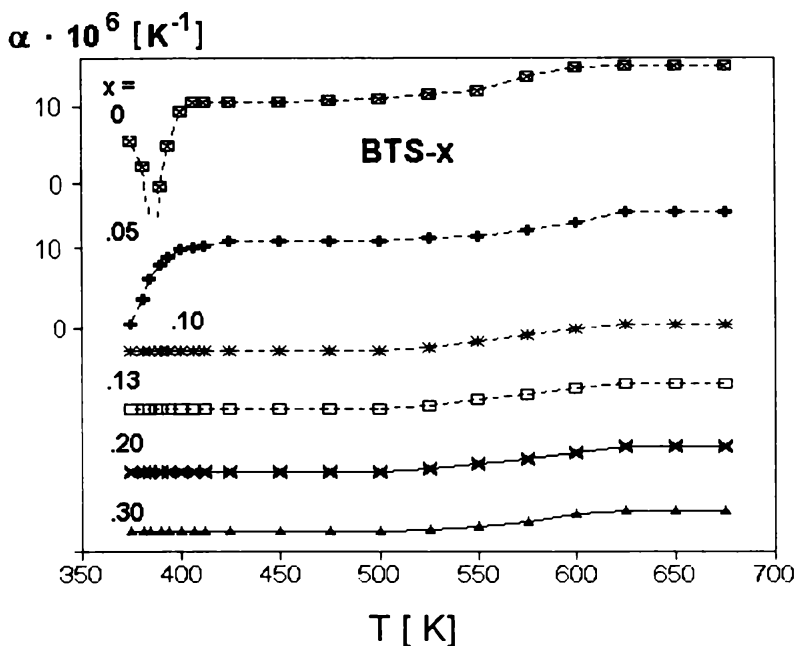
## 3. Wyniki badań

### 3.1. Badania dylatometryczne

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki termicznych pomiarów zmian względnej rozszerzalności liniowej polikrystalicznych próbek BTS-x. Pomiary te prowadzono najpierw w obszarze crossover w fazie paraelektrycznej. Następnie wyznaczono temperaturowe zmiany współczynnika względnej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  (rys. 13). Wynika z niego, że zmiany te rozpoczynają się dla wszystkich składów w temperaturze ponad 600 K i kończą się w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Dla wszystkich składów uzyskuje się też podobny skok wartości  $\alpha$  w pobliżu 600 K.

Obserwacje te świadczą wyraźnie o tym, że zachowanie BTS-x w obszarze crossover jest niezależne od koncentracji cyny. Fakt ten wiąże się z brakiem występowania w tym obszarze dalekozasięgowego oddziaływania elektrycznego powstających i rosnących obszarów polarnych. Tak więc nieferroaktywne jony cyny nie mogą w istotny sposób zaburzać krótkozasięgowych oddziaływań w obszarach polarnych.

W celu sprawdzenia wpływu jonów Sn na własności materiału w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego (gdzie powstaje dalekozasięgowe oddziaływanie elektryczne dipoli) przeprowadzono termiczne pomiary dylatometryczne (względnej rozszerzalności liniowej) dla monokrystalicznej próbki czystego tytanianu baru (rys. 14). Pomiary te prowadzono od temperatur leżących powyżej obszaru crossover (ponad 700 K) do temperatur występowania ferroelektrycznej fazy tetragonalnej. Wykonano je w trzech różnych warunkach pomiarowych:

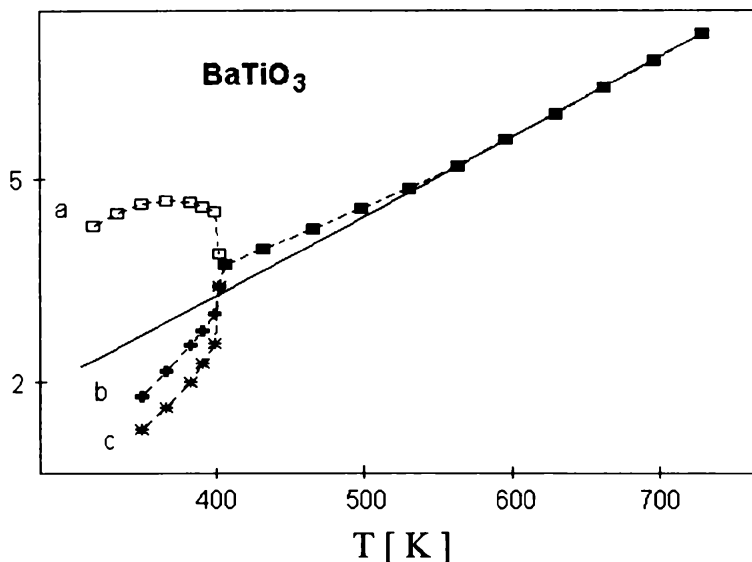


Rys. 13. Temperaturowa zależność współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  dla polikrystalicznego  $\text{BTS-x}$  [28]

Fig. 13. Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion  $\alpha$  for polycrystalline  $\text{BTS-x}$  [28]

- a – dla próbki swobodnej,
- b – dla próbki z przyłożonym w kierunku pomiarowym naprężeniem  $\rho = 1 \text{ MPa}$ ,
- c – dla próbki z ww. naprężeniem i prostopadłym polem elektrycznym o natężeniu  $E = 2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ .

Z poniższego rysunku wynika brak wpływu zewnętrznego pola elektrycznego lub naprężenia mechanicznego na obserwowane względne wydłużenie w obszarze crossover.

$\Delta l/l \cdot 10^3$ 

Rys. 14. Termiczna rozszerzalność tytanianu baru podczas chłodzenia dla: próbki swobodnej – a, próbki z przyłożonym w kierunku pomiarowym naprężeniem  $p = 1$  MPa – b, próbki z ww. naprężeniem i prostopadłym polem elektrycznym o natężeniu  $E = 2 \cdot 10^5$  V/m – c [28]

Fig. 14. Thermal expansion of barium titanate at cooling: a – for free sample; b – for sample under vertical stress  $p = 1$  MPa; c – for sample under vertical stress  $p = 1$  MPa and with the electric field perpendicular to the stress direction  $E = 2 \cdot 10^5$  V/m [28]

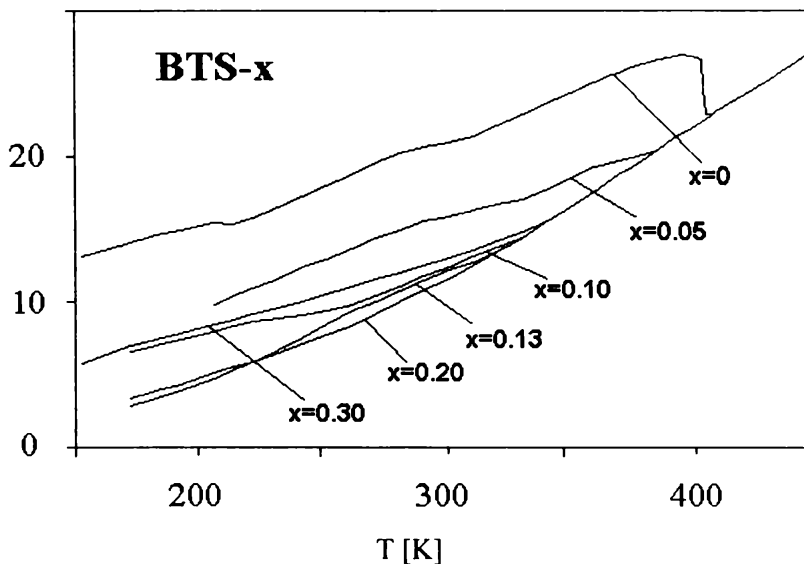
Ma to związek z dynamicznym charakterem obszarów polarnych i występowaniem w nich silnych, lokalnych, wewnętrznych pól elektrycznych i naprężeń mechanicznych. Zanik tych pól i powstawanie dalekozaśięgowego oddziaływania elektrycznego prowadzi do silnego wpływu nieferroaktywnych jonów Sn na tworzącą się strukturę domenową w obszarze przejścia fazowego.

Kolejnym etapem były pomiary dylatometryczne w obszarach ferroelektrycznych BTS. Pomiary te, jako jedna z metod nieingerujących, dają ważne informacje o zachowaniu próbki swobodnej. Przedstawione niżej



(rys. 15) temperaturowe zmiany względnej rozszerzalności liniowej ukazują bardzo silny wpływ koncentracji cyny – x na średnią temperaturę i charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Obserwuje się obniżenie tej temperatury oraz wzrost rozmycia tego przejścia ze wzrostem koncentracji Sn. Powyżej 20% Sn zaobserwowano wzrost średniej temperatury tego przejścia fazowego. Fakt ten, choć stoi on w sprzeczności z niektórymi danymi literaturowymi, potwierdzają inne badania autora.

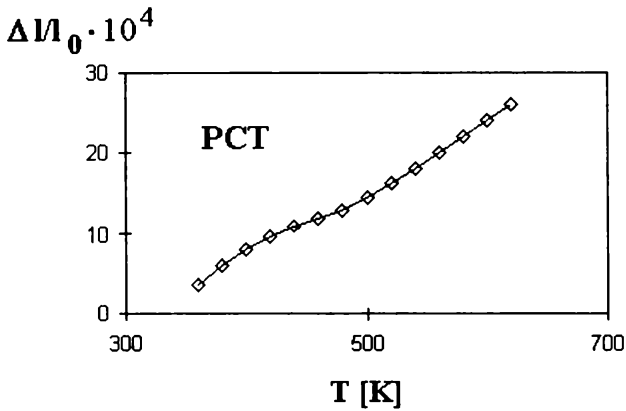
$$\Delta l/l_0 \cdot 10^4$$



Rys. 15. Temperaturowa zależność względnej rozszerzalności liniowej polikrystalicznych próbek BTS-x ( $x=0...0.30$ ) [25]

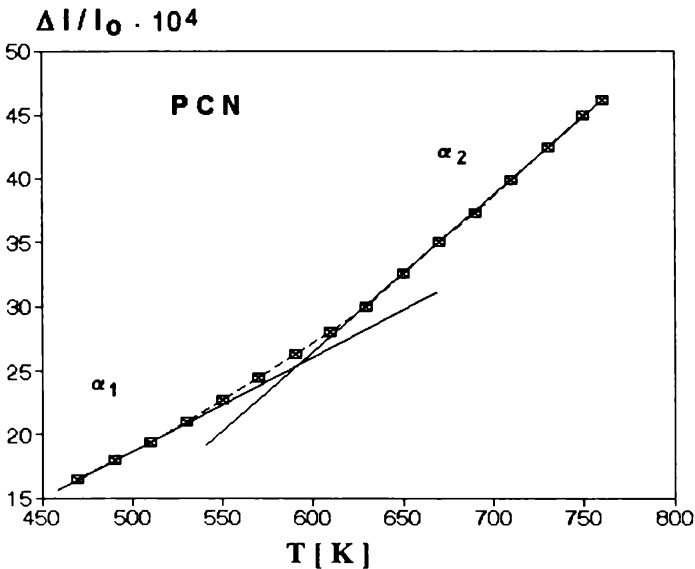
Fig. 15. Temperature dependence of the relative linear expansion of polycrystalline samples of BTS-x ( $x = 0, \dots, 0.30$ ) [25]

Do koncentracji 13% Sn obserwowano temperaturową zależność względnej rozszerzalności liniowej typową dla rozmytych przejść fazowych w materiałach ferroelektrycznych o strukturze perowskitu. Innym przykładem takiej zależności jest wykres  $\Delta l/l_0(T)$  uzyskany dla polikrystalicznej próbki  $\text{PbCd}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  (PCT – rys. 16) [45].



Rys. 16. Temperaturowa zależność względnej rozszerzalności liniowej  $\Delta l/l_0$  dla polikrystalicznego PCT [45]

Fig. 16. The temperature dependence of linear expansion  $\Delta l/l_0$  for polycrystalline PCT [45]



Rys. 17. Temperaturowa zależność termicznej rozszerzalności liniowej polikrystalicznego  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PCN ( $\alpha_1=8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_2=14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [46]

Fig. 17. Temperature dependence of the coefficient of thermal linear expansion for polycrystalline  $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PCN ( $\alpha_1=8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_2=14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [46]

Od koncentracji 20% Sn obserwowano termiczną rozszerzalność liniową typową dla materiałów z zachowaniem szklistym. Podobną zależność (rys. 17) uzyskano w pomiarach dylatometrycznych dla polikrystalicznej próbki  $\text{PbCd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PCN).

Ciekawy jest fakt, że również obszar crossover tytanianu baru charakteryzuje się podobną temperaturową zależnością rozszerzalności liniowej. Może to sugerować możliwość traktowania tego obszaru jako pewnego rodzaju szkła dipolowego.

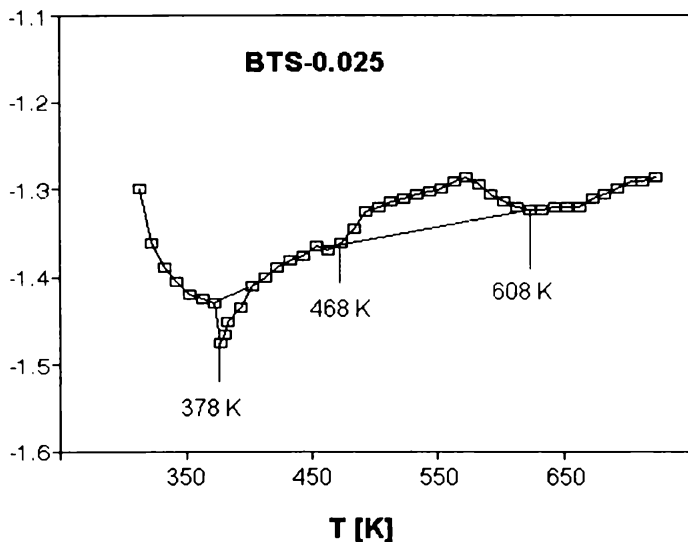
### 3.2. Pomiary kalorymetryczne

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki badań kalorymetrycznych polikrystalicznych próbek BTS. Badania te wykonano przy pomocy metod DSC i DTA w fazie paraelektrycznej i w fazach ferroelektrycznych przejść fazowych.

Rysunek 18 przedstawia przykładową, temperaturową zależność  $\Delta T(T)$  uzyskaną w pomiarach DTA dla „dziewiczej” próbki BTS-0.025. Widać na nim wyraźną anomalię w zakresie temperatur ok. 470 K– 610 K. Zakres ten odpowiada obszarowi crossover. Podobne anomalie obserwowano w tym obszarze dla pozostałych składów. Wygrzewanie próbek w temperaturach leżących powyżej tego obszaru prowadziło do zmniejszenia powierzchni obserwowanej w nim anomalii. Może to być tłumaczone zmniejszeniem wpływu defektów strukturalnych i odstępstw od stechiometrii (powstających przy szybkim schłodzeniu materiału po jego spieku) po dłuższym wygrzewaniu próbek.

Przedstawione wyżej wyniki potwierdzają sugestię Comesa i Lamberta występowania obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej w BT, a także w BTS-x. Dane literaturowe sugerują, że jest to być może ogólna własność tworzących się obszarów polarnych w materiałach o strukturze perowskitu. Z powyższego wynika też, że przejście fazowe w BT traktowane dotychczas jako przejście typu przemieszczenia powinno być klasyfikowane jako przejście typu porządek-nieporządek z równoczesnym efektem typu przemieszczenia.

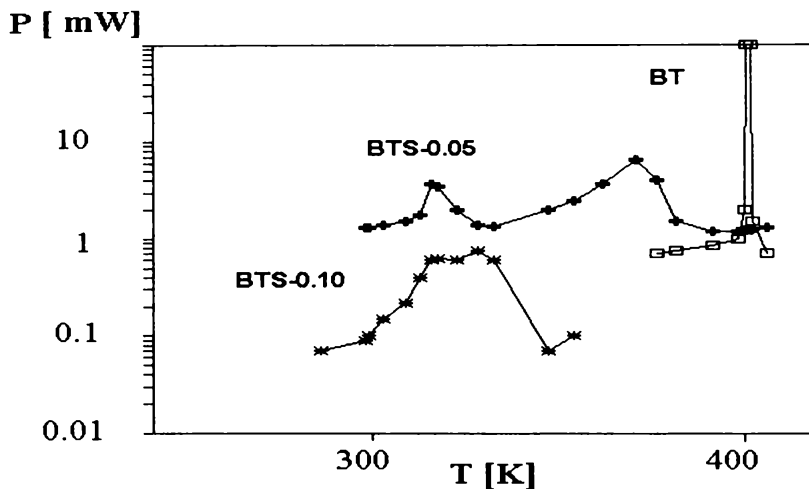
$\Delta T$  [K]



Rys. 18. Zależność  $\Delta T(T)$  uzyskana w pomiarach DTA dla polikrystalicznego BTS-0.025  
Fig. 18.  $\Delta T(T)$  – dependence obtained in DTA – measurements for polycrystalline BTS-0.025

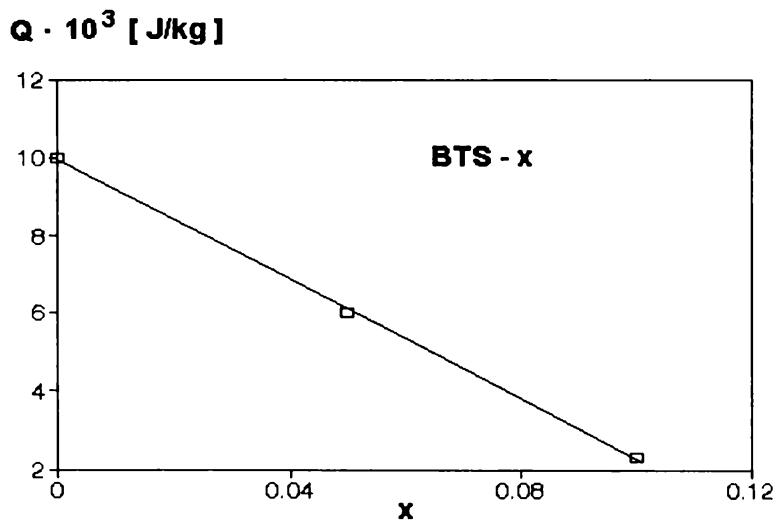
Istnienie w BT (powyżej  $T_C$ ) obszarów polarnych pociąga za sobą konieczność wprowadzenia do rozważań dotyczących własności i charakteru przejść fazowych polaryzacji dipolowej  $P_d$ . Jej występowanie umożliwia pełniejsze zrozumienie procesów zachodzących w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

Poniżej przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych uzyskanych za pomocą metody DSC (rys. 19). Widać na nim bardzo ostry pik odpowiadający para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu w czystym BT. Widać też wyraźnie, że od koncentracji 5% cyny następuje zlewanie niskotemperaturowych przejść fazowych. Dla koncentracji cyny  $x=10\%$  obserwuje się już tylko jedną anomalię odpowiadającą para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu R-C.



Rys. 19. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych uzyskanych metodą DSC dla polikrystalicznych próbek BTS-x

Fig. 19. The temperature changes of power signal for polycrystalline samples of BTS-x (DSC – method)



Rys. 20. Zależność ciepła przemiany fazowej od koncentracji cyny x dla polikrystalicznego BTS-x

Fig. 20. The dependence of heat of phase transition versus Sn – concentration  $x$  for polycrystalline BTS-x

Z uzyskanych wyników wyznaczono ciepło przemiany fazowej w zależności od koncentracji cyny (rys. 20). Zależność tę wykorzystano do obliczenia rozmiarów obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej w pobliżu temperatury przejścia fazowego (rozdział 4).

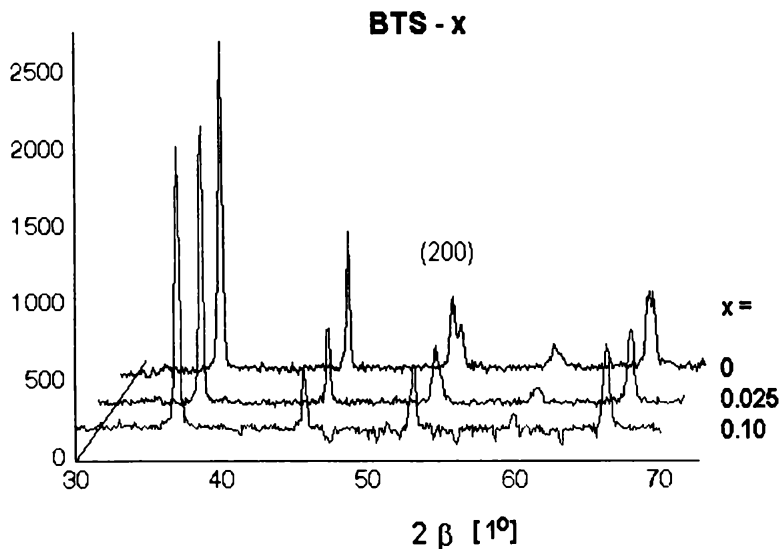
Przedstawione wyżej wyniki badań kalorymetrycznych wspólnie z badaniami dylatometrycznymi i dielektrycznymi stanowią w obrębie grupy metod „nieingerujących” podstawę analizy własności fizycznych badanego materiału. W przypadku polikrystalicznych próbek BTS-x dają pełne potwierdzenie wpływu nieferroaktywnego składnika (Sn) na charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego ujawniając rosnące jego rozmycie ze wzrostem wartości  $x$ .

### 3.3. Badania strukturalne

Synteza polikrystalicznych próbek BTS odbywała się w temperaturze ok. 1200 K. Następnie spiekano je w temperaturze ok. 1500 K. Dla uzyskanych składów przeprowadzono pomiary gęstości względnej (stosunek rzeczywistej do teoretycznie wyznaczonej z danych rentgenowskich), która wynosiła od 84 do 86%. Przeprowadzone w temperaturze pokojowej badania rentgenowskie potwierdziły dobrą czystość uzyskanych materiałów. Poniższy rysunek przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie dla polikrystalicznych próbek BTS- $x$  ( $x=0, 0.025, 0.10$ ).

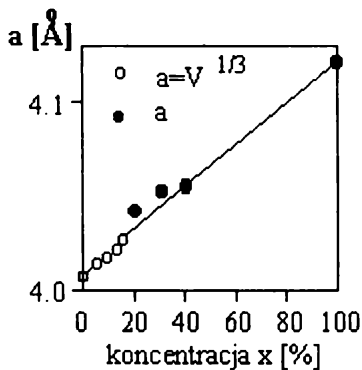
W celu przeanalizowania składu fazowego wybrano dobrze wykształconą linię (200). Z analizy jej profilu wynika rozszczepienie tej linii w czystym BT odpowiadające fazie tetragonalnej [35,47,48]. Profil tej linii dla BTS-0.10 wskazuje na występowanie fazy romboedrycznej. Szerokość połówkowa omawianej linii wzrasta od wartości ok. 0,7 stopnia dla czystego BT do wartości ok. 1,1 stopnia dla BTS-0.10. Analiza profili linii (200) dla BT, BTS-0.05 i innych składów uzyskanych w fazach paraelektrycznych i ferroelektrycznych oraz w obszarach para-ferroelektrycznych przejść fazowych potwierdza przedstawiony w literaturze [28,33] diagram fazowy dla BTS- $x$  (rys. 6). Silne rozmycie i podział tej linii w BTS-0.10 poniżej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego jest związany z koegzystencją fazy paraelektrycznej C z pozostałymi fazami ferroelektrycznymi T, O, R w temperaturze 333 K.

I. zliczeń



Rys. 21. Dyfraktogramy polikrystalicznych próbek: BT, BTS-0.025 i BTS-0.10 w temperaturze pokojowej ( $\beta$  – kąt Bragga)

Fig. 21. Diffraction patterns for polycrystalline samples: BT, BTS-0.025 and BTS-0.10 in room temperature ( $\beta$  – Bragg angle)



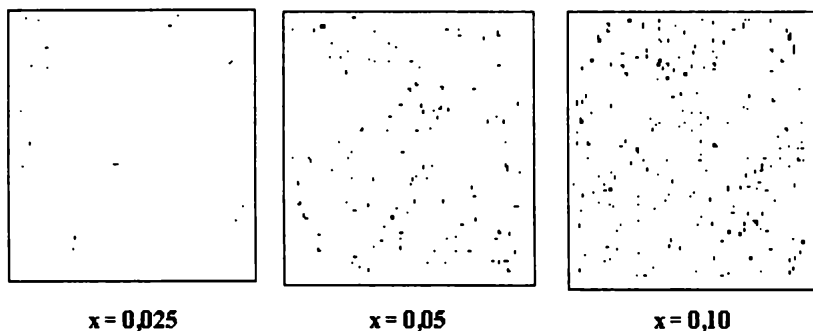
Rys. 22. Rozmiary komórki elementarnej obliczonej z badań rentgenowskich dla roztworu stałego  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  [35]

Fig. 22. Dependence of the lattice parameter calculated on the basis of the results of XRD profilus of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  solid solution [35]

Rysunek 22 przedstawia wykres zmienności parametru komórki elementarnej BTS-x w funkcji koncentracji cyny – x [35].

Z zależności tej wynika, że zgodnie z regułą Vegarda średni parametr komórki elementarnej BTS rośnie liniowo ze wzrostem koncentracji składnika nieferroaktywnego ( $\text{BaSnO}_3$ ).

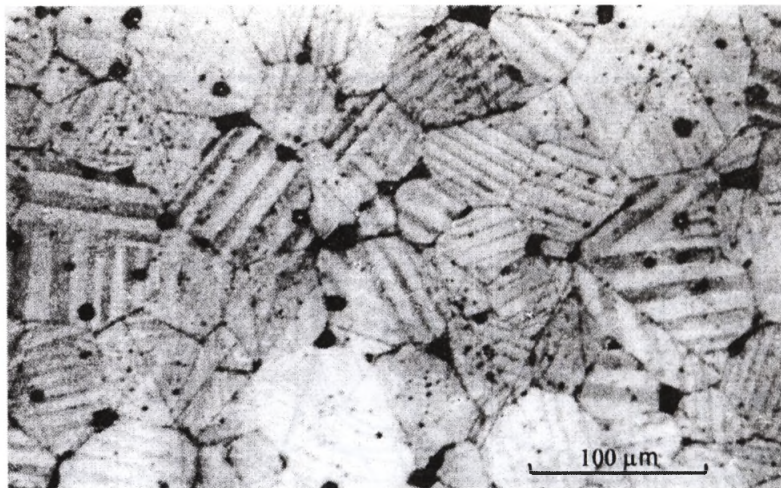
Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań z wykorzystaniem sondy rentgenowskiej i mikroskopu polaryzacyjnego mające na celu wyznaczenie mikroskopowego rozkładu atomów cyny i strukturę domenową próbek tego ferroelektryka. Rysunek 23 przedstawia zdjęcia rozkładu jonów Sn w polikrystalicznych próbkach BTS-x ( $x=0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,10$ ). Świadczą one o w miarę równomiernym wbudowaniu się tych jonów w strukturę materiału. Analiza intensywności odpowiednich składowych rozproszonego promieniowania (wzdłuż określonych kierunków wybranych wycinków) potwierdziła zgodność z założonym składem dla większości analizowanych obszarów. Niektóre z nich sugerowały jednak wtrącenia o innym od założonego składzie.



Rys. 23. Rozmieszczenie atomów cyny w polikrystalicznym BTS-x (podstawa rysunku- $10^{-4}$ m.)  
Fig. 23. Configuration of Sn-atoms in polycrystalline BTS-x

Rysunek 24 przedstawia strukturę domenową polikrystalicznej próbki czystego tytanianu baru uzyskaną za pomocą polaryzacyjnego mikroskopu interferencyjnego. Widać na nim strukturę ziarnistą próbki. Obrazy domen  $90^\circ$  powstały dzięki różnicy szybkości trawienia próbki zależnej od kierunku polaryzacji w ziarnie.





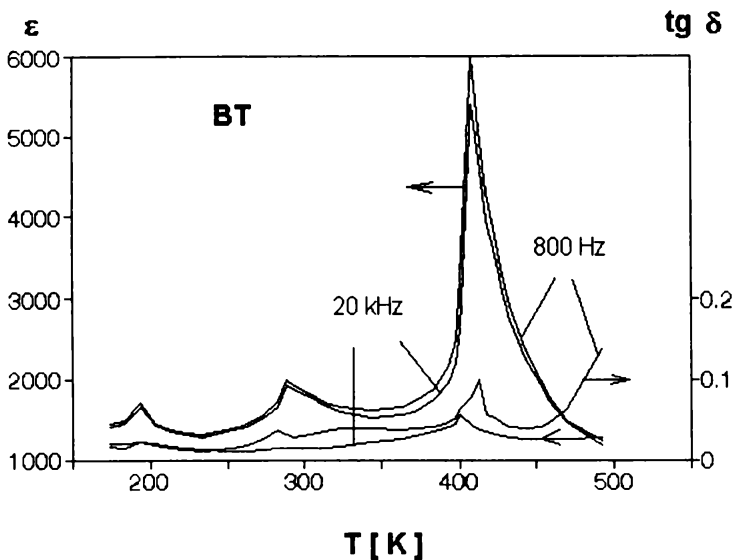
Rys. 24. Struktura domenowa polikrystalicznego BT uzyskana przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego

Fig. 24. Domain structure of polycrystalline BT (polarisation microscope)

Prowadzone przez autora pomiary wielkości ziaren w próbkach o różnych składach pozwoliły stwierdzić, że ze wzrostem koncentracji cyny ich rozmiary malały od kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  dla czystego BT do kilku  $\mu\text{m}$  dla BTS-0.30. Obserwacja ta potwierdza silny, destrukcyjny wpływ nieferroaktywnych jonów Sn na tworzenie się dalekozasięgowego oddziaływania elektrycznego w obrębie domen ferroelektrycznych w fazie ferroelektrycznej badanego perowskitu.

### 3.4. Pomiary względnej przenikalności elektrycznej i dyspersji dielektrycznej

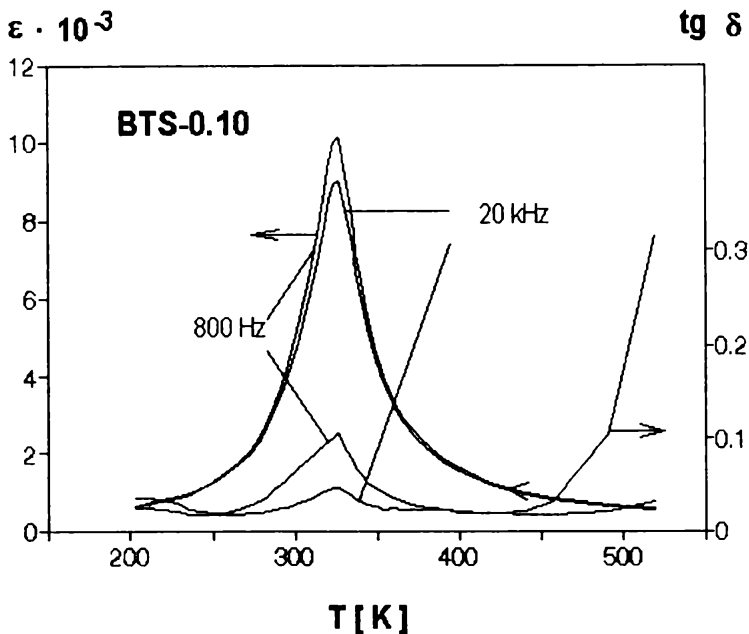
Poniżej przedstawiono wybrane wyniki temperaturowych pomiarów względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności  $\text{tg}\delta$ . Pomiary te przeprowadzono dla polikrystalicznych próbek BTS-x przy koncentracji cyny x od 0 do 30%. Rysunki 25 i 26 przedstawiają uzyskane w chłodzeniu wyniki przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz dla BT i BTS-0.10.



Rys. 25. Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg } \delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BT

Fig. 25. Temperature dependence of relative permittivity –  $\epsilon$  and of loss-angle tangent –  $\text{tg } \delta$  at frequencies of measuring field equal to 800 Hz and 20 kHz at cooling of polycrystalline BT sample

Uzyskana dla czystego tytanianu baru zależność  $\epsilon(T)$  ukazuje trzy wyraźne piki w obszarach przejść fazowych: para-ferroelektrycznego powyżej temperatury 400 K i dwóch ferro-ferroelektrycznych w temperaturach poniżej 200 K i poniżej 300 K. Widać też, że zmiana częstotliwości nie wpływa w istotny sposób na temperaturę  $T_m$  odpowiadającą maksymalnej wartości  $\epsilon$ . Podobny wniosek dotyczący braku wpływu częstotliwości na  $T_m$  można wysnuć z analizy wykresu  $\epsilon(T)$  dla próbki BTS-0.10. Przy tej ostatniej widać jednak już wyraźniej obniżenie maksymalnej wartości  $\epsilon$  ze wzrostem wartości częstotliwości. Najważniejsza zmiana, jaka występuje przy tym składzie, to zlanie się wszystkich trzech przejść fazowych R-O, O-T i T-C w jedno para-ferroelektryczne przejście R-C.

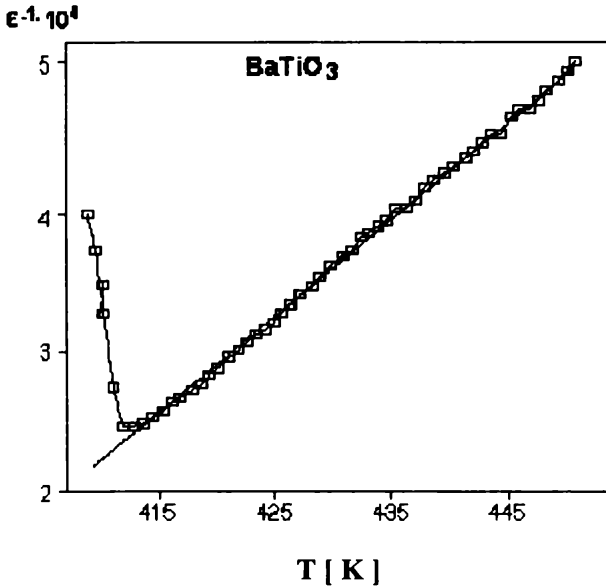


Rys. 26. Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej –  $\epsilon$  i tangensa kąta stratności –  $\text{tg} \delta$  przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz podczas chłodzenia próbki polikrystalicznego BTS-0.10

Fig. 26. Temperature dependence of relative permittivity –  $\epsilon$  and of loss-angle tangent –  $\text{tg} \delta$  at frequencies of measuring field equal to 800 Hz and 20kHz at cooling of polycrystalline BTS-0.10 sample

Rysunki 27 i 28 przedstawiają temperaturowe zależności odwrotności względnej przenikalności elektrycznej od temperatury. Dla czystego tytanianu baru widać w szerokim zakresie temperatur fazy paraelektrycznej liniową zależność  $\epsilon^{-1}(T)$  zgodną z prawem Curie-Weissa.

Rysunek 28 przedstawia zależności  $\epsilon(T)$  i  $\epsilon^{-1}(T)$  uzyskane w grzaniu i chłodzeniu dla BTS-0.10, a więc dla składu, przy którym zlewają się ze sobą wszystkie trzy przejścia fazowe. W przeciwieństwie do czystego BT widać w tej próbce odchylenie od prostoliniowej części wykresu  $\epsilon^{-1}(T)$  w temperaturze  $T_1$  leżącej ponad 80 K powyżej temperatury  $T_m$ .

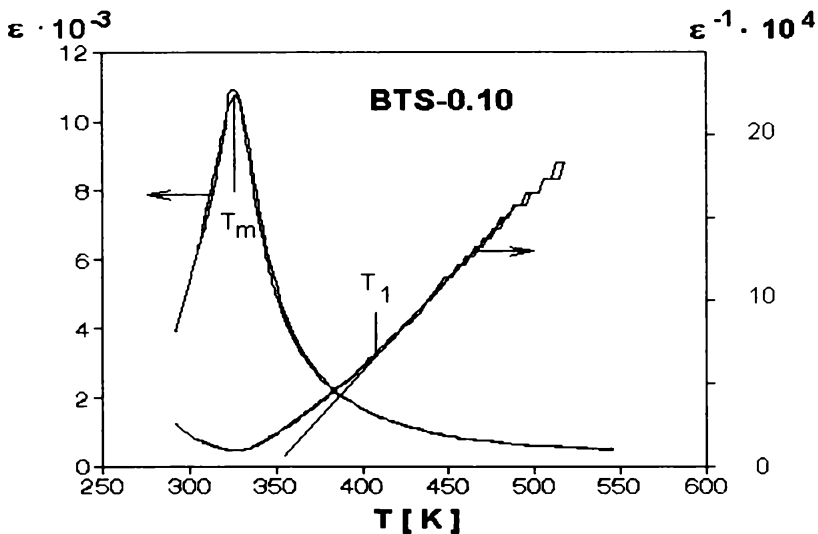


Rys. 27. Temperaturowa zależność względnej przenikalności elektrycznej i jej odwrotności dla wygrzanej próbki polikrystalicznego BaTiO<sub>3</sub> podczas grzania  
 Fig. 27. Temperature dependence of the relative permittivity and its reverse for the annealed, polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> – sample at heating

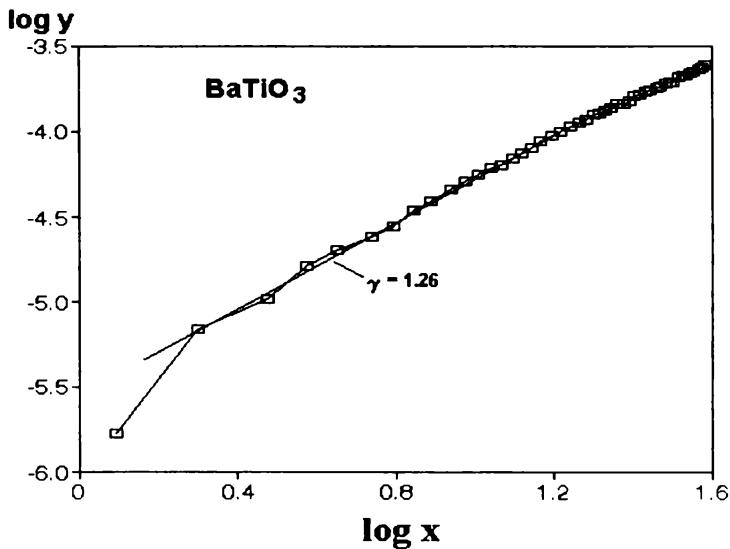
Przeprowadzono też dopasowanie otrzymanych wyników do poniższej zależności, charakteryzującej materiały z rozmytym przejściem fazowym [49].

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = A(T - T_m)^{\gamma} \quad (4)$$

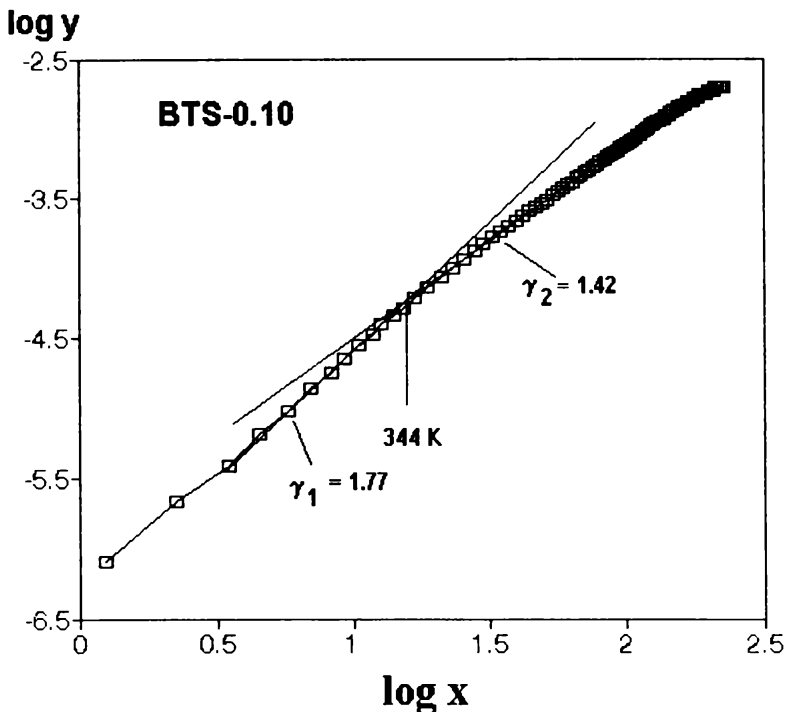
Następnie lewą stronę równania oznaczono przez „y”, a różnicę temperatur  $T - T_m$  przez „x”. Po obustronnym zlogarytmowaniu otrzymane wyniki przedstawiono w postaci  $\log(\log x)$ . Z rysunku 29 wynika, że w czystym tytanianie baru wartość  $\gamma$  wynosi 1.26. Wartość ta jest nieco większa od danych literaturowych [50].



Rys. 28. Temperaturowe zależności  $\epsilon$  i  $\epsilon^{-1}$  dla polikrystalicznego BTS-0.10  
 Fig. 28. Temperature dependencies  $\epsilon$  and  $\epsilon^{-1}$  for polycrystalline BTS-0.10



Rys. 29. Zależność  $\log y(\log x)$  dla wygrzanej próbki polikrystalicznego  $\text{BaTiO}_3$  ( $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )  
 Fig. 29. Dependence of  $\log y(\log x)$  for annealed polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$  ( $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )



Rys. 30. Zależność  $\log y(\log x)$  dla polikrystalicznego BTS-0.10 ( $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )  
 Fig. 30. Dependence of  $\log y(\log x)$  for polycrystalline BTS-0.10 ( $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ ,  $x = T - T_m$ )

Analogiczny wykres dla BTS-0.10 (rys. 30) daje dwie wartości  $\gamma$ . Poniżej 344 K (ponad 20 K powyżej  $T_m$ ) następuje zmiana wartości  $\gamma$  z 1,77 na 1,42. Obie te wartości są istotnie większe od wartości  $\gamma$  otrzymanej dla czystego tytanianu baru. Przesunięcie ich wartości w stronę liczby 2 sugeruje zmianę charakteru przejścia fazowego w kierunku rozmytej przemiany fazowej. Świadczy o tym również istotna zmiana szerokości połowkowej piku  $\epsilon$  (rozszerzenie temperaturowego obszaru przejścia fazowego). Względna niezależność temperatury  $T_m$  od częstotliwości świadczy także o zgodności z definicją rozmytego przejścia fazowego podaną w rozdziale 1. Warto zauważyć, że temperatura  $T_1$  [odchylenie od liniowej części  $\epsilon^{-1}(T)$ ] odpowiada temperaturze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w czystym tytanianie baru. Ostatni fakt koresponduje z podaną wcześniej sugestią uzależnienia temperatur przejść mikroobszarów od

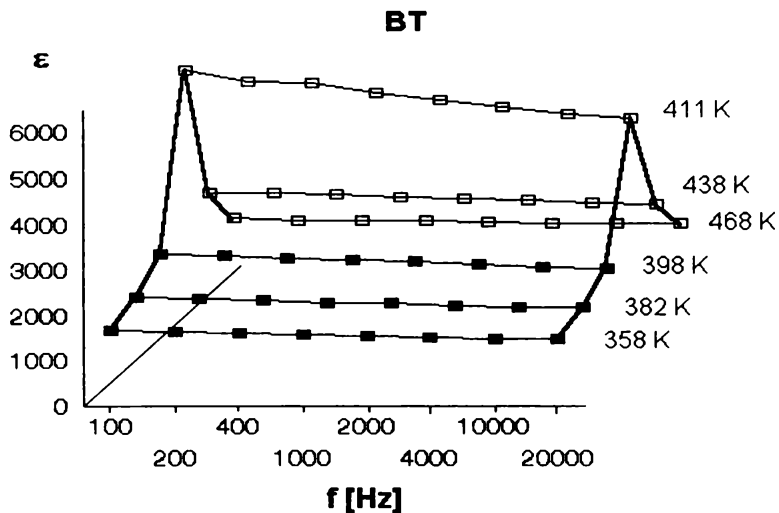
fluktuacji składu. Zgodność temperatury  $T_1$  w BTS-0.10 z temperaturą paraferroelektrycznego przejścia fazowego w BT może oznaczać początek udziału w przejściu fazowym obszarów o składzie czystego tytanianu baru.

Sugestia istnienia obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej została potwierdzona w badaniach rentgenowskich, dylatometrycznych i kalorymetrycznych. Rosnąca koncentracja Sn prowadzi w BTS do zamrażania fazy paraelektrycznej z tymi obszarami przy ochładzaniu materiału poniżej średniej temperatury paraferroelektrycznego przejścia fazowego. Istnienie takich obszarów w pobliżu tej temperatury powinno wiązać się z występowaniem dyspersji częstotliwościowej w pomiarach dielektrycznych BTS. W tym celu przeprowadzono m.in. pomiary przenikalności elektrycznej polikrystalicznych próbek BTS-x przy częstotliwościach pola pomiarowego od 100 Hz do 20 kHz [25]. Istotne zmiany przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  w funkcji logarytmu z częstotliwości obserwowano do koncentracji  $x=0.10$ . Powyżej tej wartości zauważono nieznaczny spadek  $\epsilon$  z rosnącą częstotliwością w obszarze paraferroelektrycznego przejścia fazowego ( $T=250$  K). Dla czystego BT obserwowano wyraźny, liniowy spadek  $\epsilon$  w obszarze przejścia fazowego; nieznaczny liniowy spadek  $\epsilon$  w fazach para- i ferroelektrycznej (rys. 31). Dla  $x=0.10$  rejestrowano liniowy spadek  $\epsilon$  w fazie ferroelektrycznej i mniejszy w fazie paraelektrycznej (rys. 32).

Występująca w większości przypadków liniowa zależność  $\epsilon$  od  $\log f$  (w stosowanym zakresie częstotliwości) może być zapisana w postaci:

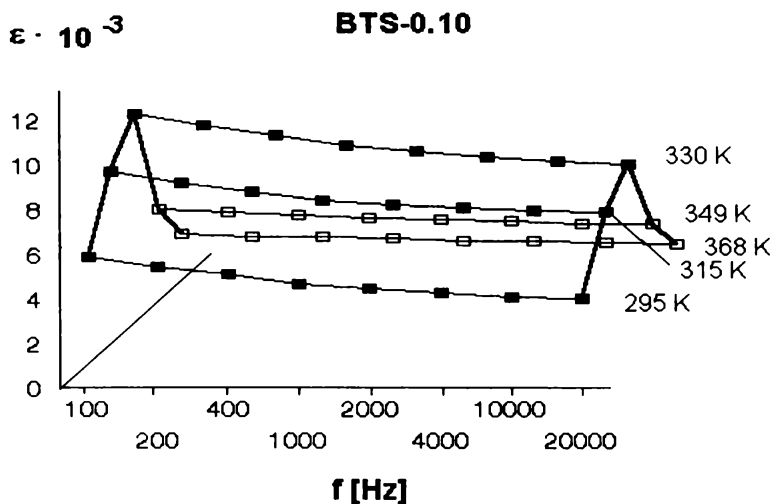
$$\epsilon = a \ln f + b, \quad \text{gdzie } a < 0. \quad (5)$$

Zakres wykorzystanych częstotliwości nie pozwolił niestety na wyznaczenie obszaru, w którym powinno obserwować się istotną zmianę wartości wielkości elektrycznych związanej z rezonansowym oddziaływaniem pola pomiarowego na obszary polarne. Badania rozproszenia neutronów i fononów optycznych oraz analiza bariery potencjału dla BT [51] prowadzi jednak do wniosku, że rozpraszanie typu rezonansowego nie może być obserwowane w tym materiale. W badaniach tych rejestrowano przetłumienie miękkich fononów w strukturze BT, a także profile rozpraszania w pobliżu  $T_C$  odpowiadające modelowi porządkowania pseudospinowego. Powyższe fakty potwierdzają przedstawiony wcześniej model przejścia fazowego w BT jako przejścia typu porządek-nieporządek z równoczesnym wkładem typu przemieszczenia.



Rys. 31. Zmiany względnej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości dla polikrystalicznego tytanianu baru – BT

Fig. 31. Changes of the relative permittivity versus frequency for polycrystalline barium titanate – BT

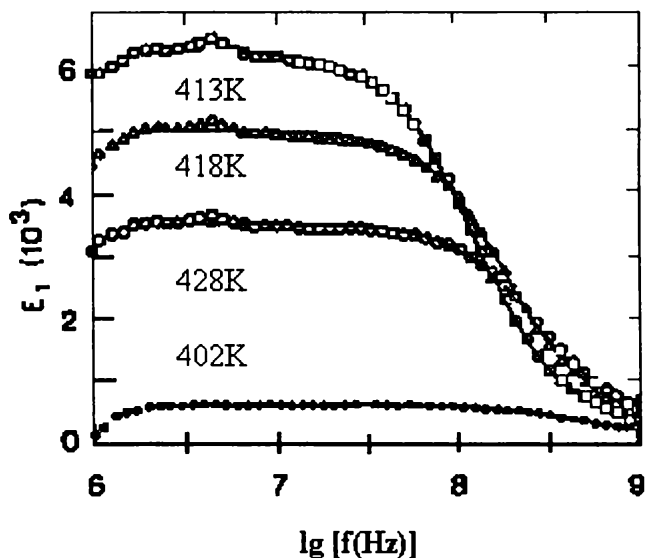


Rys. 32. Zmiany względnej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości dla polikrystalicznego – BTS-0.10

Fig. 32. Changes of the relative permittivity versus frequency for polycrystalline BTS-0.10



Przeprowadzone w temperaturze pokojowej badania dielektryczne [52,53] i ramanowskie [54] oraz w temperaturze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego badania EPR [55–57] NMR [58] i dielektryczne [59] dały wielkość relaksacji  $10^9$ – $10^{10}$  s<sup>-1</sup>. W pomiarach BT domieszkowanych żelazem [59,60] zarejestrowano ostry skok relaksacyjny  $\epsilon$  przy częstotliwościach pola pomiarowego powyżej  $10^8$  Hz. Skok wartości  $\epsilon$  powyżej częstotliwości  $10^8$  Hz obserwowano w BT tuż powyżej temperatury przejścia fazowego (413 K, 418 K, 428 K). Obserwowany efekt (rys. 33) zanikał po schłodzeniu materiału do fazy paraelektrycznej.



Rys. 33. Dyspersja dielektryczna w czystym BT w pobliżu  $T_C$  [60]

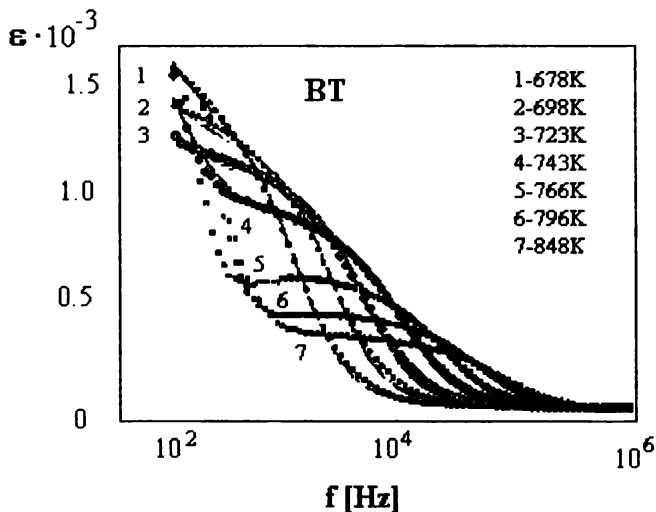
Fig. 33. Dielectric dispersion in pure BT near  $T_C$  [60]

Ten ostry skok relaksacyjny można opisać [60] standartowym rozkładem relaksacji Debeya:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \int_0^{+\infty} \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)g(\tau)d\tau}{1 + j\omega\tau}, \quad (6)$$

gdzie:  $\epsilon_\infty$  – przenikalność elektryczna dla częstotliwości  $f > 10^9$  Hz,  
 $\epsilon - \epsilon_\infty$  – amplituda relaksacji,  
 $\tau$  – czas relaksacji,  
 $g(\tau)$  – rozkład czasu relaksacji.

W badaniach częstotliwościowych  $\epsilon$  w BT [61] uzyskano oczekiwany skok  $\epsilon$  w zakresie  $10^2 - 10^5$  Hz występujący powyżej obszaru crossover (678 K–848 K – rys. 34).



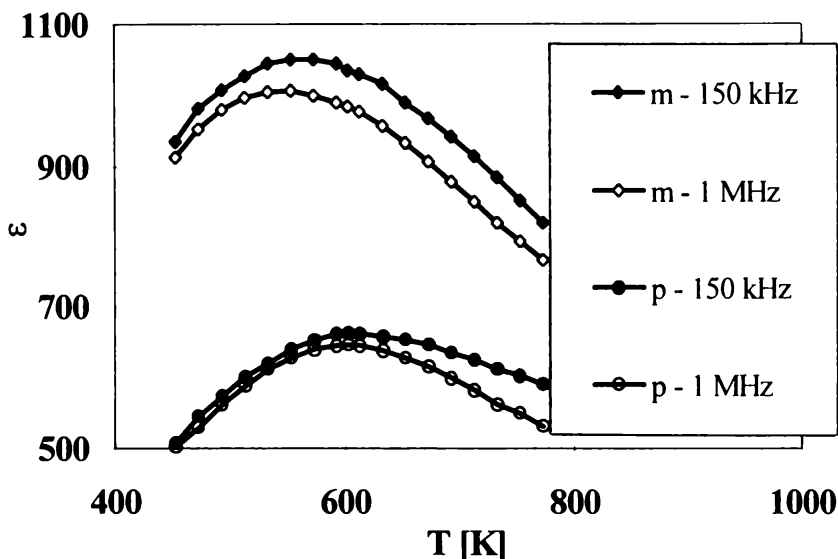
Rys. 34. Dyspersja dielektryczna w BT [61]  
 Fig. 34. Dielectric dispersion in BaTiO<sub>3</sub> [61]

Linie ciągłe oznaczają tu najlepsze dopasowanie do monodispersyjnego równania Debeya:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (7)$$

Przedstawione w pracy [25] wyniki umożliwiły postawienie hipotezy, że największa odpowiedź obszarów polarnych w badanym zakresie częstotliwości występuje dla BTS-0.10, a więc materiału o składzie, który leży na granicy między materiałem z rozmytą przemianą fazową ( $0 < x < 0.10$ ) a materiałem z zachowaniem szklistym ( $x > 0.15$ ).

Rysunek 35 przedstawia zależności  $\epsilon(T)$  uzyskane w badaniach porównawczych przy częstotliwościach pola pomiarowego 150 Hz i 1 MHz dla polikrystalicznej (p) próbki i monokryształu PCN [46]. Widać tu bardzo silne rozmycie temperaturowe przejścia fazowego przekraczające 200 K. Widać też, że w polikryształach uzyskuje się znacznie niższą wartość  $\epsilon_{\max}$ .

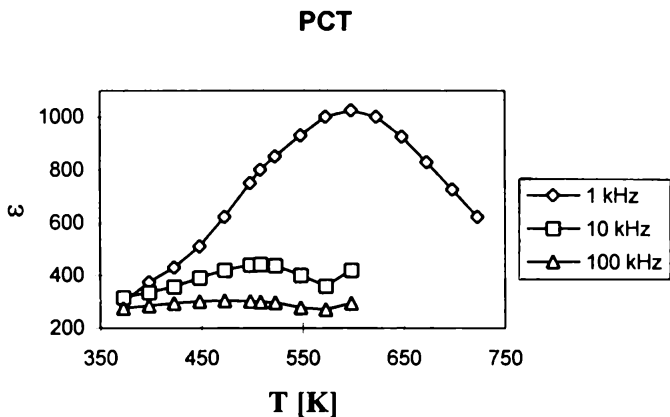


Rys. 35. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej dla monokrystalicznej (m.) i polikrystalicznej (p) próbki PCN przy częstotliwościach pola pomiarowego 150 kHz i 1 MHz

Fig. 35. Temperature dependencies of dielectric constant for monocrystalline (m) and polycrystalline samples (p) of PCN at frequencies of measuring field 150 Hz and 1 MHz

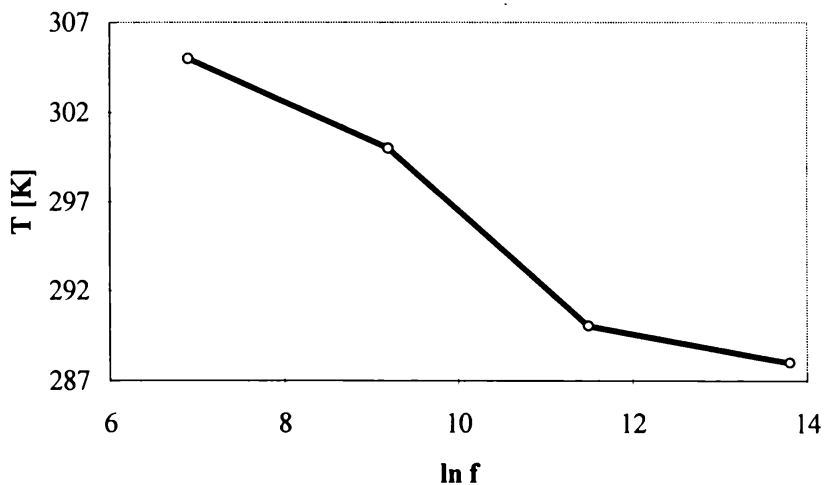
Rysunek 36 przedstawia temperaturowe zależności względnej przenikalności elektrycznej uzyskane dla polikrystalicznej próbki PCT przy częstotliwościach pola pomiarowego: 1 kHz, 10 kHz i 100 kHz.

Zaskakującym efektem obserwowanym dla obu tych materiałów jest przesunięcie maksimum  $\epsilon$  w stronę temperatur niższych ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego, co wiąże się prawdopodobnie z silnym wzrostem przewodnictwa elektrycznego przy ogrzewaniu próbki.



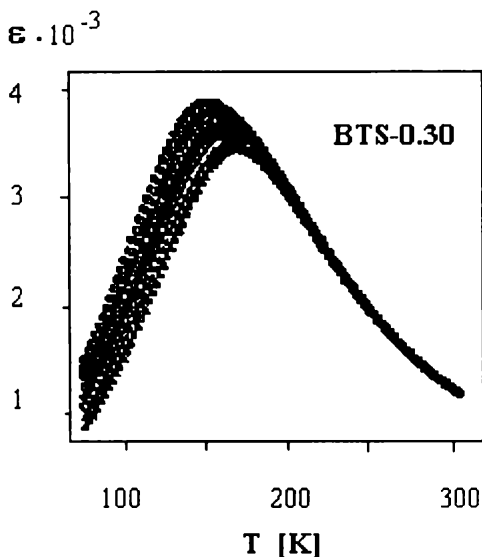
Rys. 36. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej dla polikrystalicznej próbki PCT przy częstotliwościach pola pomiarowego 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz  
 Fig. 36. The temperature dependence of dielectric constant  $\epsilon$  for polycrystalline sample of PCT at the frequency of measuring field equal to 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz

Rysunek 37 przedstawia zależność średniej temperatury przejścia fazowego  $T_m$  od częstotliwości uzyskaną dla polikrystalicznej próbki PCN.



Rys. 37. Zależność  $T_m(\ln f)$  dla polikrystalicznej próbki PCN  
 Fig. 37. Dependence of  $T_m(\ln f)$  for polycrystalline PCN-sample

Rysunek 38 przedstawia zależności  $\epsilon(T)$  [35] uzyskane przy różnych częstotliwościach pola pomiarowego (10 kHz, 20 kHz, 40 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 400 kHz, 1 MHz, 2 MHz) dla polikrystalicznej próbki BTS-0.30.



Rys. 38. Zależności  $\epsilon(T)$  dla BTS-30 przy różnych częstotliwościach pola pomiarowego [35]  
 Fig. 38. Dependence of  $\epsilon(T)$  for BTS-30 for different frequencies [35]

Wynika z niego, że przy tej koncentracji cyny wraz ze wzrostem częstotliwości występuje wzrost temperatury przejścia fazowego oraz obniżenie maksymalnej wartości  $\epsilon$ . Wnioski te świadczą o zachowaniu typowym dla relaksorów z Debeyowskim rozkładem relaksacyjnym.

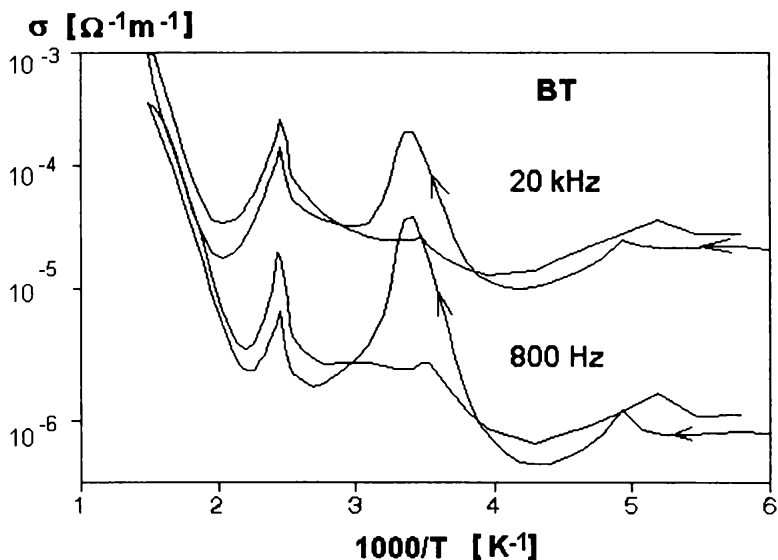
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}}, \quad (8)$$

gdzie  $h$  oznacza parametr charakteryzujący rozkład czasów relaksacji.

Z powyższych rozważań wynika, że najbardziej typowe dla relaksorów [16,62,63] zachowanie uzyskuje się w BTS dla dużych koncentracji cyny.

### 3.5. Badania przewodnictwa elektrycznego

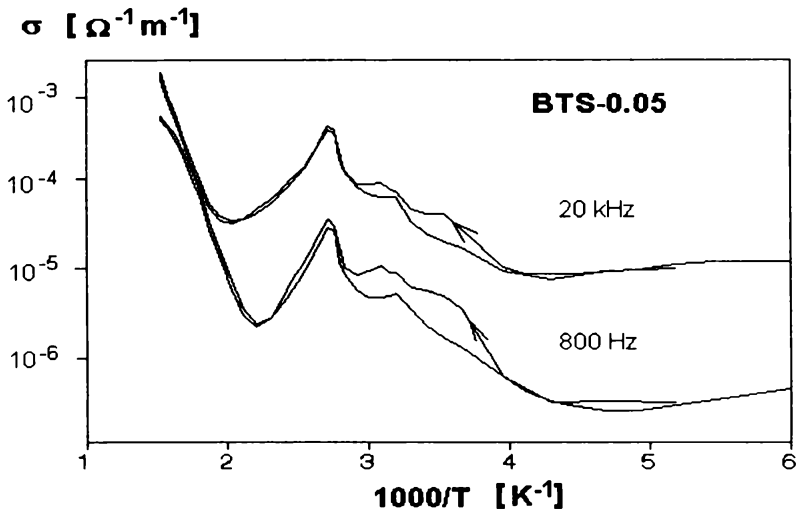
Kolejną metodą nieingerującą są badania zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego prowadzone przy niewielkiej amplitudzie przykładanego pola elektrycznego. Pomiarów takich wykonywano dla polikrystalicznych próbek BTS (w grzaniu i chłodzeniu) oraz porównawczo dla polikrystalicznych próbek PCT i PCN. Wybrane wyniki dla czystego BT, BTS-0.05 i BTS-0.10, przeprowadzone przy częstotliwościach pola pomiarowego 800 Hz i 20 kHz, przedstawiają rysunki 39–41.



Rys. 39. Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BT

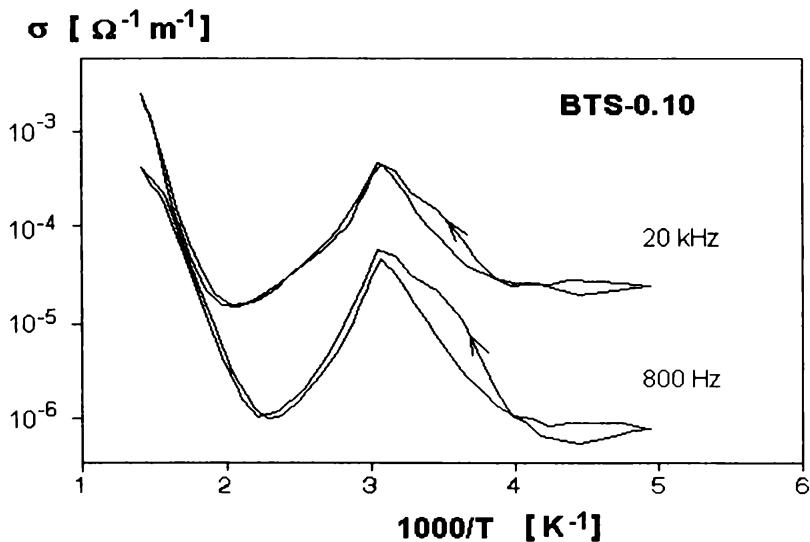
Fig. 39. Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma(1000/T)$  for polycrystalline BT

Przedstawione wyniki potwierdzają wnioski wyciągnięte z poprzednich badań. Ukazują zmniejszanie się średniej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, wzrost jego rozmycia i zlewanie się trzech przejść fazowych już od składu  $x=5\%$  Sn.



Rys. 40. Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BTS-0.05

Fig. 40. Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma(1000/T)$  for polycrystalline BTS-0.05



Rys. 41. Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(1000/T)$  polikrystalicznego BTS-0.10

Fig. 41. Temperature dependence of a.c. conductivity  $\sigma(1000/T)$  for polycrystalline BTS-0.10

Na wszystkich przedstawionych wykresach (w skali półlogarytmicznej) widać prostoliniowy fragment zależności  $\ln\sigma(1000/T)$  w fazie paraelektrycznej i niższe wartości  $\ln\sigma$  przy niższej częstotliwości. Dostrzec też można anomalie odpowiadające efektowi PTC występującemu w temperaturach przejść fazowych. Efekt ten obserwowano nie tylko w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, ale także w niskotemperaturowych przejściach fazowych. Po trzy takie anomalie obserwowano dla polikrystalicznych próbek BT, BTS-0.025 i BTS-0.05. Występowanie trzech anomalii dla  $x=0.05$  potwierdza obserwacje uzyskane z badań kalorymetrycznych i z pomiarów prądu piroelektrycznego [39]. Dla  $x>0.05$  uzyskuje się pojedyncze anomalie odpowiadające para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu [25]. Ich maksima przesuwają się ze wzrostem koncentracji cyny (do  $x=0.20$ ) w stronę temperatur wyższych. Przy  $x=0.30$  następuje jednak gwałtowny spadek temperatury piku, co potwierdza wnioski z badań dylatometrycznych i dielektrycznych dotyczących tego składu (w przeciwieństwie do niektórych danych literaturowych [31,33]).

Z uzyskanych wyników wyznaczono dla fazy paraelektrycznej wartości energii aktywacji dla poszczególnych składów BTS. Otrzymane wartości przedstawiono na wykresie w funkcji koncentracji cyny (rys. 42). Wynika z niego wzrost wartości energii aktywacji  $\phi$  do koncentracji  $x=0.20$ , a następnie gwałtowny jej spadek przy  $x=0.30$ .

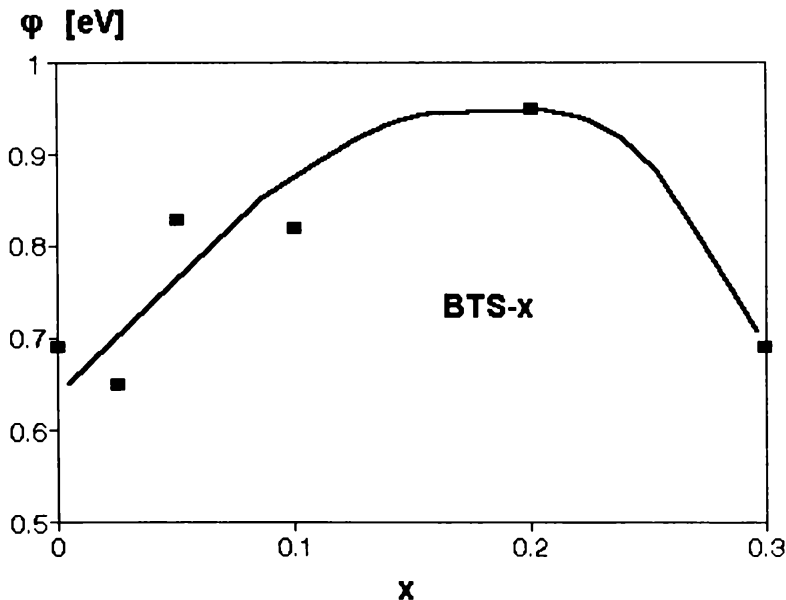
Przedstawione w literaturze [61] wartości energii aktywacji  $\phi$  dla BT wyznaczone w zakresie temperatur 680 K–850 K wynoszą: 1.25 eV poniżej 800 K i 0.66 eV powyżej tej temperatury. Pokazane na rysunku skokowe obniżenie wartości  $\phi$  poniżej 0.7 eV może wskazywać na to, że duża koncentracja Sn prowadzi do zamrożenia mechanizmów przewodnictwa elektrycznego w obszarze leżącym powyżej 800 K w stosunku do czystego BT.

Przedstawiony dla BTS efekt PTC tłumaczony jest w literaturze [64, 65] jako zjawisko związane ze zmianami oporności ścian domenowych i istnieniem barier potencjału tworzących się na złączu obszarów granicznych. W [36] przedstawiono model opisujący efekt PTC w  $\text{BaTiO}_3$  domieszkowanym niobem (0,3%). Model ten został oparty na wzajemnym oddziaływaniu dipoli elektrycznych. Dalekie uporządkowanie w obrębie domeny ferroelektrycznej w fazie tetragonalnej zmienia się skokowo w BT powyżej  $T_C$ , w krótkozasięgowo oddziaływanie wewnątrz dyna-



micznych klastrów. Całkowity opór właściwy  $\rho_T$  związany jest z rozpraszaniem fononów ( $\rho_p$ ) i dyfuzją dipoli ( $\rho_{eD}$ ).

$$\rho_T = \rho_p + \rho_{eD}. \quad (9)$$



Rys. 42. Zmiany energii aktywacji  $\phi$  w funkcji koncentracji cyny  $x$  wyznaczone z prostoliniowych fragmentów zależności  $\ln S(1000/T)$  w fazach paraelektrycznych podczas chłodzenia dla polikrystalicznego BTS- $x$  przy częstotliwości pola pomiarowego 800 Hz

Fig. 42. Changes of activation energy  $\phi$  versus Sn – concentration  $x$  obtained from the straight – line parts of the dependence  $\ln S(1000/T)$  in paraelectric phases at cooling for polycrystalline BTS- $x$  at the frequency of measuring field equal to 800 Hz

Z teorii dyfuzji dipolowej [66] wynika:

$$\rho_{eD} \approx \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\left(1 + \frac{\lambda^2}{L_T^2}\right)}, \quad (10)$$

gdzie:  $\epsilon$  – przenikalność elektryczna,  $L_T$  – termiczna długość fali de Broglie'a:

$$L_T = \frac{h}{\sqrt{3k_B T m^*}}, \quad (11)$$

a  $\lambda$  – typowy rozmiar obszaru polarnego ( $\sim 16 \text{ \AA}$ ).

Zmiany rezystancji można tłumaczyć na bazie tych wzorów następująco:

- w  $T_C$  dyfuzja dipolowa mikroobszarów polarnych jest odpowiedzialna za nagły wzrost rezystancji ( $\rho_{eD}=0$  dla  $T < T_C$ ),
- powyżej  $T_C$ , gdy stosunek  $(\frac{\lambda}{L_T})^2$  nie zależy od temperatury, wzrost

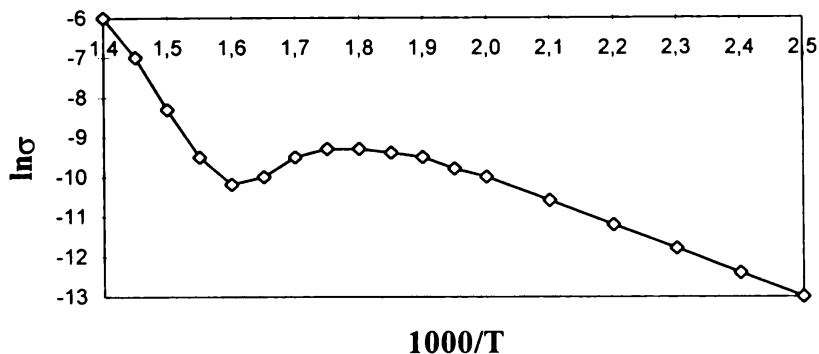
rezystancji pochodzi od spadku  $\epsilon$ . Wzrost ten jest proporcjonalny do temperatury ( $\rho_{eD} \sim \epsilon^{-1} \sim T$ ). Przenikalność elektryczna jest więc tu odpowiedzialna za wzrost rezystancji w fazie kubicznej (w przeciwieństwie do modelu Heywanga [65], w którym wzrost ten jest wiązany tylko ze zmianą własności elektrycznych ścian domenowych). Model ten, uwzględniając zmiany zasięgu korelacji wzajemnego oddziaływania dipoli, wydaje się bardziej przydatny do analizy efektu PTC w polikrystalicznym BTS-x. Przedstawione wyżej wyniki potwierdzają silny wpływ koncentracji nieferroaktywnych podstawień Sn na przewodnictwo elektryczne i występujący efekt PTC w tym materiale.

Porównawczo przeprowadzono też pomiary zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego dla polikrystalicznych próbek PCT i PCN (rys. 43, 44).

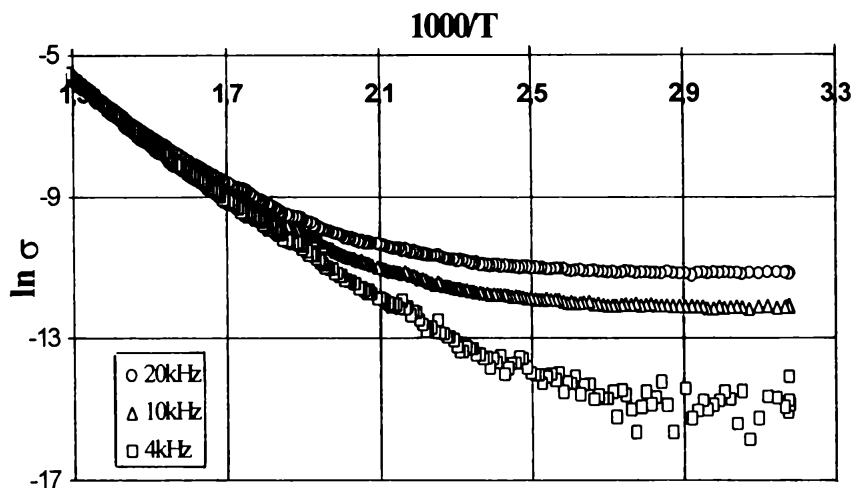
Rysunek 43 przedstawia wyniki uzyskane dla polikrystalicznej, dziewiczej próbki PCT. Pokazuje on, że w obszarze silnie rozmytego przejścia fazowego występuje wyraźny efekt PTC.

Wykres  $\ln\sigma(1000/T)$  uzyskany dla wielokrotnie mierzonej i wygranej próbki PCN ukazuje z kolei względną niezależność energii aktywacji od częstotliwości. Obserwuje się przy tym przejście charakteru materiału od półprzewodnika do izolatora.

### PCT



Rys. 43. Zależność  $\ln\sigma(1000/T)$  dla polikrystallicznej próbki PCT  
 Fig. 43. Dependence of  $\ln\sigma(1000/T)$  for polycrystalline sample PCT

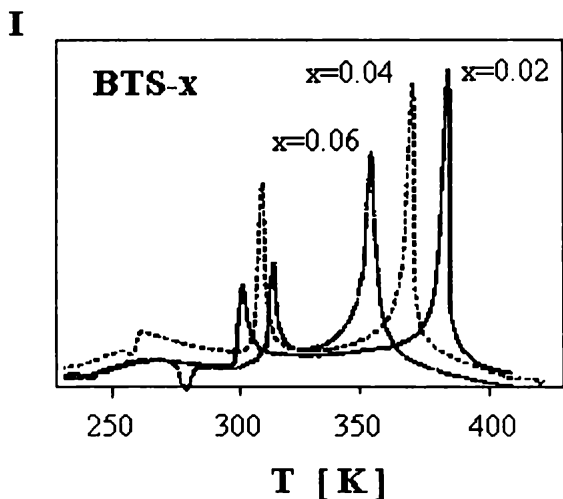


Rys. 44. Temperaturowa zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego dla polikrystallicznej próbki PCN przy częstotliwościach pola pomiarowego 4 kHz, 10 kHz i 20 kHz

Fig. 44. Temperature dependence of electric a.c. conductivity for polycrystalline samples of PCN at frequencies of measuring field: 4 kHz, 10 kHz and 20 kHz

### 3.6. Pomiary prądu piroelektrycznego i polaryzacji pozostałej

W badaniach prądu piroelektrycznego i polaryzacji pozostałej do wstępnej polaryzacji próbki wykorzystywane są silne pola elektryczne. Dlatego zostały one zakwalifikowane do metod silnie ingerujących w badany materiał (patrz rozdział 2). Temperaturowe pomiary prądu piroelektrycznego potwierdziły możliwość indukowania i stabilizacji wszystkich faz ferroelektrycznych w BTS-x do koncentracji cyny  $x=5\%$  [39]. Wyniki te znajdują odzwierciedlenie w danych literaturowych (rys. 45 – [34]).



Rys. 45. Temperaturowa zależność prądu piroelektrycznego dla BTS dla  $x = 0,02; 0,04; 0,06$

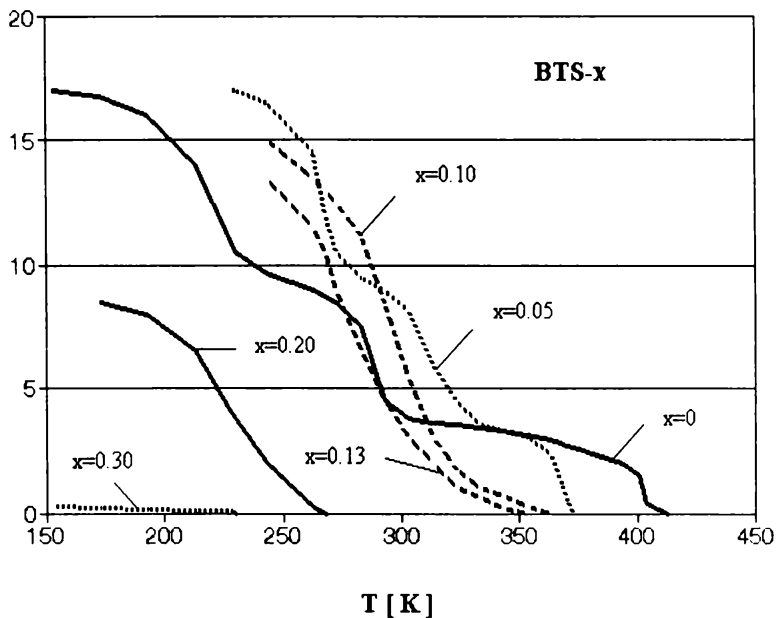
Fig. 45. Temperature dependence of the pyroelectric current of BTS for  $x = 0,02; 0,04; 0,06$

Przedstawione zależności potwierdzają, że koncentracja  $x=0,05$  stanowi granicę, powyżej której znika rozdział na trzy niskotemperaturowe fazy ferroelektryczne R, O i T.

Kolejnymi badaniami prezentowanymi w tym rozdziale są pomiary polaryzacji pozostałej  $P_r$  (rys. 46). Pomiary te, podobnie jak poprzednie, odbywają się po wstępnym spolaryzowaniu próbki w silnym zewnętrznym

nym polu elektrycznym i krótkotrwałym zwarciu elektrod mającym na celu usunięcie wolnych ładunków z elektrod. Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejsze wnioski dotyczące zmian charakteru ferroelektrycznych przejść fazowych w BTS-x. Potwierdza się też omówione wcześniej zjawisko indukowania i stabilizacji trzeciej fazy po umieszczeniu próbki w silnym, zewnętrznym polu elektrycznym. Dowodem na to jest obserwowanie trzech skokowych zmian  $P_r$  dla składu BTS-0.05.

$P_r \cdot 10^2 [C/m^2]$

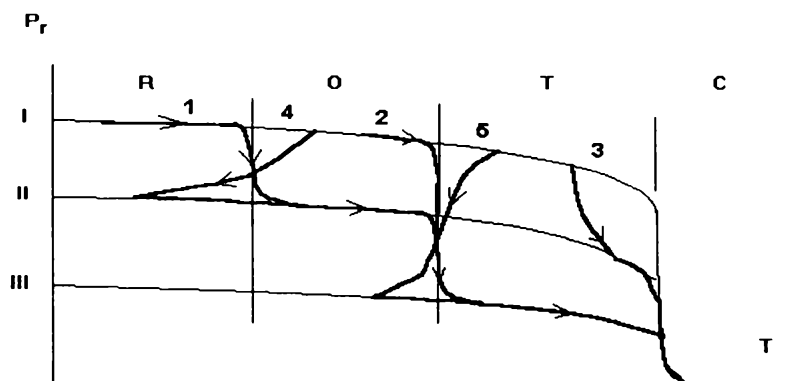


Rys. 46. Temperaturowa zależność polaryzacji pozostałej  $P_r$  dla polikrystalicznych próbek BTS-x ( $E_{pol} = 3$  kV/cm) [67]

Fig. 46. Temperature dependence of the remanent polarization  $P_r$  for polycrystalline samples of BTS-x ( $E_{pol} = 3$  kV/cm) [67]

Rysunek 47 przedstawia schemat zmian polaryzacji pozostałej uzyskanych w procesach grzania i chłodzenia polikrystalicznych próbek BT i BTS-0.05. Próbkę te były wstępnie polaryzowane kolejno w fazach R, O i T. Obserwując rysunek można przyjąć, że zmiany temperaturowe polaryzacji pozostałej odbywają się na jednym z trzech poziomów I, II lub

III, a przejście przez temperaturę przemiany fazowej wiąże się ze skokową zmianą poziomu zawsze w kierunku niższego z występujących w sąsiednich fazach. Zmiany te w przypadkach 2., 3. i 5. wiążą się z podwójnym skokiem o dwa poziomy niżej. Obserwowane fakty można wytłumaczyć na bazie modelu zaproponowanego przez Comesa i Lamberta [21, 22]. Przykładowo, jeśli przyjmiemy, że zewnętrzne pole elektryczne wyróżnia w próbce jeden z kierunków (111) w fazie R, to jej ogrzewanie spowoduje zmianę uprzywilejowanych orientacji polaryzacji w kierunkach środków krawędzi stykających się z narożem wyróżnionym pierwotnym kierunkiem (111) przy przejściu do fazy rombowej O. Oznacza to, że w pierwotnym kierunku rejestrować będziemy tylko składowe przeorientowanych momentów dipolowych. Objawi się to oczywiście spadkiem wartości polaryzacji rejestrowanej w kierunku prostopadłym do elektrod próbki. Podobną analizę można przeprowadzić dla pozostałych przypadków.



Rys. 47. Schematycznie przedstawione temperaturowe zmiany polaryzacji pozostałej  $P_r$  podczas grzania i chłodzenia polikrystalicznych próbek BT i BTS-0.05 po spolaryzowaniu ich w fazach R, O i T [67]

Fig. 47. The schematic illustration of temperature changes of the remanent polarization at heating and cooling of polycrystalline samples BT and BTS-0.05 after having polarized them in R-, O- and T-phases [67]

Z przeprowadzonych badań polaryzacji pozostałej  $P_r$  wynika również wzrost jej wartości w temperaturach od 250 K do ok. 320 K dla rosnących koncentracji  $x$ . Od  $x=0.20$  uwidacznia się z kolei gwałtowny spadek wartości polaryzacji pozostałej, co koreluje ze zmianą charakteru przej-

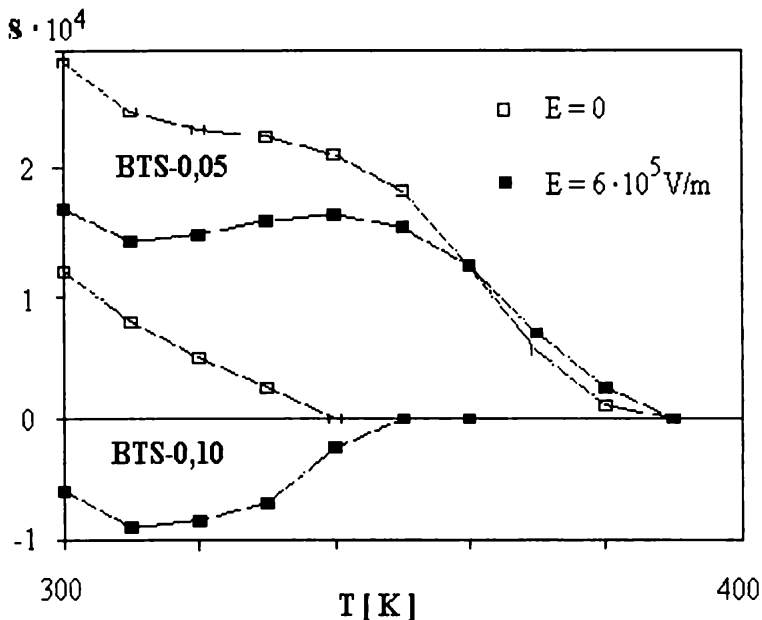
ścia fazowego w kierunku przemiany szklistej i zamrażaniem obszarów polarnych fazy paraelektrycznej przy schładzaniu materiału do fazy ferroelektrycznej [68]. Fakt ten, jak już wspomniano, wiąże się z załamaniem procesu tworzenia dalekozasięgowego, wzajemnego oddziaływania elektrycznego.

### 3.7. Badania elektromechaniczne

Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań elektromechanicznych będących kolejną metodą silnie ingerującą w materiał. W trakcie tych pomiarów próbka poddawana jest działaniu pola elektrycznego o maksymalnych wartościach natężenia dochodzących do  $10^6$  V/m. Pomiary te rozpoczęto od badania wpływu pola elektrycznego i naprężenia mechanicznego na rozmiary liniowe próbki. Miały one na celu sprawdzenie podatności, tworzących się w fazie paraelektrycznej, obszarów polarnych (klastrow) na działanie czynników zewnętrznych. W rozdziale poświęconym pomiarom dylatometrycznym przedstawiono wyniki takich pomiarów dla monokrystalicznej próbki czystego BT. Na podstawie uzyskanych dla tej i innych polikrystalicznych próbek wyników można stwierdzić brak wpływu tych czynników zewnętrznych na własności materiału w fazie paraelektrycznej i duży ich wpływ w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego i w fazie ferroelektrycznej.

Rysunek 48 przedstawia temperaturowe zmiany deformacji spontanicznej ( $E=0$ ) i indukowanej ( $E = 6 \times 10^5$  V/cm), traktowanej jako względne wydłużenie liczone w kierunku prostym do przykładanego zewnętrznego pola elektrycznego, dla polikrystalicznych próbek BTS-0.05 i BTS-0.10 [69].

Pole elektryczne wywołuje w tych próbkach znacznie mniejsze zmiany w rozmiarach liniowych niż w przypadku monokrystalicznego BT. Widać też, że wzrost koncentracji cyny prowadzi do większej podatności próbki na czynniki zewnętrzne. Wiąże się to zapewne ze wzrostem labilności układu zawierającego większą liczbę nieferroaktywnych jonów Sn.

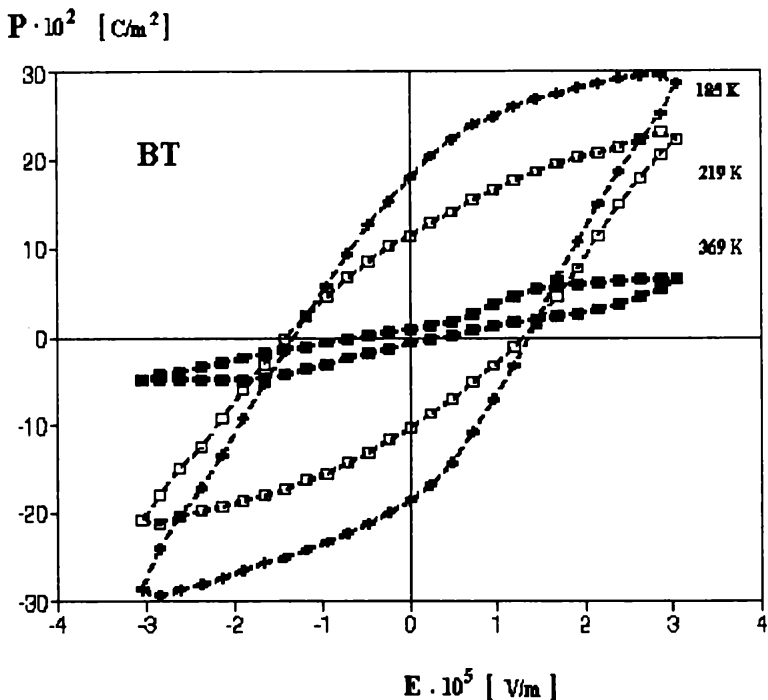


Rys. 48. Temperaturowa zależność deformacji spontanicznej (puste prostokąty) i indukowanej zewnętrznym polem elektrycznym  $E=6 \cdot 10^5$  V/m (pełne prostokąty) dla polikrystalicznych próbek: BTS-0.05 i BTS-0.10 [69]

Fig. 48. Temperature dependencies of spontaneous deformation (empty rectangles) and induced by the external electric field  $E = 6 \cdot 10^5$  V/m (filled rectangles) for polycrystalline samples: BTS-0.05 and BTS-0.10 [69]

Rysunki 49 i 50 obrazują zależności polaryzacji indukowanej od wartości natężenia przykładanego pola elektrycznego dla polikrystalicznych próbek BT i BTS-0.05 [70]. Pierwsza z nich przedstawia pętle histerezy dielektrycznej w trzech fazach ferroelektrycznych R (185 K), O (219 K) i T (369 K). Uzyskane pętle  $P(E)$  mają niewielkie nasycenie. Pętla w temperaturze 369 K doznaje przewężenia w środku, podobnego jak w materiałach antyferroelektrycznych. Może to wiązać się z przechodzeniem materiału w kierunku fazy paraelektrycznej zawierającej dynamiczne obszary polarne (makroskopowa polaryzacja równa zero).



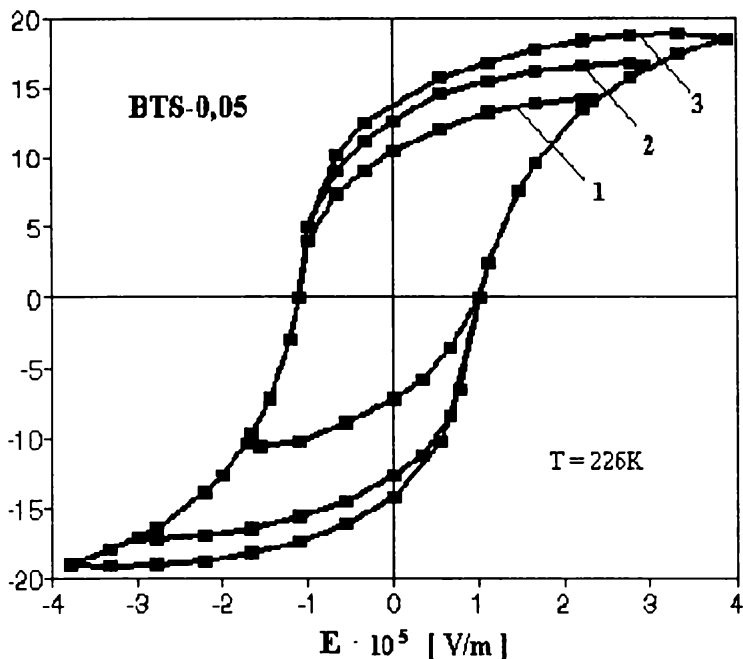


Rys. 49. Zależności  $P(E)$  dla polikrystalicznych próbek BT w temperaturach ferroelektrycznych faz R (185 K), O (219 K) i T (369 K)

Fig. 49. Dependence  $P(E)$  for polycrystalline sample BT in temperature of ferroelectric phase R (185 K), O (219 K) and T (369 K)

Rysunek 50 przedstawia pętle histerezy dielektrycznej dla polikrystalicznej próbki BTS-0,05 przy różnych wartościach maksymalnego natężenia pola elektrycznego. Widać na nim dobrze nasycone pętle we wszystkich trzech przypadkach. Porównując z poprzednim wykresem można stwierdzić, że tytanian baru w roztworze stałym z nierferroaktywnym cynianem baru staje się, jak już wspomniano wcześniej, bardziej podatny na czynniki zewnętrzne. W tym przypadku zewnętrzne, zmienne pole elektryczne łatwiej zmienia orientację domen ferroelektrycznych występujących w fazie romboedrycznej.

$P \cdot 10^{-2} \text{ [C/m}^2\text{]}$



Rys. 50. Zależności  $P(E)$  dla polikrystalicznej próbki BTS-0,05

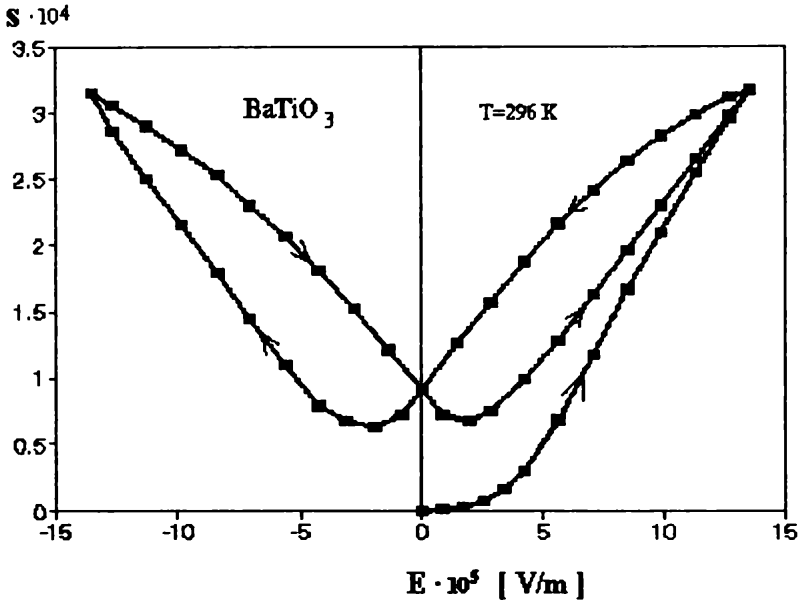
Fig. 50. Dependence  $P(E)$  for polycrystalline sample BTS-0.05

1 –  $E_{\max} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ V/m}$

2 –  $E_{\max} = 3,1 \cdot 10^5 \text{ V/m}$

3 –  $E_{\max} = 3,9 \cdot 10^5 \text{ V/m}$

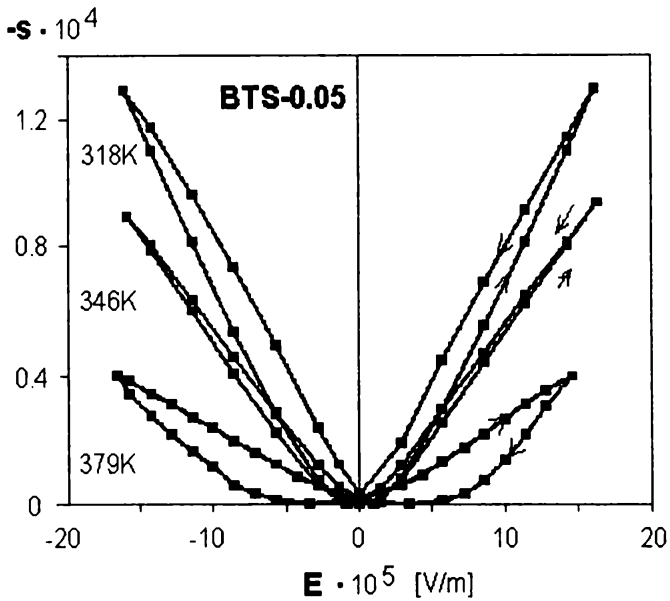
Rysunek 51 obrazuje zależność deformacji indukowanej od natężenia pola elektrycznego w pierwszym i kolejnych pomiarach dla polikrystalicznej próbki BT. Widać na nim typową dla materiałów ferroelektrycznych „krzywą motylową” –  $s(E)$ . Widać też, że próbka „zapamiętuje” częściowo pierwsze odkształcenie, co prowadzi do przesunięcia minimalnych wartości  $s$  o ok.  $7 \times 10^{-5}$ .



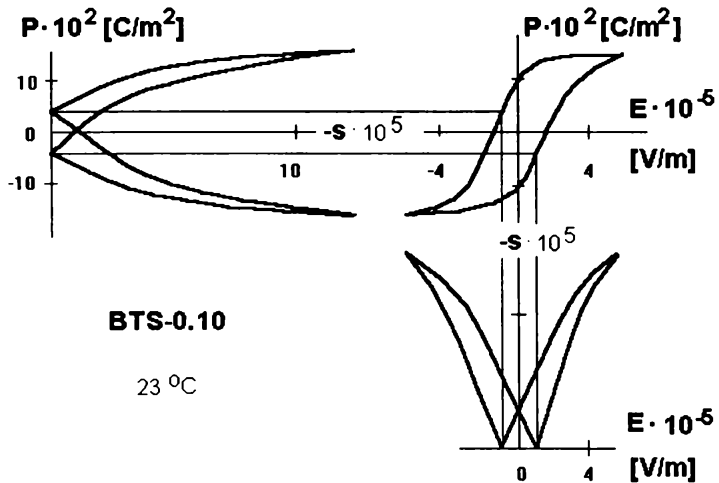
Rys. 51. Zależność  $S(E)$  dla polikrystalicznej próbki BT  
 Fig. 51. Dependence  $S(E)$  for polycrystalline sample BT

Rysunek 52 przedstawia zależność deformacji indukowanej „s” od natężenia pola elektrycznego w różnych temperaturach dla polikrystalicznej próbki BTS-0,05. Maksymalne wartości s otrzymano dla tej próbki w fazie ferroelektrycznej w temperaturze odpowiadającej dolnemu pikowi względnej przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ . Pik ten związany jest z koegzystencją faz ferroelektrycznych R, O i T. Zwężenie krzywej, a następnie jej rozszerzenie i zmiana obiegu występuje w temperaturze ok. 350 K, leżącej w fazie tetragonalnej w pobliżu średniej temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego.

Ostatni z prezentowanych wykresów (rys. 53) przedstawia podobne do poprzednich zależności uzyskane w pomiarach elektromechanicznych polikrystalicznej próbki BTS-0.10, ale zestawione w układzie  $P - s - E$ . Widać tu, jak poprzednio, dobrze wykształconą „krzywą motylową”  $s(E)$  i pętlę histerezy dielektrycznej  $P(E)$  oraz wyraźną zależność  $s(P)$ .



Rys. 52. Zależności  $S(E)$  dla polikrystalicznej próbki BTS-0,05  
 Fig. 52. Dependence  $S(E)$  for polycrystalline sample BTS-0,05



Rys. 53. Pętle histerezy dielektrycznej w układzie P-s-E dla polikrystalicznej próbki BTS-0.10  
 Fig. 53. Dependence of  $s(P)$ ,  $s(E)$  and  $P(E)$  for polycrystalline sample BTS-0.10

### 3.8. Badania czasowe przenikalności elektrycznej i deformacji indukowanej

Polikrystaliczne próbki BTS wykazują, wraz ze wzrostem koncentracji cyny, rosnące efekty czasowe. W celu ich zbadania przeprowadzono pomiary zmian czasowych przenikalności elektrycznej  $\epsilon$  i deformacji indukowanej  $s$ . Uzyskane wyniki wstawiono do zależności:

$$\frac{\epsilon_t - \epsilon_n}{\epsilon_0 - \epsilon_n} = e^{-t/\Theta}, \quad (12)$$

a następnie, po zlogarytmowaniu, przedstawiono w postaci  $y(t)$ , gdzie:

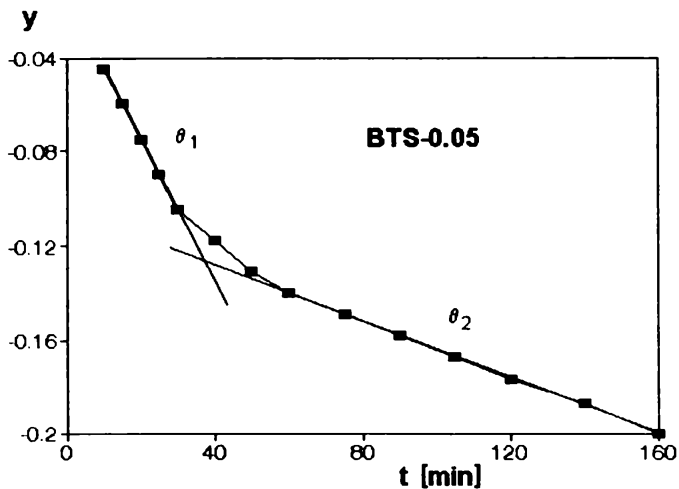
$$y = \ln[(\epsilon_t - \epsilon_n) / (\epsilon_0 - \epsilon_n)], \quad (13)$$

- $\epsilon_t$  – przenikalność elektryczna po czasie  $t$ ,
- $\epsilon_n$  – przenikalność elektryczna w nieskończoności,
- $\epsilon_0$  – początkowa przenikalność elektryczna,
- $\Theta$  – stała czasowa.

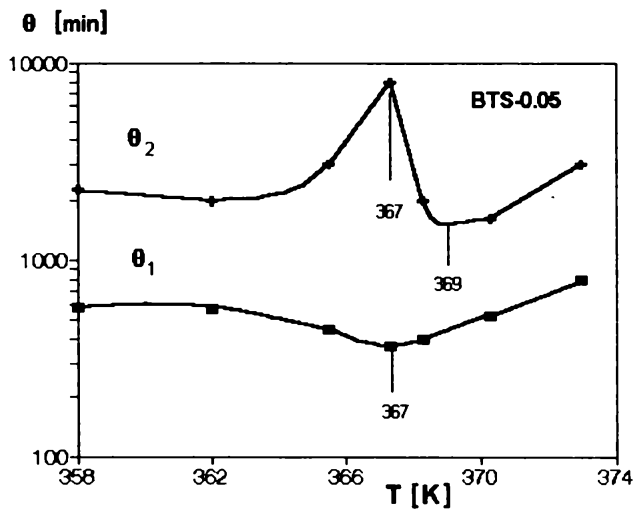
Przeprowadzone pomiary [71] wykazały praktycznie brak tego typu zależności dla czystego BT. Rysunek 54, sugerujący Debeyowski charakter relaksacji, przedstawia zależność  $y(t)$  uzyskaną w temperaturze 368 K dla polikrystalicznej próbki BTS-0,05. Widać na niej wyraźnie dwa prostoliniowe obszary czasowe o zmieniającym się nachyleniu po czasie ok. 40 min. Odpowiadają im stałe czasowe  $\Theta_1$  i  $\Theta_2$ .

Szybkie początkowo zmiany (szybszy spadek wartości  $\epsilon$ ) mogą wiązać się z rozciągnięciem w czasie przemian w obszarach polarnych (kilka stopni powyżej średniej temperatury przejścia fazowego). Zwiększenie wartości stałej czasowej z  $\Theta_1$  na  $\Theta_2$  wiąże się ze spowolnieniem procesów prowadzących do obserwowanych efektów.

W celu sprawdzenia zachowania się materiału w różnych temperaturach w fazie paraelektrycznej i ferroelektrycznej oraz w obszarze przejścia fazowego wykonano takie pomiary dla tej samej próbki w zakresie temperatur od 358 K do 373 K (rys. 55). Uzyskane wyniki przedstawiono jako zależności wymienionych wyżej stałych czasowych od temperatury. Wynika z nich, że we wszystkich temperaturach stała czasowa  $\Theta_2$  jest większa od  $\Theta_1$ . Obie z nich mają tendencje do uzyskania minimum dla średniej temperatury przejścia fazowego. Istotną różnicą jest to, że



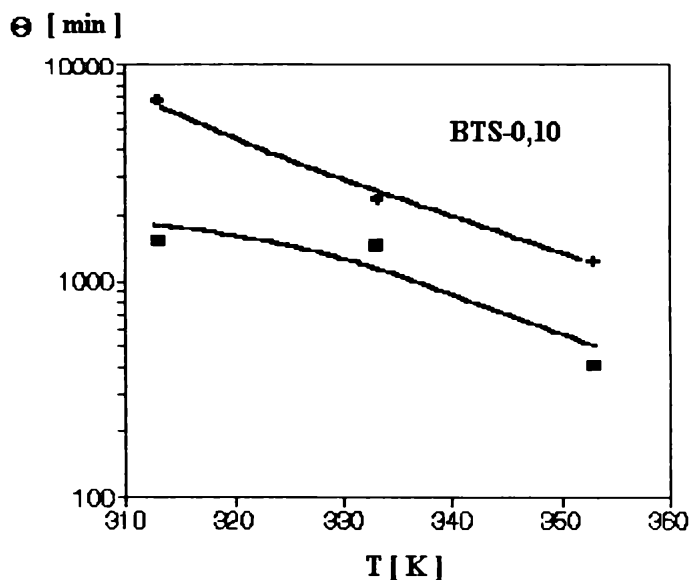
Rys. 54. Zależność  $y(t)$  dla polikrystalicznej próbki BTS-0.05 w temperaturze 368 K [71]  
 Fig. 54. Dependence  $y(t)$  for polycrystalline BTS-0.05 – sample in the temperature of 368 K [71]



Rys. 55. Temperaturowe zależności stałych czasowych  $\theta_1$  i  $\theta_2$  dla polikrystalicznego BTS-0.05 [71]  
 Fig. 55. Temperature dependencies of time – constants  $\theta_1$  and  $\theta_2$  for polycrystalline BTS-0.05 [71]

w przypadku  $\Theta_2$  pojawia się w tej temperaturze, na tle wcześniejszej tendencji, gwałtowny wzrost jej wartości. Oznacza to silne spowolnienie procesów związanych z tą stałą czasową w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w BTS-0,05.

Rysunek 56 przedstawia podobne zależności  $\Theta(T)$  dla polikrystalicznej próbki BTS-0,10. Przy tym składzie obserwowano stałą tendencję do obniżania wartości odpowiednich stałych czasowych. Wiąże się to prawdopodobnie z przekroczeniem koncentracji cyny, powyżej której materiał staje się relaksorem.



Rys. 56. Zmiany temperaturowe stałych czasowych  $\theta_1$  i  $\theta_2$  dla polikrystalicznych próbek BTS-0.10

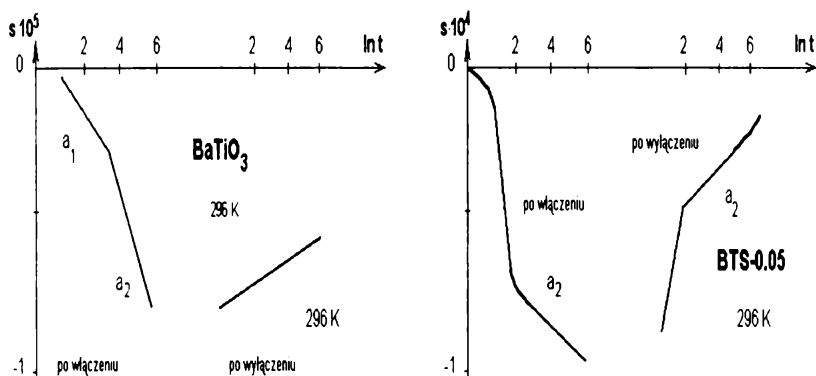
Fig. 56. Temperature changes of time – constants  $\theta_1$  and  $\theta_2$  for polycrystalline BTS-0.10 sample

Uzupełnieniem przedstawionych pomiarów były badania czasowe deformacji indukowanej. Makroskopowe zachowanie relaksacyjne po zmianie pola zewnętrznego może być opisane jako suma wszystkich możliwych, lokalnych mechanizmów relaksacyjnych przez czasową zależność logarytmiczną:

$$s = s_0 + b \ln \frac{t}{t_0}, \quad (14)$$

gdzie:  $s$  ( $s_0$ ) oznacza deformację w momencie  $t$  ( $t_0$ ), a  $b$  – makroskopowy parametr relaksacyjny [72].

Pomiary deformacji indukowanej zostały wykonane dla polikrystalicznych próbek BTS po włączeniu i po wyłączeniu prostopadłego do kierunku pomiarowego stałego, zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu ok.  $6 \times 10^5$  V/m. Uzyskane wyniki w skali półlogarytmicznej przedstawia rysunek 57.



Rys. 57. Czasowe zależności deformacji indukowanej  $s$  po przyłożeniu i usunięciu prostopadłego do kierunku pomiarowego, zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu  $E=6 \times 10^5$  V/m w skali logarytmicznej dla polikrystalicznych próbek: BT i BTS-0,05

Fig. 57. Time-dependencies of the induced deformation  $s$  in the external, electric field  $E=6 \times 10^5$  V/m. for polycrystalline samples of BT and BTS-0,05

Uzyskane w temperaturze pokojowej wyniki świadczą o nieco innym zachowaniu obu próbek. I tak w czystym BT, po włączeniu pola elektrycznego, uzyskuje się początkowo rozciągnięte w czasie zmiany deformacji, które ulegają przyspieszeniu. Natomiast w BTS mamy do czynienia, po krótkich wolniejszych zmianach, z bardzo szybkimi i w końcu z ich spowolnieniem. Po wyłączeniu zewnętrznego pola elektrycznego w obu materiałach obserwuje się powrót do pierwotnych rozmiarów, przy czym jest on znacznie szybszy dla roztworu stałego BTS-0,05.



## 4. Zachowanie materiału w fazie paraelektrycznej

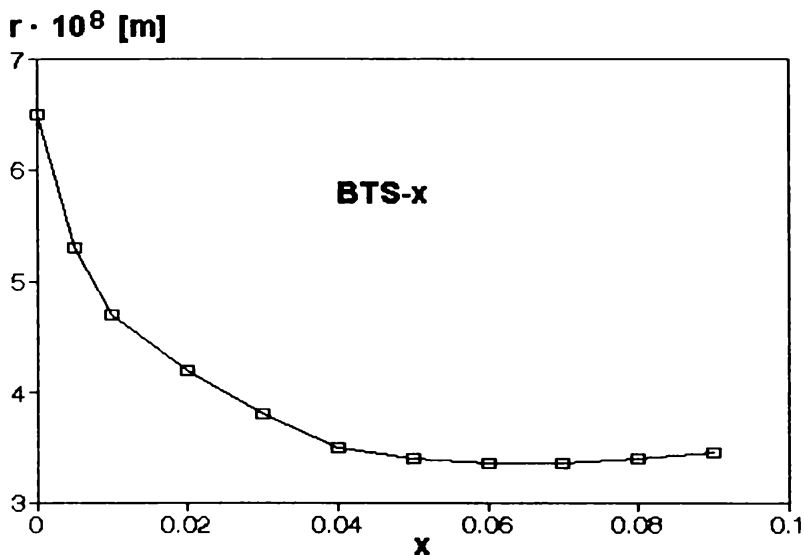
Zgodnie z przedstawionymi wcześniej danymi literaturowymi dotyczącymi obszaru crossover [21–24] oczekiwano w badanym materiale wystąpienia obszarów polarnych w fazie paraelektrycznej. Przeprowadzone badania kalorymetryczne i dylatometryczne potwierdziły tworzenie się takich obszarów poniżej temperatury 620 K. Fakt niewrażliwości próbek badanego roztworu stałego  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  na koncentrację nieferroaktywnej cyny potwierdził sugerowany wcześniej charakter tych obszarów polarnych (klastrow). Cechują się one nieuporządkowaną w sensie [24] strukturą, z uporządkowaniem co najwyżej bliskiego zasięgu (rys. 9 [36]). Brak możliwości ich uporządkowania w zewnętrznym polu elektrycznym lub pod naciskiem mechanicznym potwierdza ich dynamiczny charakter i występowanie w nich silnych pól wewnętrznych.

W celu oszacowania wielkości tych obszarów polarnych przeprowadzono symulację komputerową zmian ich rozmiarów liniowych w fazie paraelektrycznej (w fazie ferroelektrycznej następuje zmiana jakościowa wzajemnego oddziaływania elektrycznego dipoli z krótko- na dalekozasięgowe, co ogranicza warunki stosowalności tego wzoru), w pobliżu temperatury przejścia fazowego [69]. Wykorzystano w tym celu związek [73]:

$$V = \frac{kT_m^2}{Q_w \Delta T}, \quad (14)$$

gdzie:  $Q_w$  – oznacza ciepło przemiany przypadające na jednostkę objętości,  $T_m$  – średnią temperaturę przejścia fazowego, a  $\Delta T$  rozmycie tego przejścia (przyjęto szerokość połówkową piku  $\epsilon$ ). Zakładając kulisty kształt takiego obszaru, wyznaczono z obliczonych wartości  $V$  promienie

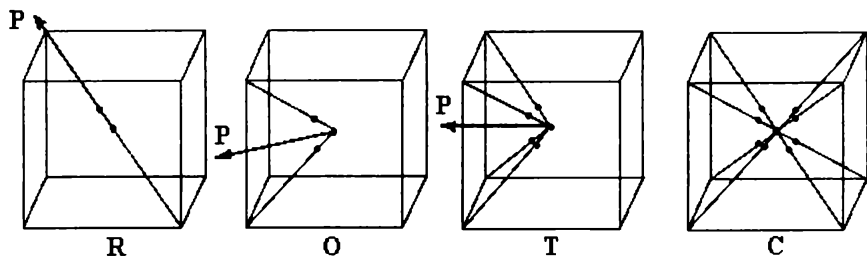
tych obszarów  $r$ . Uzyskaną zależność promienia obszaru polarnego (odpowiednik odległości korelacyjnej dla obszarów polarnych) przedstawia rysunek 58. Z prezentowanej zależności wynika silny spadek wartości rozmiaru obszaru polarnego dla  $x$  rosnących do wartości ok. 0,05. Dalszy wzrost wartości  $x$  prowadzi do stabilizacji rozmiarów tych obszarów. Minimalna wartość widoczna jest dla składu ok. 0,06, a więc dla składu, przy którym obserwuje się istotne zmiany w zachowaniu BTS (zlewianie się przejść fazowych). Przedstawione wyżej wartości zgadzają się z wartościami odległości korelacyjnej oszacowanymi dla BT z pomiarów dylatometrycznych, rentgenowskich, DSC i badań za pomocą mikroskopu elektronowego na kilkaset  $\text{Å}$  [40,74].



Rys. 58. Zależność promienia obszaru polarnego w fazie paraelektrycznej  $r$  od koncentracji cyny  $x$  w pobliżu temperatury przejścia fazowego wyznaczona dla polikrystalicznego BTS-x z pomiarów dylatometrycznych i kalorymetrycznych [69]

Fig. 58. Dependence of the radius  $r$  of polar area in paraelectric phase versus Sn – concentration  $x$  near the phase transition temperature (obtained from the dilatometric and calorimetric measurements) for polycrystalline BTS-x [69]

Wyżej wymienione fakty mają istotne znaczenie dla analizy tworzenia się uporządkowania dalekiego zasięgu w fazach ferroelektrycznych. Przyjęcie modelu Comesa, Lamberta prowadzi do wniosku, że w kolejnych fazach ferroelektrycznych T, O i R następuje kolejno obniżanie symetrii i preferowanych kierunków przesunięć centralnego, ferroaktywnego jonu Ti (rysunek 59).



Rys. 59. Przesunięcie jonu Ti w fazach: C, T, O i R  
 Fig. 59. Displacement of Ti-Ion in phases: C, T, O and R

Prowadzi to do zmian: struktury krystalicznej, rozmiarów liniowych, wartości polaryzacji pozostałej i anomalii obserwowanych w badaniach dielektrycznych i kalorymetrycznych.

Skutkiem przyjętej wyżej hipotezy o zamrażaniu obszarów polarnych [68] i traktowaniu materiału jako relaksora lub szkła dipolowego (przy wyższych koncentracjach cyny) powinno być obserwowanie zachowań szklistych i towarzyszących im silnych efektów czasowych. Nie obserwowano tych efektów w czystym tytanianie baru, w pomiarach przenikalności elektrycznej. Uzyskane zależności temperaturowe stałych czasowych  $Q_1$  i  $Q_2$  dla polikrystalicznego BTS-0,05 pokazują ekstremalne wartości w temperaturze odpowiadającej para-ferroelektrycznemu przejściu fazowemu w tym materiale. Po przekroczeniu 5% koncentracji cyny obserwowano już tylko monotoniczny spadek wartości obu stałych ze wzrostem temperatury.

Przeprowadzone pomiary deformacji indukowanej potwierdziły możliwość reorientacji wyróżnionych kierunków polarnych dopiero w fazie ferroelektrycznej, w której obszary polarne stają się statyczne i powstaje jednocześnie dalekozasięgowe oddziaływanie elektryczne. Wpływ czynników zewnętrznych na własności fizyczne BTS rośnie do

pewnej koncentracji i ujawnia się np. we wzroście maksymalnej wartości  $\epsilon$  lub polaryzacji pozostałej (w temperaturze pokojowej). Fakt ten wiąże się z większą labilnością układu (osłabienie dalekozasięgowego, wzajemnego oddziaływania przez jony Sn). Przekroczenie tej koncentracji powoduje gwałtowny spadek wartości tych wielkości, co z kolei wiąże się z zamrożeniem stanów z fazy paraelektrycznej do temperatur niższych od  $T_m$  i z powstawaniem ferroelektrycznego zaciśnięcia w obrębie domen ferroelektrycznych.

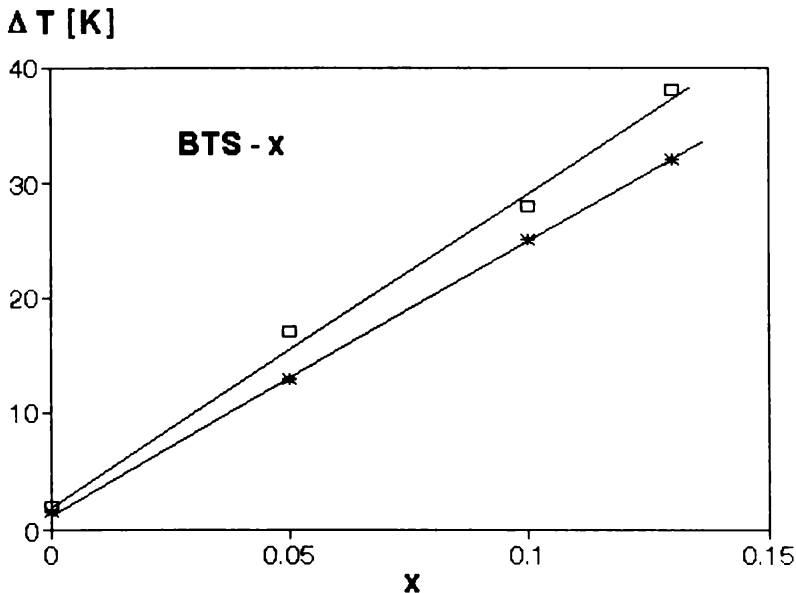
## 5. Rola podstawień cyny w zmianie charakteru przejść fazowych

Przedstawione wyniki temperaturowych badań przenikalności elektrycznej i badań rentgenowskich ujawniły silny wpływ nieferroaktywnych podstawień Sn w podsieci B tytanianu baru na temperaturę i charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w BTS. Dla weryfikacji prezentowanych wyników przeprowadzono dodatkowe badania dylatometryczne i kalorymetryczne. Z zależności  $\alpha(T)$  [28] wyznaczono rozmycie para-ferroelektrycznego przejścia fazowego jako szerokość połówkową piku  $\alpha$  uzyskanego w obszarze tego przejścia fazowego. Rozmycie to wykazywało liniową zależność od koncentracji cyny dla wartości  $x$  od 0 do 0.13 (rys. 60). Z nachylenia prostej wyliczono, że zmiana zawartości Sn o 1% zwiększa rozmycie tego przejścia o ok. 3 K. Podobną zależność liniową uzyskano dla średniej temperatury tego przejścia w funkcji składu  $x$  [75]. Wzrost koncentracji cyny o 1% powoduje w tym przypadku obniżenie tej temperatury o ok. 8 K.

Z uzyskanych metodą DSC pomiarów wynika wzrost rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego, któremu odpowiada gradient 2.5 K na 1% koncentracji Sn oraz spadek średniej temperatury tego przejścia o 7.4 K na 1% Sn w BTS- $x$ . Wielkości te bardzo dobrze korespondują z wartościami uzyskanymi w badaniach dylatometrycznych.

Zaprezentowane wyniki badań dylatometrycznych i kalorymetrycznych ujawniają zmianę charakteru przejścia fazowego i zlewanie się trzech niskotemperaturowych przejść w jedno para-ferroelektryczne przejście fazowe R–C. Dla  $x=0.05$  obserwuje się zlanie dwóch niskotemperaturowych przejść fazowych R–O i O–T w jedno R–T. Przy  $x=0.13$  widać już tylko jedną anomalię dylatometryczną w badanym przedziale temperatur. Od wartości  $x=0.20$  uwidacznia się przebieg  $\alpha(T)$  typowy dla

zachowania szklistego występującego w miejscu odpowiadającym para-ferroelektrycznej przemianie R-T.



Rys. 60. Zależność rozmycia para-ferroelektrycznego przejścia fazowego  $\Delta T$  (traktowanego jako szerokość połówkowa piku) od składu  $x$  uzyskana z pomiarów dylatometrycznych (górną prostą) i kalorymetrycznych (dolną prostą) dla polikrystalicznego BTS- $x$

Fig. 60. The dependence of the diffuseness  $\Delta T$  (half-width of the peak) of para-ferroelectric phase transition vs.  $x$  – concentration obtained from the dilatometric (the upper line) and the calorimetric (the lower line) measurements for polycrystalline BTS- $x$

Uzyskane wyniki z temperaturowych pomiarów polaryzacji pozostającej potwierdzają powyższe wnioski. Potwierdza się też omówione wcześniej zjawisko indukowania (stabilizacji) trzeciej fazy po umieszczeniu próbki w silnym, zewnętrznym polu elektrycznym. Dowodem na to jest obserwowanie trzech anomalii dla składu BTS-0.05. Od  $x=0.20$  uwidacznia się z kolei gwałtowny spadek wartości polaryzacji pozostającej, co wiąże się ściśle ze zmianą charakteru przejścia fazowego.

Przedstawione wcześniej schematyczne temperaturowe zależności polaryzacji pozostałej dla polikrystalicznych próbek BT i BTS-0.05 w procesach grzania i chłodzenia po ich uprzednim spolaryzowaniu w fazach R, O i T skłaniają do wniosku, że przechodzenie przez temperaturę dowolnego przejścia fazowego prowadzi – zarówno w procesie grzania, jak i chłodzenia – do skokowego obniżenia wartości polaryzacji pozostałej. Fakt ten, jak już wspomniano, można tłumaczyć zmniejszeniem dopuszczalnej w danej fazie liczby dozwolonych, wyróżnionych kierunków przesunięć jonu Ti w stosunku do pola polaryzującego w procesie chłodzenia lub rozproszeniem kierunków polarnych na nowo powstające w procesie grzania.

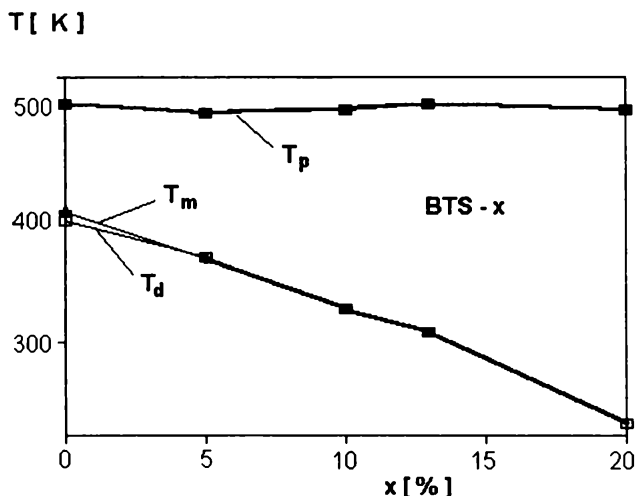
Analiza uzyskanych wyników w pomiarach elektromechanicznych w układzie P-s-E prowadzi do analogicznych wniosków. Obserwuje się tu również zwiększenie wartości deformacji dla pętli s(E) i s(P) wraz ze wzrostem koncentracji cyny do wartości  $x=0.10$ .

Ze względu na interesujące własności ceramiki BTS i występowanie w niej efektu PTC przeprowadzono też pomiary zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego. Z pomiarów tych wyznaczono niskotemperaturowe granice prostoliniowych fragmentów zależności  $\ln\sigma(1000/T) - T_p$ , oraz temperatur odpowiadających maksimum efektu PTC  $-T_m$ . Wyniki te zestawiono również z temperaturami anomalii dylatometrycznych  $-T_d$  (rys. 61).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono zgodność temperatur odpowiadających maksimum anomalii efektu PTC z temperaturami para-ferroelektrycznych przejść fazowych uzyskanych w pomiarach dylatometrycznych dla wszystkich koncentracji  $x$ . Stwierdzono również niezależność niskotemperaturowej granicy  $T_p$  przebiegu prostoliniowego  $\ln\sigma(1000/T)$  od koncentracji cyny w obszarze crossover.

Zmiana charakteru przejścia fazowego wiąże się z zanikiem korelacji między temperaturami anomalii obserwowanych w pomiarach różnych wielkości fizycznych. Przekroczenie pewnej granicznej koncentracji cyny wiąże się z gwałtownym spadkiem wartości obserwowanych wielkości fizycznych (np. przenikalności elektrycznej, polaryzacji pozostałej) oraz ze zmianą charakteru anomalii dylatometrycznej. Typowym przykładem materiału z zachowaniem szklistym jest BTS-0.30, w którym różnica średnich temperatur anomalii dielektrycznej i dylatometrycznej przekracza 150 K (rys. 12). Dla próbki tej obserwuje się spadek wartości polary-

zacji pozostałej o 2 rzędy wielkości w porównaniu z próbkami o koncentracji cyny do 10%.



Rys. 61. Zmiany temperatur:  $T_p$  (dolna granica przebiegu prostopadłej zależności  $\ln\sigma(1000/T)$ ),  $T_m$  (temperatura maksimum efektu PTC) i  $T_d$  (temperatura minimum współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej) w zależności od koncentracji Sn

Fig. 61. Changes of temperatures:  $T_p$  (the lower limit of the straight-line course of the dependence  $\ln\sigma(1000/T)$ );  $T_m$  (temperature of the maximum of PTC – effect);  $T_d$  (temperature of the minimum of the coefficient of thermal linear expansion) versus the Sn – concentration

Przedstawione wyżej zjawiska dotyczące ferroelektryków z rozmytym przejściem fazowym i ferroelektryków relaksacyjnych próbowano wiązać ze stopniem zamrożenia fazy paraelektrycznej przy schładzaniu próbek do faz niskotemperaturowych [68]. Badania z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego [76] potwierdziły istnienie mikrodomen tuż poniżej temperatury Curie i mieszany charakter (order-disorder i displacive) para-ferroelektrycznego przejścia fazowego w BT.

Skutkiem przyjętej hipotezy o zamrażaniu obszarów polarnych i traktowaniu materiału jak szkła dipolowego jest obserwowanie zachowań szklanych i towarzyszących im silnych efektów czasowych. Wpływ



jonów Sn na tworzenie się fazy szklistej (szkła dipolowego) w BTS prowadzi również do istotnych zmian przy obserwacji rozszerzalności liniowej próbek swobodnych i pod przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym. W czystym tytanianie baru nie obserwuje się żadnych zmian dla obu rodzajów próbek w fazie paraelektrycznej, co spowodowane jest występowaniem silnych pól elektrycznych i naprężeń mechanicznych w obrębie dynamicznych obszarów polarnych. Podobnie w fazie ferroelektrycznej niewidoczne są różnice przy zastosowaniu zewnętrznego pola elektrycznego ( $E=6 \text{ kV/cm}$ ) do temperatur niższych o ok. 40 K od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Niewielki efekt pojawia się dopiero w niższych temperaturach. Inaczej sytuacja wygląda przy podstawieniach jonów Sn za Ti. Przy 5% koncentracji cyny widoczne różnice zaczynają się już w obszarze para-ferroelektrycznego przejścia fazowego (rys. 48). Obniżanie temperatury prowadzi do malejącej deformacji prostopadłej do kierunku przykładanego zewnętrznego pola elektrycznego. Fakt ten wiąże się z porządkującym i rosnącym wpływem tego pola na obszary polarne w fazie ferroelektrycznej. Oznacza to silne osłabienie i ograniczenie powstającego w czystym tytanianie baru wzajemnego, dalekozasięgowego oddziaływania ferroelektrycznego. Wzrost koncentracji cyny do 10% prowadzi już do zdecydowanie innej termicznej zależności rozszerzalności liniowej próbki swobodnej i umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym. Wpływ ten uwidacznia się już powyżej średniej temperatury przejścia fazowego, co oznacza, że następuje istotny wzrost obszaru koegzystencji faz ferroelektrycznej i paraelektrycznej. Wielkość obserwowanej różnicy deformacji w BTS-0.10 w fazie ferroelektrycznej początkowo silnie wzrasta, a następnie ulega stabilizacji. Fakt ten można interpretować jako zakończenie procesu zamrażania obszarów polarnych w fazie ferroelektrycznej. Oznacza to, że dalszy wzrost dalekozasięgowego, wzajemnego oddziaływania elektrycznego i konsolidacja obszarów polarnych (w obrębie domen ferroelektrycznych) zostają zatrzymane przez nieferroaktywne jony Sn i zamrożoną fazę paraelektryczną.

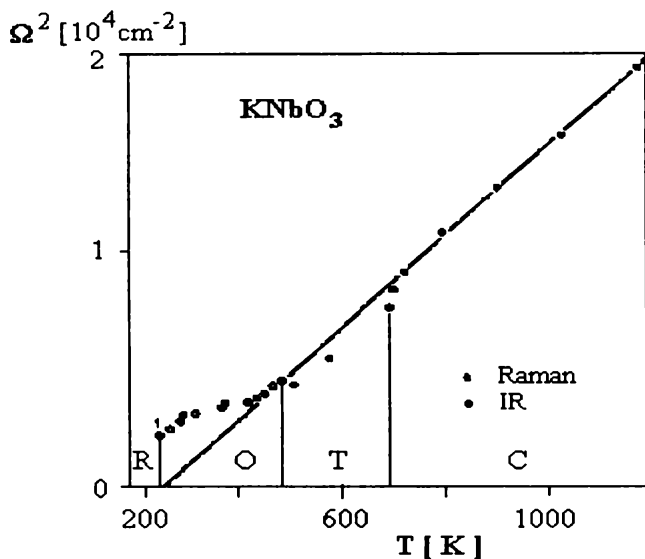
## **6. Model przejścia fazowego na bazie stopnia uporządkowania elektrycznego dalekiego zasięgu**

Głównym celem pracy była analiza procesu tworzenia się obszarów polarnych, wzajemnego oddziaływania dipoli elektrycznych i uporządkowania oddziaływania elektrycznego dalekiego zasięgu. Podstawą tej analizy jest założenie tworzenia się w fazie paraelektrycznej dipoli elektrycznych w obszarze displacive-order-disorder crossover (crossover). Istnienie tego obszaru analizowano w obszarach przejść fazowych dla  $\text{KNbO}_3$  [23] w oparciu o wyniki badań ramanowskich i badań w podczerwieni (rys. 62).

Podobne odchylenie od przebiegu prostoliniowego obserwowano dla czystego tytanianu baru poniżej temperatury 620 K. W zbliżonej temperaturze obserwowano w tym materiale odchylenia od prostoliniowych zależności w pomiarach dylatometrycznych, kalorymetrycznych i optycznych. Pomiarzy te potwierdziły zaproponowany przez Comesa i Lamberta model obszaru crossover w BT, a później w BTS [25]. Przyjęcie w tym modelu tworzenia się obszarów polarnych doprowadziło do zaproponowania występowania w fazie paraelektrycznej polaryzacji dipolowej w kilku materiałach ferroelektrycznych (PLZT, BSN [26]).

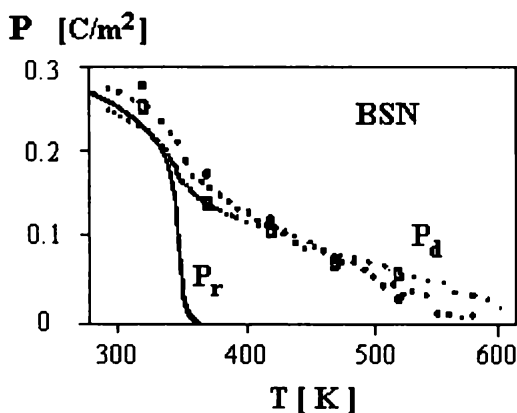
Przykładową temperaturową zależność tej polaryzacji dla BSN przedstawia rysunek 63.

Widać na nim, że polaryzacja dipolowa zanika w temperaturach znacznie wyższych od temperatury para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. Wartość tej temperatury dla BSN jest zbliżona do podobnych wartości uzyskiwanych dla innych materiałów ferroelektrycznych (PLZT, BT, BTS).



Rys. 62. Temperaturowa zależność kwadratu częstości miękkiej mody ferroelektrycznej w kolejnych przejściach fazowych dla  $\text{KNbO}_3$  [23]

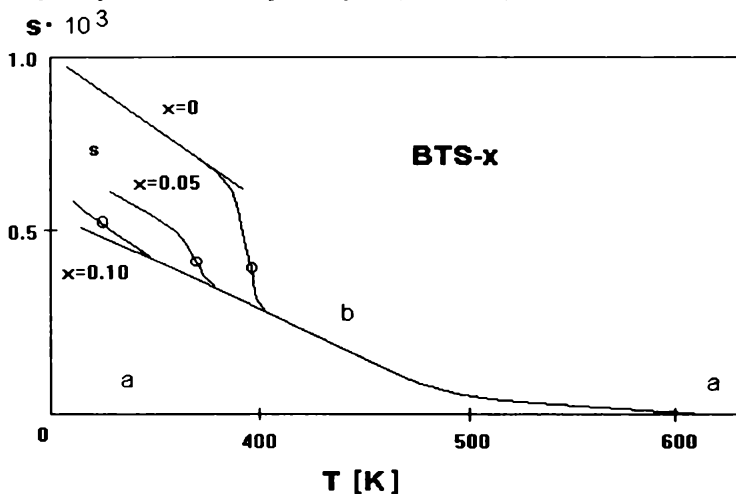
Fig. 62. Temperature dependence of the square of the TO ferroelectric mode in  $\text{KNbO}_3$  through the successive phase transitions [23]



Rys. 63. Temperaturowe zależności polaryzacji pozostałej  $P$ , i polaryzacji dipolowej  $P_d$  wyznaczonej z temperaturowych pomiarów optycznych i rentgenowskich

Fig. 63. Temperature dependence of the remanent polarisation  $P$ , and of the dipole polarisation  $P_d$  obtained by the different methods

Na rys. 64 przedstawiono temperaturową zależność deformacji spontanicznej  $s$  dla polikrystalicznego BTS. Wyznaczono ją względem prostoliniowej zależności zmian rozmiarów liniowych (a) próbek BTS, dla temperatur leżących powyżej obszaru crossover. Przejście do obszaru b interpretuje się [25] jako zakończenie procesu powstawania obszarów polarnych i wzrost elektrycznych momentów dipolowych. Wiąże się to też z powstaniem wzajemnego, oddziaływania bliskiego zasięgu w obrębie tych obszarów polarnych (klastrow).

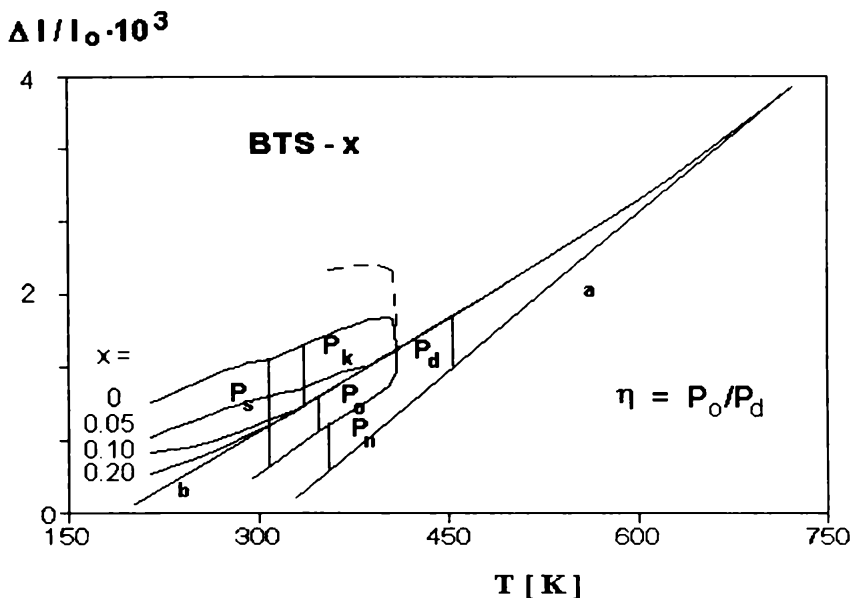


Rys. 64. Temperaturowe zmiany deformacji  $s$  liczonej względem wysokotemperaturowej, prostoliniowej zależności względnej rozszerzalności liniowej dla polikrystalicznego BTS- $x$

Fig. 64. Temperature changes of deformation  $s$  calculated with regard to the high temperature straight-line dependence of the relative linear expansion for polycrystalline BTS- $x$

Przyjmując, że deformacja jest kwadratową funkcją polaryzacji, a ta jest równa średniemu momentowi dipolowemu jednostki objętości, można wykorzystać obliczone wartości deformacji  $s$  do wyznaczenia temperaturowych zmian polaryzacji dipolowej  $P_d$  w fazie paraelektrycznej i innych rodzajów polaryzacji występujących w fazie ferroelektrycznej [77]. Stosowanie pojęcia polaryzacja dipolowa wymaga tu pewnego komentarza. Przyjmuje się definicję polaryzacji jako stosunek wypadkowego (suma wektorowa), elektrycznego momentu dipolowego do objętości. Ponieważ występowanie tych dipoli w obszarze crossover prowadzi do deforma-

cji komórki elementarnej i zmiany jej objętości, dlatego obserwowana jest deformacja  $s$  jako odstępstwo od prostoliniowego przebiegu  $\Delta l/l_0$  – rys. 65. Należałoby więc traktować polaryzację dipolową  $P_d$  jako sumę (skalarną) wartości elektrycznych momentów dipolowych przypadających na jednostkę objętości. Przy takiej interpretacji  $P_d$  odpowiada ona również polaryzacji występującej w obszarach polarnych fazy paraelektrycznej ze średniozasięgowym oddziaływaniem dipoli elektrycznych.



Rys. 65. Temperaturowa zależność względnej rozszerzalności liniowej  $\Delta l / l_0$  polikrystalicznego BTS-x (linie ciągłe) i monokryształu BT (linia przerywana). Na rysunku zaznaczono pionowymi odcinkami wartości deformacji służące do obliczenia następujących rodzajów polaryzacji:  $P_k$  – polaryzacji kooperatywnej,  $P_o$  – części zorientowanej i  $P_n$  – części niezorientowanej polaryzacji dipolowej  $P_d$ ,  $P_s$  – polaryzacji spontanicznej (a – liniowa zależność względnej rozszerzalności liniowej BTS-x powyżej 620 K, b – liniowa zależność względnej rozszerzalności liniowej BTS-x poniżej 470 K) [77]

Fig. 65. Temperature dependence of the relative linear expansion  $\Delta l/l_0$  for polycrystalline BTS-x. Vertical straight intervals show the values of deformation allowing to calculate the following kinds of polarization:  $P_k$  – cooperative polarization,  $P_o$  – oriented polarization,  $P_n$  – nonoriented part of dipol polarization  $P_d$ ,  $P_s$  – spontaneous polarization (a – linear dependence of relative linear expansion of BTS-x above 620 K, b – linear dependence of relative linear expansion BTS-x below 470 K) [77]

Na rys. 65 zaznaczono, dla którego rodzaju polaryzacji wykorzystano odpowiednią wartość deformacji  $s$ . Przedłużenie obszaru „b” do fazy ferroelektrycznej oraz analiza wyników termicznych pomiarów deformacji z przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym i naprężeniem mechanicznym pozwala wnioskować, że polaryzacja ta ulega tylko częściowej orientacji w tworzącej się fazie ferroelektrycznej. Oznaczono ją jako  $P_0$ . Powstające w przejściu fazowym dalekozasięgowe oddziaływanie prowadzi do wyróżnienia orientacji dipoli w obrębie domen ferroelektrycznych. Dalekozasięgowe oddziaływanie powoduje uporządkowanie dipoli i równocześnie wkład typu przemieszczenia, związany ze wzrostem pola elektrycznego tworzonego przez ustawiające się zgodnie w obrębie domeny dipole elektryczne. Prowadzi to do rejestracji skoku deformacji w obszarze przejścia fazowego. Wartość tego skoku służy do wyznaczenia polaryzacji, która została nazwana polaryzacją kooperatywną  $P_k$  [77]. Suma polaryzacji  $P_0$  i  $P_k$  stanowi polaryzację spontaniczną obserwowaną w fazie ferroelektrycznej. Przeprowadzając podobną analizę dla pozostałych składów, dochodzimy do wniosku, że wzrost koncentracji cyny prowadzi do istotnego zmniejszenia wartości  $P_k$ , co wiąże się ściśle z destruktywnym wpływem nieferroaktywnych podstawień  $Sn$  i prawdopodobnie z obniżeniem wartości  $P_0$ , która jest w stosunku do niej pierwotna. Z tego powodu przyjęto do dalszych rozważań, że wartość  $P_0$  próbki swobodnej jest proporcjonalna do wartości  $P_k$  wyznaczonej z deformacji  $s$ .

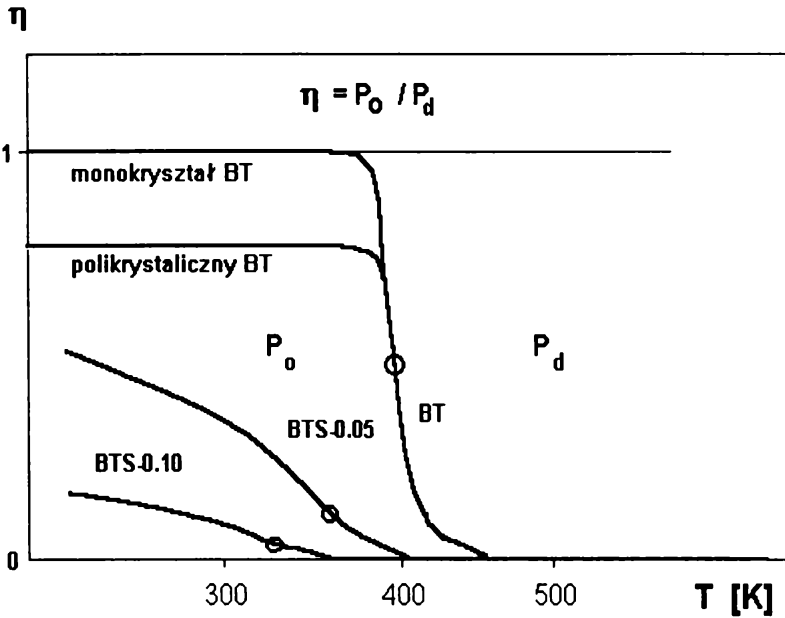
Z powyższych rozważań wynika, że pierwotnym czynnikiem opisującym zmiany w trakcie para-ferroelektrycznego przejścia fazowego jest polaryzacja dipolowa i stopień jej uporządkowania. Z tego względu zaproponowano, aby jako parametr przejścia fazowego przyjąć stopień uporządkowania polaryzacji dipolowej w fazie ferroelektrycznej.

$$\eta = P_0 / P_d \quad (15)$$

Rysunek 66 przedstawia wyznaczone na bazie pomiarów dylatometrycznych temperaturowe zmiany tego parametru dla monokryształu BT i polikrystalicznych próbek BT, BTS-0.05 i BTS-0.10. Wynika z nich, zgodnie z powyższą analizą, że największy stopień uporządkowania występuje w monokryształe BT, co odpowiada parametrowi  $\eta = 1$  (nieco mniej w przypadku polikrystalicznego BT). Wzrost koncentracji cyny

powoduje zmniejszenie wartości  $\eta$  w fazie ferroelektrycznej. Oczywiście dla fazy paraelektrycznej jego wartość wynosi 0.

Przedstawione wnioski dotyczą materiału bez zewnętrznych pól elektrycznych i naprężeń mechanicznych. Pola takie powodują indukowanie stanu uporządkowania, co prowadzi, przy metodach silnie ingerujących w materiał, do uzyskania zbliżonych wartości obserwowanej polaryzacji przy koncentracji cyny od 0 do 10 %. Wydaje się, że tak wprowadzony parametr może posłużyć do uproszczenia klasyfikacji przejść fazowych.



Rys. 66. Temperaturowe zmiany parametru przejścia fazowego  $\eta$  polikrystalicznego BTS-x i monokryształu BT

Fig. 66. Temperature changes of phase transition parameter  $\eta$  for polycrystalline BTS-x and for monocrystalline BT

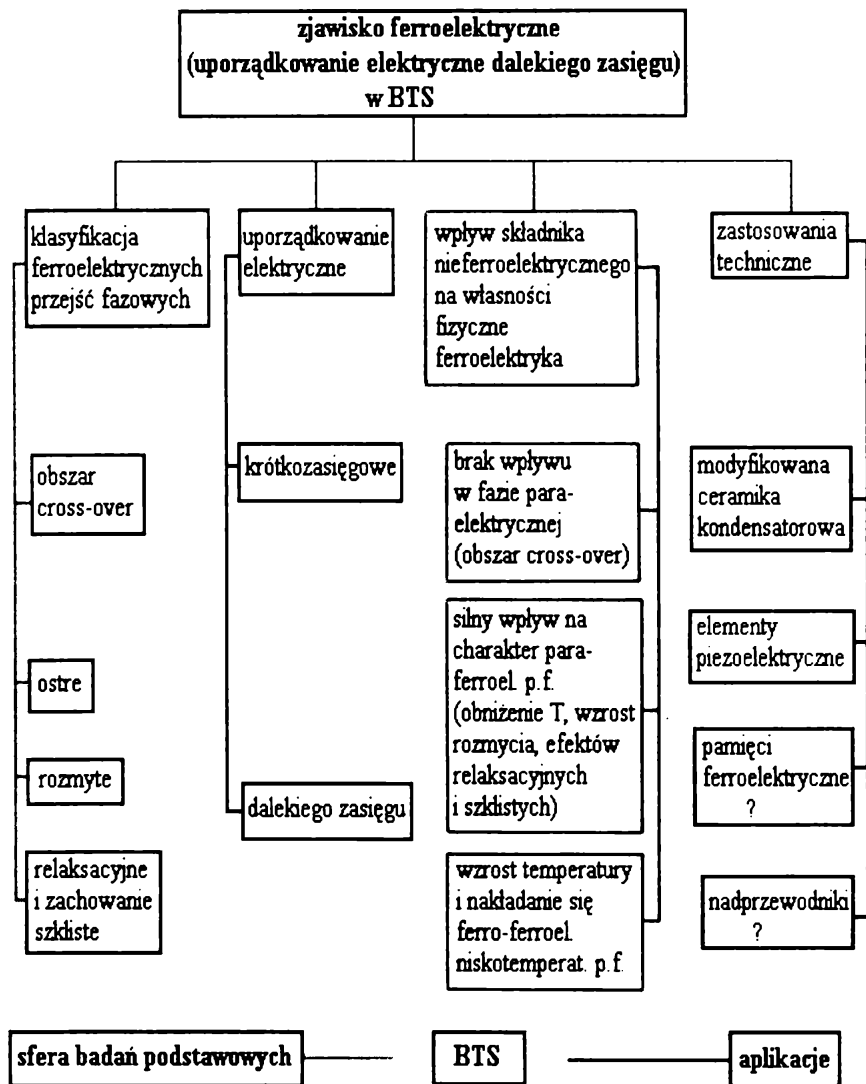
## 7. Podsumowanie

Rysunek 67 przedstawia schemat blokowy, według którego prowadzono badania związane z analizą powstawania i ewolucji oraz uporządkowania wzajemnego oddziaływania elektrycznego dipoli elektrycznych w polikrystalicznym BTS. Uporządkowanie to wraz z obniżaniem temperatury zmienia swój charakter od krótkozasięgowego w fazie paraelektrycznej do uporządkowania dalekiego zasięgu w fazie ferroelektrycznej.

Pierwsze z nich pojawia się w obszarze crossover powodując upodobnienie się materiału do szkła dipolowego (temperaturowa zależność rozszerzalności liniowej typowa dla materiałów szklistych). Obniżenie temperatury próbki prowadzi do przejścia fazowego. Przejście to w zależności od czystości materiału, dystrybucji składu w stosunku do założonego i zawartości nieferroaktywnych jonów ma charakter przejścia fazowego ostrego, rozmytego lub relaksacyjnego ewentualnie szklistego.

Kolejnym kierunkiem prezentowanych badań był wpływ nieferroaktywnego składnika na własności fizyczne i charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego. I tak dla roztworu stałego  $\text{BaTiO}_3\text{--BaSnO}_3$  stwierdzono brak takiego wpływu w fazie paraelektrycznej. Fakt ten ma związek z występowaniem w niej co najwyżej uporządkowania bliskiego zasięgu w obszarze crossover. Silny wpływ nieferroaktywnego składnika na własności fizyczne i charakter para-ferroelektrycznego przejścia fazowego ujawnił się dopiero w obszarze tego przejścia. Ma to związek z pojawieniem się dalekozasięgowego, wzajemnego oddziaływania elektrycznego w obrębie domen ferroelektrycznych przy przejściu do fazy niskotemperaturowej. Stwierdzono również, że wzrost koncentracji nieferroaktywnego składnika prowadzi do zlewania się wszystkich przejść fazowych w jedno para-ferroelektryczne R–C. Oznacza to stabilizację najmniej symetrycznej fazy ferroelektrycznej w badanym roztworze stałym BTS.





Rys. 67. Schemat blokowy badań i analizy uzyskanych w pracy wyników dla roztworu stałego  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

Przedstawiono też dziedziny proponowanych kierunków zastosowań technicznych badanego materiału.

## 8. Literatura

1. B. Hilczer, J. Małecki, *Elektrety i piezopolimery*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa (1992)
2. X. Liu, S. Cheng, C.A. Randall, P-05-MO-075, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
3. B.I. Lee, 0-16-MO-C07, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
4. F. Tcheliobou, K.S. Lee, S. Baik, P-18-MO-238, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
5. B. Yang, T.K. Song, S. Aggarwal, A.M.Dhote, R.Ramesii, P-18-MO-264, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
6. H. Ishiwaru, I-18-WE-C01, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
7. P.C. Joshi, X. Zhang, S.O. Ryu, S. Tirumala, S.B. Desu, P-18-MO-288 i I-18-WE-C03, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
8. A.I. Kingon, C. Basceri, S.K. Strieffer, TU-18-MO-B14, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
9. R. Ramesh, I-18-WE-C05, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
10. W. Wersing, R. Bruchhaus, I-18-TU-C05, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
11. T. Nagai, H.J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, K. Niihara, P-17-TU-201, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
12. M. Ichiki, J. Akedo, A. Schroth, R. Maeda, Y. Ishikawa, P-18-TU-222, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
13. A.N. Rybjantes, A.V. Turik, V.D. Kats, P.-19-TU-271, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
14. V.R. Palkar, S.C. Purandare, P.R. Apte, R. Pinto, M.S. Multani, O-18-TU-C06, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
15. R.E. Newnham, I-19-FR-B03, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
16. L.E. Cross, *Ferroelectrics* 151, 305 (1994)
17. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, *Shurn. Techn. Fiziki* 24, 1375 (1954)
18. V.A. Isupov, *Shurn. Techn. Fiziki* 26, 1912 (1956)

19. V.A. Isupov, FTT **5**, 187 (1963)
20. W. Kaenzig, Helv. Phys. Acta. **24**, 175 (1951)
21. R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Commun. Solid State Phys. **6**, 715 (1968)
22. R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, Acta Crystall. **A26**, 244 (1970)
23. F. Gervais, Ferroelectrics **53**, 91 (1984)
24. K. Itoh, L.Z. Zeng, E. Nakamura, N. Mishima, Ferroelectrics **63**, 29, (1985)
25. C. Kajtoch, *Badania własności elektrycznych i termicznych polikrystalicznego  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$* , Wyd. Nauk WSP, Kraków (1995)
26. G. Burns, F.H. Dacol, Ferroelectrics **104**, 25 (1990)
27. J. Harada, J.D. Axe, G. Shirane, Phys. Rev. **B4**, 155 (1971)
28. C. Kajtoch, doctor's thesis, MLU Halle-Wittenberg (1990)
29. G. Burns, F.H. Dacol, Solid State Commun. **42**, 9 (1982)
30. S.M. Wempel, Phys. Rev. **82**, 2679 (1970)
31. O. Kersten, G. Schmidt, V.A. Isupov, Ferroelektrizitaet'86 , 125 (1986)
32. Landolt, Boernstein, Neue Serie, Band 3, Vol. 3, 307 (1969)
33. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, DAN SSSR **96**, 53 (1954)
34. K. Toyoda, T. Kato, Y. Sakabe, Ferroelectrics **108**, 227 (1990)
35. N. Yasuda, H. Ohwa, S. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5099 (1996)
36. C. Gillot, J.P. Michenaud, Ferroelectrics **186**, 273 (1996)
37. M. Stachiotti, A. Dobry, R. Migoni, Ferroelectrics **153**, 195 (1994)
38. C. Kajtoch, H. Arndt, (abstract) IMF7, Saarbruecken, 564 (1989)
39. C. Kajtoch, Ann. Physik **2**, 335 (1993)
40. C. Kajtoch, H. Arndt, Ferroelektrizitaet'90, 42 (1990)
41. G. Borchhardt, A. Rost, Wiss. Z. Univ. Halle XXVI'77, H.2, 57 (1977)
42. D. Schultze, *Termiczna analiza różnicowa*, PWN, Warszawa (1974)
43. Z. Puff, K. Kufel, Ceramika **41**, 199 (1992)
44. C. Kajtoch, Ferroelectrics **192**, 335 (1997)
45. C. Kajtoch, B. Garbarz, K. Konieczny, W. Śmiga, Ferroelectrics **97P83** (1997)
46. C. Kajtoch, w przygotowaniu
47. S. Naka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1168 (1974)
48. Swanson, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. **539**, vol. 3 (1954)
49. K. Uchino, S. Nomura, Ferroelectrics Letters **44**, 55 (1982)
50. C. Alemany, J. Garcia-Gallo, B. Jimenez, E. Mauer, J. Mendiola, Ferroelectrics **54**, 137 (1984)
51. T. Hidaka, Ferroelectrics **153**, 109 (1994)
52. Y. Tominaga, M. Udagawa, S. Ushioda, T. Nakamura, H. Urabe, Phys. Rev. **B23**, 1664 (1981)
53. S. Kazaoui, J. Ravez, French Electronician Society, Internal report (1989)
54. M.D. Fontana, H. Idrissi, K. Wójcik, Europhys. Lett. **11**, 419 (1990)

55. K.A. Mueller, W. Berlinguer, J. Albers, Phys. Rev. **B32**, 5837 (1985)
56. K.A. Mueller, W. Berlinguer, J. Albers, Phys. Rev. **B34**, 6130 (1985)
57. K.A. Mueller, W. Berlinguer, W. Blazey, J. Albers, Solid State Commun. **61**, 21 (1985)
58. A. Hackmann, O. Kanert, H. Kolem, H. Schultz, K.A. Mueller, J. Albers, Proceedings of LATDIC conference, Parma (1988)
59. M. Maglione, R. Boehmer, A. Loidl, U.T. Hoechli, Phys. Rev. **B40**, 11441 (1989)
60. M. Maglione, B. Jannot, Phase Transitions **33**, 23 (1991)
61. O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaumi, M. Maglione, Phys.Rev. **b 49, No.12**, 7868 (1994)
62. K. Uchino, Ferroelectrics **151**, 321 (1994)
63. H.M. Yang, I-15-WE-B03, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
64. G.H. Jonker, Mat. Res. Bull. **2(4)**, 401 (1967)
65. W. Heywang, Sol. St. Electronics **3**, 51 (1961)
66. B.G. Brahmecha, K.P. Sinha, Jap.J.Appl.Phys. **10, 4**, 496 (1971)
67. C. Kajtoch, Technologia Elektronowa ELTE'97 t.1, 193 (1997)
68. G. Schmidt, Ferroelectrics **78**, 199 (1988)
69. C. Kajtoch, C. Kuś, M. Burzyńska, Ferroelectrics **140**, 293 (1993)
70. C. Kajtoch, Archiwum Nauki o Materiałach, przyjęte do druku (1997)
71. C. Kajtoch, Ferroelectrics **133**, 193 (1992)
72. H. Arndt, J. Schreiber, Ferroelektrizitaet'86, 111 (1986)
73. W.I. Fritzberg i in., Faz. Pierechody, Ryga (1974)
74. M.H. Frey, D.A. Payne, P.-03-MO-040, IX Int. Meet. on Ferroel., Seul (1997)
75. C. Kajtoch, J. Tech. Phys. **38, 3**, 557 (1997)
76. Jun, F. Chan-gao, L.Qi, F. Duan, J. Phys.C: Solid State Phys. **21**, 2255 (1988)
77. C. Kajtoch, Ferroelectrics **172**, 465 (1995)

## **Streszczenie**

Przedstawiona praca prezentuje wyniki badań dylatometrycznych, kalorymetrycznych, strukturalnych, dielektrycznych, elektromechanicznych stałego roztworu  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$ . Ukazuje wpływ nieferroaktywnych podstawień Sn w podsieci B na własności fizyczne i charakter ferroelektrycznych przejść fazowych w tym materiale. Istotnym osiągnięciem pracy jest również analiza procesu powstawania i ewolucji wzajemnego, dalekozasięgowego oddziaływania elektrycznego dipoli elektrycznych. Poznanie tych procesów ma związek z interpretacją i proponowaną klasyfikacją przejść fazowych materiałów ferroelektrycznych.

## **Zusammenfassung**

Es wurde die Ergebnisse der dilatometrischen, kalorimetrischen, strukturellen dielektrischen und elektromechanischen Untersuchungen von polikrystallischen Mischsystem  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  dargestellt. Es wurde der Einfluss der Sn-Konzentration auf der physikalischen Eigenschaften und auf dem Charakter der ferroelektrischen Phasenumwandlungen in diesem Material präsentiert. Ein grosser Erfolg dieser Arbeit besteht darin, dass sie eine Analyse der Entstehungsprozess und Evolution der Wechselwirkung der elektrischen Dipolen fuhrt. Es wurde der Zusammenhang dieser Prozesse mit der Interpretation und mit der vorgeschlaegte Klassifikation der Phasenumwandlungen der ferroelektrischen Materialien präsentiert.

## **Summary**

Results of dilatometric, calorimetric, structural, dielectric and electromechanical investigations for solid solution of  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  have been presented. The influence of Sn-concentration on physical properties and on the character of para-ferroelectric phase transition in this material has been investigated. The analyse of formation and evolution of dipole interaction have been discussed. The discussion with the interpretation and proposed classification of phase transitions of ferroelectric materials have been connected.

## Spis oznaczeń i skrótów używanych w pracy

- a – stała sieciowa,  
a, b – stałe w równaniu 5,  
A,  $\gamma$  – stała i wykładnik w równaniu opisującym RPF,  
BST –  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  
BT – tytanian baru ( $\text{BaTiO}_3$ ),  
BTS-x – roztwór stały tytanianu baru i cynianu baru (koncentracja cyny),  
C – stała Curie-Weissa,  
C, T, O, R – faza kubiczna, tetragonalna, rombowa, romboedryczna,  
 $\vec{D}$  – wektor indukcji elektrycznej,  
DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa,  
DTA – termiczna analiza różnicowa,  
 $\vec{E}$  – wektor natężenia pola elektrycznego,  
EPR – elektronowy rezonans (para)magnetyczny,  
FRAM – pamięć ferroelektryczna o dostępie swobodnym (ferroelectric random access memory),  
 $g(\tau)$  – rozkład czasu relaksacji,  
h – parametr charakteryzujący rozkład czasów relaksacji,  
I – natężenie prądu piroelektrycznego,  
 $I_p$  – natężenie prądu piroelektrycznego,  
 $k_B$  – stała Boltzmana,  
 $L_T$  – termiczna długość fali de Broglie'a,  
 $m^*$  – masa efektywna elektronu,  
MFSFET – tranzystor polowy (metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor),  
MLC – wielowarstwowy kondensator (Multilayer Capacitor),  
NMR – jądrowy rezonans (para)magnetyczny,  
p – naprężenie mechaniczne,  
 $\vec{P}$  – wektor polaryzacji,

PCN	– $\text{PbCd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,
PCT	– $\text{PbCd}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ,
PTC	– dodatni współczynnik temperaturowy (positive temperature coefficient),
$P_d$	– polaryzacja dipolowa,
$P_k$	– polaryzacja kooperatywna,
$P_0$	– zorientowana część polaryzacji dipolowej,
$P_n$	– niezorientowana część polaryzacji dipolowej,
$P_r$	– polaryzacja pozostała,
$\bar{P}_S$	– polaryzacja spontaniczna,
PZT	– $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,
$s_0$	– początkowa deformacja,
Q	– dobroć układu,
$Q_w$	– ciepło przemiany przypadające na jednostkę objętości,
r	– promień obszaru polarnego,
R	– rezystancja,
RPF	– rozmyte przejście fazowe,
s	– deformacja,
t	– czas,
$t_0$	– czas początkowy,
T	– Temperatura w skali Kelwina,
$T_C$	– temperatura Curie,
$T_D$	– temperatura zaniku polaryzacji dipolowej,
$T_f$	– Temperatura odpowiadająca punktowi przegięcia uskoku polaryzacji P,
$T_m$	– temperatura maksymalnej wartości $\epsilon$ ,
$T_m(\omega)$	– temperatura maksimum $\epsilon$ przy częstotliwości pola pomiarowego $\omega$ ,
$T_p$	– dolna granica liniowej zależności $\ln\sigma(1000/T)$ ,
$T_0$	– Temperatura Curie-Weissa,
$T_1$	– temperatura graniczna liniowej zależności $\epsilon^{-1}(T)$ ,
$\text{tg}\delta$	– tangens kąta stratności,
V	– objętość obszaru polarnego,
x	– podstawienie $x = T - T_m$ ,
y	– podstawienie $y = \epsilon^{-1} - \epsilon_m^{-1}$ (w badaniach termicznych $\epsilon$ ), lub $y = [(\epsilon_t - \epsilon_n) / (\epsilon_0 - \epsilon_n)]$ (w pomiarach czasowych $\epsilon$ ),
Z	– impedancja,
$\alpha$	– współczynnik termicznej rozszerzalności liniowej,
$\beta$	– kąt Bragga,
$\chi$	– podatność elektryczna,
$\epsilon_0$	– przenikalność elektryczna próżni,

- $\epsilon$  – względna przenikalność elektryczna,
- $\epsilon_0, \epsilon_t, \epsilon_\infty$  – początkowa, po czasie  $t$  i końcowa wartość  $\epsilon$  w pomiarach czasowych,
- $\epsilon_\infty$  – względna przenikalność elektryczna dla  $f > 10^9 \text{ Hz}$ ,
- $\eta$  – polaryzacyjny parametr przejścia fazowego,
- $\varphi$  – energia aktywacji,
- $\lambda$  – rozmiar obszaru polarnego ( $16 \text{ \AA}$ ),
- $\rho_T$  – całkowity opór właściwy,
- $\rho_p$  – opór właściwy związany z rozpraszaniem fononów,
- $\rho_{eD}$  – opór właściwy związany z dyfuzją dipoli, - przewodnictwo elektryczne,
- $\tau$  – czas relaksacji,
- $\frac{\Delta l}{l_0}$  – względna rozszerzalność liniowa,
- $\Delta T$  – rozmycie para-ferroelektrycznego przejścia fazowego,
- $\Theta$  – stała czasowa





**Wyższa Szkoła Pedagogiczna  
im. Komisji Edukacji Narodowej  
w Krakowie  
Prace Monograficzne nr 248**

**ISBN 83-87513-43-1  
ISSN 0239-6025**